

2017年 無機化学 期末試験 出題内容概説 2017.07.25 実施 K. Iwamoto

以下に 2017 年度無機化学期末試験において問う内容をまとめたので試験勉強の参考になれば幸いである。言うまでもないことであるが、勉強はしっかりした方がよい。試験では、これまでの試験のように反応式が問われたりしているが、講義時にも言及したように、なぜそのような事が起こるのかを考えて学習することで、その思考過程がかならず将来につながるはずである。この出題内容概説の内容をたどっていくことで、これまでの講義の内容を復習できる。講義中と同様、どうですか？の問いかけに答えていくようにしてほしい。教科書の演習問題の解答は、出版社のホームページに掲載されている。text p.207,208 を参照。

1 原子の基本的構造，原子の電子配置に関する問題（6点）

問1. 量子数，副核に関する問題（ここ最近の出題の仕方とは若干異なる形式であるが，主量子数(n)，方位量子数（副量子数）(l)について基本的なことがわかっていれば良い。（講義動画 問題演習1ができたのならば特に対策の必要なし）

問2. 原子の基底状態の電子配置の問題（構成原理の例外になる理由として，半閉殻・閉殻となることあげられる。電子配置を，貴ガスを内殻として書く書き方に注意。周期律表が問題に印刷されているので原子番号知らなくても大丈夫）

2 1族元素，ヨウ素に関する問題（6点）

問1. アルカリ金属に関する正誤問題（特にLiを主とする）

（触れている話題・事項）

*Liの反応の特異性 たとえば，リチウムは空気中の窒素と反応して何になる？

*Liが燃焼する際の主生成物は？

*Liの水素化物の性質は？

*ヒドリド還元剤として代表的な2つを紹介した（ホウ素とアルミニウムを含む）。これらの違い？

問2. ヨウ素に関する文章の記述の正誤問題

（触れている話題・事項）

*ヨウ素は，水にはあまり溶けないが，水中でヨウ素分子の一部は，次亜ヨウ素酸とヨウ化水素酸になる。 $I_2 + H_2O \rightleftharpoons HIO + HI$

*安定ヨウ素剤としてのヨウ化カリウム製剤→放射線障害予防

これは，放射性でないヨウ素をヨウ化カリウムの形で製剤化したものである。非放射性ヨウ素を予防的に内服すると，非放射性ヨウ素は甲状腺に蓄積し，甲状腺内は非放射性ヨウ素でみたされる。すると，以降のヨウ素の取り込みが阻害されることになることにより，放射性ヨウ素による内部被曝を予防することができる。効果は服用から1日程度は持続し，その後取り込まれた過剰なヨウ素はすみやかに尿中に排泄される。

*ポビドンヨード・・・ポビドン(polyvinylpyrrolidone)とヨウ素の複合体。殺菌・消毒薬

ヨードチンキ等従来使われていたヨウ素のアルコール溶液は人体への刺激が強すぎるため，粘膜などに対する刺激低減製剤として，ポビドン（暗赤褐色粉末）の水溶液（10%程度）が開発された。イソジンの名前で馴染み深い医薬品。

*ヨウ素をベンゼンに溶かした時と，ヘキサンや四塩化炭素に溶かしたときでは，溶液の色に違いが見られた。これは，溶媒とヨウ素との分子間力に違いが見られるからである。ベンゼンの場合には，電荷移動錯体というキーワードで，ベンゼンとヨウ素との相互作用を説明できた。

*試験には関係ないが，テキスト p.128 に，ヨウ素の生産額が，日本は世界一であるとの記述があるが，

これは間違いで、実際には、チリ硝石を原料にしているチリに次いで世界第二位である。(日本は、30%程度、日本とチリを合わせると全世界の95%) 少資源国日本において、貴重な資源であることは間違いない。国内においては、千葉県が一位で国内の約80%を生産。地下から汲み上げた水溶性天然ガス鉱床に付随するかん水から生産されている。なお、テキストにある「かん水」とは、真水に対して、海水濃度までの低濃度塩分を含む水のことを「かん水」という。

3 13族(ホウ素, アルミニウムに関する問題)(10点)

問1. ホウ素のハロゲン化物 BX_3 の Lewis 酸性度

Lewis 酸性度に違いが見られる原因として、ホウ素-ハロゲン間の π 結合性があげられる。一般的に、結合距離が長くなると、二重結合性をもちにくくなる。

問2. ホウ素化合物に関する正誤問題

(触れている話題・事項)

*ホウ酸が酸性を示す理由は? ホウ酸は一塩基酸であるが、水との反応で酸-塩基平衡となり、その結果、テキスト p. 114 の 5.13 式のようにオキソニウムイオン(ヒドロニウムイオン H_3O^+) が生じることで酸性を示す。0.1 mol/L 水溶液で pH が 5.1 程度の弱酸性。

*ホウ素の水素化物としてジボランはよく知られている。ジボランは、三中心二電子結合を有し、その構造はユニークである。構造の特徴を把握する。たとえば、B-H 間の結合長はどうなっているか。(具体的な数値は必要なし)

*また、ジボランは非常に反応性に富む化合物である。空気中の酸素とも速やかに反応するし、空気中の湿気ともすぐに反応するので、ジボランを試薬として用いて実験する際、梅雨時期は最悪である。水がジボランと反応した時、どのように反応は進行するのか説明したが、結果より、その考え方が大切である(もしかしたら、試験においては結果が大切かもしれないが...)

