

--

学籍番号: _____ 氏 名: _____

1

問1 3点	1	2	(3)		問2	(ア) 2点	2.5	(イ) 2点	3
問3	$3 \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO} + 2 \text{HNO}_3$ 3点								
問4 3点						問5 2点	N_2O		
						問6 (ウ) 3点			

--

問1 各2点	(a)	phosphinic acid									
	(b)	sodium hypochlorite									
	(c)	sodium thiosulfate									
問2 2点	(ア)	SCN^-	(イ) 2点	SO_4^{2-}	問4 各2点	(a)	sp^2	(b)	sp^3	(c)	sp^3
問3 3点	$\text{HClO}_4 < \text{HClO}_3 < \text{HClO}_2 < \text{HClO}$					(d)	sp^3d	(e)	sp^3		

3

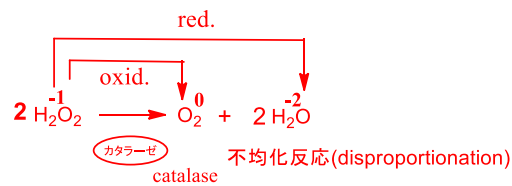
問1	A	$\cdot \text{O}_2^-$ 2点	B	H_2O_2 2点	C	$\cdot \text{OH}$ 2点
問2	D			問5	(E)	Fenton 反応 2点
問3	$2 \cdot \text{O}_2^- + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$ 3点					

右のマスには何も記入しないこと

その1	その2	その3	出	課

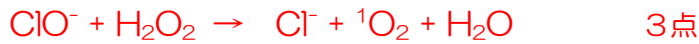
酵素名： カタラーゼ (1点)

反応基質中のある元素の酸化数の増加と減少が同時に起こることを不均化(disproportionation)という。言い換えれば、不均化反応を行う元素は、自分自身の酸化剤であり、還元剤である。



カタラーゼは、上記反応を触媒する。この反応は不均化反応であり、先に述べた定義で、この反応をみると、基質である過酸化水素中の酸素原子はその酸化数が-1である。生成物である酸素分子ならびに水中の酸素原子は、基質に由来する。酸素分子の酸素の酸化数はゼロ、水中の酸素原子の酸化数は-2であり、酸素原子の酸化・還元が同時に進行している不均化反応であるといえる。(反応式2点、説明2点)

問
6



4

問1 6 各6点

問2 4

5

二座以上の多座配位子は、一般に単座配位子よりも安定な錯体を生成する。

このキレート環形成による安定化をキレート効果という。

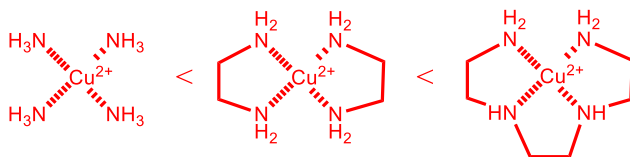
配位子の構造的要素として

- 1) キレート環の大きさ
- 2) キレート間の数
- 3) 配位子のもつ置換基の影響
- 4) ドナー原子の立体的配置
- 5) 共鳴効果

などを挙げるができる。

二座キレート配位子による錯体安定性は、配位子の種類に関係なく、一般に、三員環<四員環<五員環>六員環となり、これは、キレート環のひずみの程度に基づく。

キレート環の数としては、下の例のように、一般に、キレート環が多いほど安定な錯体をつくる。



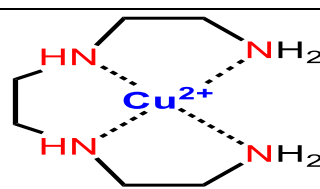
キレート環 0 2 3

キレート構造の安定性としては、その安定性は、二座<三座<四座<五座<六座配位子となり、配位数の多い配位子のほうが安定な錯体を形成する。

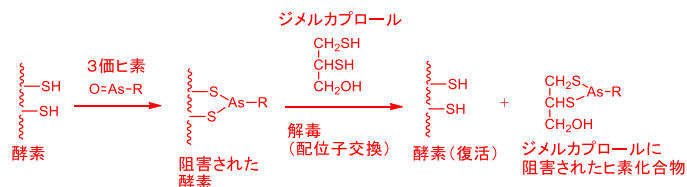
8点 項目1つで2点×4

6

問 1 各2 点	(ア)	N	(イ)	S	問 2 3点
	(ウ)	6	(エ)	吸収率	



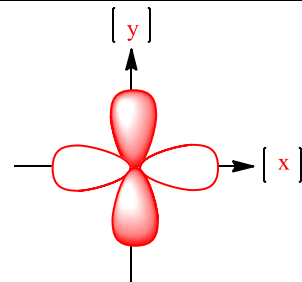
ジメルカプロールは二座の SH ドナーを有するキレート剤である。ジメルカプロールの解毒作用は分子中の 2 個の SH 基がヒ素と反応して安定な環状化合物を形成するためであって、システインのような SH 基を 1 個しか持たないモノチオールは、環状化合物を形成することができないので解毒剤とはならない。これは、すなわち配位子交換である。この機構により、酵素はもとの正常な状態に戻る。解毒機構の模式図を下に示す。(構造式 2 点, 説明 3 点)



