

[無機・分析化学基礎]

(1) 以下のそれぞれの事象を化学式や化学反応式を用いて記述せよ。

- (a) 単体のイオウを加熱して融解すると黄色のさらさらした液体となる。さらに加熱すると $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上で急激に色に変化して褐色になり、粘性が増す。さらに加熱すると再びさらさらした状態になる。
- (b) 両性酸化物の五酸化バナジウムを水酸化ナトリウム水溶液に溶かすと無色である。これに塩酸を徐々に加えて pH を下げていくと、オレンジ色から赤色へと変化する。
- (c) 水和した金属塩化物の脱水は単純にはできず、例えば塩化マグネシウム・六水和物を加熱すると塩化水酸化マグネシウムになる。無水和物を得るには塩化チオニルによる化学的方法を用いる。

(2) 一フッ化窒素 NF はアルゴンマトリックス中、温度 4 K で FN_3 を光分解して得られる準安定な二原子分子である。この分子について以下の設問に答えよ。

- (d) N および F の $2s$, $2p$ 原子軌道との関係とそれらのエネルギーの高低を示しながら、 NF の分子軌道エネルギー準位図を図示せよ (書き方は図 1 の H_2 の場合を参照せよ)。

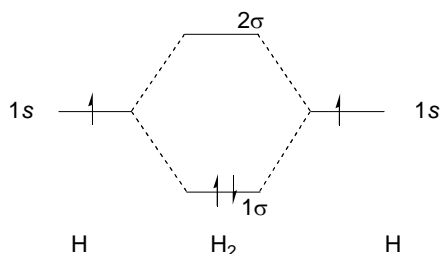


図 1. 水素分子の分子軌道エネルギー準位図。

- (e) N と F の間の結合次数はいくつか。理由を付けて答えよ。
 - (f) NF 分子の基底状態には不対電子は何個あるか、またそれは何重項状態かを答えよ。
- (3) フェロセン $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}]$ に関する以下の設問に答えよ。
- (g) フェロセンの立体構造が図 2 の (A) および (B) をとる場合に、分子が属する点群をそれぞれ答えよ。

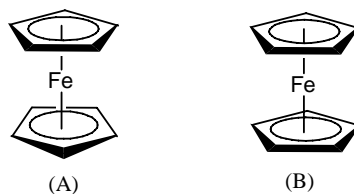


図2. フェロセンの二つの構造.

- (h) フェロセンと同形の分子であるコバルトセン $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}]$ は 18 電子則に従わない. コバルトセンにおいては、18 に対応する数はいくつかを、具体的に各ユニットの電子数を数えて説明せよ.
- (i) フェロセンは可逆的な酸化反応を起こし、その酸化電位はアセトニトリル溶液中、 $E^0 = 0.31 \text{ V vs. SCE}$ (飽和カロメル電極) である. 一方、テトラシアノエチレン (TCNE) は可逆的な還元反応を $E^0 = 0.21 \text{ V vs. SCE}$ で起こす. 黄色のフェロセンと無色の TCNE を熱い酢酸エチル溶液中モル比 1 : 1 で混合し、ゆっくり冷却すると緑色の結晶が得られる. この固体の可視-近赤外スペクトルには 1000 nm 付近にブロードな吸収があらわれる.
得られた緑色結晶がどのような化学構造かを考察せよ. また 1000 nm 付近の吸収がどのような遷移に基づくかを説明せよ.
- (4) 次の分析法の原理を 3 行程度で説明せよ.
- (j) キレート滴定
- (k) イオン交換クロマトグラフィー
- (l) 走査型トンネル顕微鏡 (STM)