*上記のジボランの性質に関しては、テキスト p. 113 にも記述があるが、単量体であるボランに関する記述のところも、もう一度目を通すと良い。なぜ、ボランのホウ素には、エーテルやスルフィドが配位できるのか \rightarrow O や S がローンペアを持つからで、配位の結果、ホウ素はオクテットを満たすことになる。

問3. ニューキノロン系抗菌剤とアルミニウム含有製剤の併用に関する問題

(初めての出題)ただ、すでに講義で二度ほど取り上げている。アルミニウムとキレートを形成する結果、キレート剤が吸収されなくなるのか、本来吸収されてはいけないアルミニウムが吸収されてしまうのか、どちらかが問題となる。ニューキノロンとアルミニウムのキレートの場合、ニューキノロンが吸収されなくなってしまう。キレート環形成でできやすい環は5員環あるいは6員環であり、カルボキシル基はそのままでは、配位に関与できず、カルボキシル陰イオンの形で配位する。今後においても、構造をしっかりと見極めるセンスが大事である。

問4. 水酸化アルミニウムゲルの制酸作用

水酸化アルミニウムゲルが胃内で、胃酸を中和する際の反応式は? \rightarrow プリント p. 18 下の反応式

*この三段階の反応は、いずれも平衡反応であることに注意。多くの人が、これで失点する。また、途中の錯体の電荷にも注意。これも多くの人が忘れて失点する。ついながら、 $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ の酸としての pK_a は 4.85 (18°C) である。よって、この pH 領域で緩衝効果が最も大きい事になる。

4 窒素酸化物に関する問題

問1, 2. 一酸化窒素の分子軌道エネルギー準位図。第二回レポート課題1が理解できていれば大丈夫。(ちなみに、第二回レポート課題1は北海道大学大学院の入試問題を改変したもの。)

結合性・反結合性・ σ ・ π 軌道をしっかりと見極める。BO（結合次数）の計算は、結合性の軌道に入っている電子数から反結合性の軌道に入っている電子数を引いて、2で割る。

問3. 一酸化窒素の性質に関する正誤問題

過去問で何回も出題しているので、過去問見られたし。

(参) 過去の試験(2008年以降)で設問した、一酸化窒素に関する記述の正誤問題を以下に列挙する。

1. 一酸化窒素は反磁性化合物であり、ニトロソニウムイオン(ニトロシルカチオン, NO^+)は常磁性化合物である。
2. 一酸化窒素中の窒素の酸化数は+IIであり、常温で気体である。
3. 一酸化窒素の結合次数(BO)は $\text{BO} = 2.5$ であり、ニトロソニウムイオン(ニトロシルカチオン, NO^+)の結合次数(BO)は $\text{BO} = 2$ である。
4. 一酸化窒素には麻酔性が有り、医療現場で使われている。
5. 一酸化窒素は遷移金属と錯体を形成する。
6. 一酸化窒素は酸素 O_2 と反応して容易に NO_2 になる。
7. 生体内では、NO合成酵素(nitric oxide synthase)の触媒作用により1モルのL-アルギニンに1モルの O_2 が反応して、1モルの一酸化窒素(NO)と1モルのL-シトルリンが生成する。
8. 一酸化窒素(NO)はニトロソニウムイオン(ニトロシルカチオン, NO^+)より不安定な化学種である。
9. 一酸化窒素(NO)は1個の対電子を有し、常磁性化合物である。
10. 一酸化窒素(NO)は常温では赤褐色の気体である。
11. ニトログリセリンは、生体内で一酸化窒素を与える医薬品であるが、その構造は、グリセリンのトリ亜硝酸エステルである。
12. 一酸化窒素に一電子付加した形の NO は O_2 (酸素分子) や ClO^- (次亜塩素酸イオン) と等電子化合物の関係にある。(なお等電子化合物というのは、構成原子の数が同じで、かつ価電子の数も等しい化合物同士の間をいう。物性値などがよく似ている。テキストにも時々、等電子構造という記述が見られる)
13. 一酸化窒素(NO)の結合次数BOは $\text{BO} = 2$ であり、常磁性化合物である。 など