7

問 1	<p>錯体の着色の理由は、多くは d-d 遷移で説明される。d¹ から d⁹ 錯体までは、d-d 遷移が可能であるが、Zn²⁺(d¹⁰), Cd²⁺(d¹⁰), Hg²⁺(d¹⁰) いずれも d¹⁰ 錯体で d-d 遷移がおこらないため、無色であると考えられる。</p> <p>(注)</p> <p>Cd [Kr]4d¹⁰5s², Hg [Xe]4f¹⁴5d¹⁰6s² 4点</p>				
--------	----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	--	--	--	--

問 2 各2 点	(ア)	4	(イ)	7	(ウ)	6	(キ) 3点
	(エ)	低スピン		(カ)	d _{x²-y²}		
	(オ)	高スピン					



問 3 4 点	<p>1) 鉄(Fe²⁺)に酸素が配位すると低スピン状態となり、有効イオン半径が小さくなるため、ポルフィリン錯体の安定性が増す</p> <p>2) さらに、キレート効果により、安定な錯体を形成する</p> <p>3) 酸素は、sp²混成をとっているため、配位する際、折れ曲がった形となる。これは、ちょうど、タンパクの立体障害を避ける形で配位できる</p> <p>4) 酸素が配位したのち、遠位ヒスチジンのイミダゾール環のNHの水素(ポイント)が、酸素と水素結合を形成する</p> <p>このあたりを、図を使うなりして列挙できればよい。</p> <p>何か2つ以上で4点</p>
------------------	------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

問1 3点	$\left[\begin{array}{c} \text{H}_2\text{O} \quad \text{NH}_3 \\ \diagdown \quad / \\ \text{Pt} \\ / \quad \diagdown \\ \text{H}_2\text{O} \quad \text{NH}_3 \end{array} \right]^{2+}$			
問2 5点	ルート	B	<p>説明：</p> <p>トランス効果は $\text{Cl}^- \rightarrow \text{NH}_3$ という事実を使って、下式でどの配位子が置換されやすいかを説明すればよい。</p> <p> $\left[\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Cl} \\ \diagdown \quad / \\ \text{Pt} \\ / \quad \diagdown \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array} \right]^{2-} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \left[\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{NH}_3 \\ \diagdown \quad / \\ \text{Pt} \\ / \quad \diagdown \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array} \right]^{-} \rightleftharpoons \left[\begin{array}{c} \text{H}_3\text{N} \quad \text{NH}_3 \\ \diagdown \quad / \\ \text{Pt} \\ / \quad \diagdown \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array} \right]$ </p> <p> $\left[\begin{array}{c} \text{H}_3\text{N} \quad \text{NH}_3 \\ \diagdown \quad / \\ \text{Pt} \\ / \quad \diagdown \\ \text{H}_3\text{N} \quad \text{NH}_3 \end{array} \right]^{2+} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \left[\begin{array}{c} \text{H}_3\text{N} \quad \text{Cl} \\ \diagdown \quad / \\ \text{Pt} \\ / \quad \diagdown \\ \text{H}_3\text{N} \quad \text{NH}_3 \end{array} \right]^{+} \rightleftharpoons \left[\begin{array}{c} \text{H}_3\text{N} \quad \text{Cl} \\ \diagdown \quad / \\ \text{Pt} \\ / \quad \diagdown \\ \text{Cl} \quad \text{NH}_3 \end{array} \right]$ </p>	
問3 各1点	名 称	金属	名 称	金属
	オーラノフィン	Au	ガドペンテト酸錯体	Gd
	ポラプレジック	Zn	酢酸亜鉛	Zn
	スクラルファート	Al	酸化亜鉛	Zn
	シアノコバラミン	Co	クエン酸第一鉄ナトリウム	Fe
	エブセレン	Se	硫酸亜鉛	Zn

など

炭酸リチウム、炭酸水素ナトリウムなどの解答もあった

自由記入欄（講義感想・コメントなど）・・・時間が余ったら書いて下さい。

.....

.....

.....

.....

.....

.....

小計：