問4. ジアゾ化(反応機構)、ニトロ化、ニトロソ化

亜硝酸ナトリウムは、不安定な亜硝酸を塩の形で扱いやすくしたものである。亜硝酸ナトリウムは、塩酸により亜硝酸となり、さらに脱水反応が進行すれば、ニトロソニウムイオン(NO^+)を与える。このニトロソニウムイオンが、例えば芳香族第一級アミンであるアニリンと反応すれば、N-ニトロソ化を経由して、ジアゾニウム塩を与える。また、ニトロソニウムイオンが第二級アミンと反応すれば、N-ニトロソ化合物が生成し、これは発がん作用を有する。

濃硝酸と濃硫酸の混酸から、さらに強力なニトロ化剤となる化学種が生成して、ベンゼンなどの安定な化合物を簡単にニトロ化する。この化学種は、ニトロニウムイオン(NO_2^+)である。より強力なニトロ化剤という表現は、濃硝酸そのものがニトロ化剤であるからである。ニトロイルイオンの生成において、硝酸は塩基として作用することになる。

上記の文章を読んで、反応式が書ければ、当座はOK。 →テキスト p.118-120

5 硫黄, リン, ハロゲンのオキシ酸に関連する問題

問1. 塩素のオキシ酸の酸化力

塩素のオキシ酸の酸化力の順番は、酸性度の順番の逆である。塩素のオキシ酸の酸化力の強弱を議論するのは、実は結構ムズカシイ。とりあえず、過塩素酸が、酸素いっぱいいるから酸化力強いなんて言わなければOK。

問2. Sodium thiosulfateによるシアン化物イオンの解毒剤・解毒機構 $\text{CN}^- \rightarrow \text{SCN}^-$

解毒機構の一つとして、毒性のあるものを無毒化あるいは毒性の低い形にして体外に排出する、というものがある。これは、その一例。Sodium thiosulfateは、ロダナーゼの作用のアシストを受けて、

シアン化物イオンをチオシアン酸イオンへと変換し、解毒する。自分自身は、構造中の S 原子をシアン化物イオンに渡して、亜硫酸イオンになり、亜硫酸イオンは、速やかにされて硫酸イオンとなって尿中に排泄される。→漫画読む人だったら、ぜひ、「名探偵コナン」File75 金融会社社長殺人事件を読んでみてほしい。（単行本では第15巻だったとおもう）この解毒の原理を殺人事件のトリックに使っている。なかなか興味深い。ロダナーゼも出てくる（ちなみにTV版では、ロダナーゼという用語は使用されていないので、大衆向けか？）

問3. オキソ酸およびその塩で、還元性を示す化合物を選択する問題。

この設問において出てくる化合物は、英名で記載しているものもあるので、英名から化学式に変換できないといけないものもある。

sulfuric acid, sulfurous acid, thiosulfuric acid, sodium sulfate, sodium sulfite, sodium thiosulfate, orthophosphoric acid, phosphonic acid, phosphinic acid, nitric acid, nitrous acid, chloric acid, hypochlorous acid, metaperiodic acid など

その代わり、化学式から英名を答えさせる設問は、本テスト中はない。また、錯体に関しても、その英名を問うことはない。

*ちなみに、上記の化合物例を化学式に置き換えると、

sulfuric acid (H_2SO_4), sulfurous acid (H_2SO_3), sodium sulfate (Na_2SO_4), sodium sulfite (Na_2SO_3), thiosulfuric acid ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$), sodium thiosulfate ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), orthophosphoric acid (H_3PO_4), phosphonic acid (H_2PHO_3), phosphinic acid (HPH_2O_2), nitric acid (HNO_3), nitrous acid (HNO_2), chloric acid (HClO_3), hypochlorous acid (HClO), metaperiodic acid (HIO_4)

還元性を有するのは、

sulfurous acid (H_2SO_3), sodium sulfite (Na_2SO_3), thiosulfuric acid ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$), sodium thiosulfate ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), phosphonic acid (H_2PHO_3), phosphinic acid (HPH_2O_2), nitrous acid (HNO_2)

6 活性酸素に関する設問（10点）

問1. 酸素分子は1電子還元されやすく、スーパーオキシドアニオンラジカルが生成する。また、酸素分子を2電子還元するとペルオキシアニオンになり、そのプロトン化体が過酸化水素である。さらに、過酸化水素はFenton反応により、ヒドロキシルラジカルとなる。これら化学種を復習。

問2. 不均化反応とは？スーパーオキシドアニオンラジカルがプロトン存在下、SODのアシストで分解する反応は不均化反応である。反応式が書けるかどうか。

問3. スーパーオキシドアニオンラジカルはラジカルの性質を持ち、一酸化窒素と素早く反応する。この時に生成する化学種は、チロシンのフェノール部位や、グアニンの8位をニトロ化する。この化学種の構造あるいは名称は？

問4. 活性酸素種に関する正誤問題

（触れている話題・事項）

*活性酸素の酸素—酸素間距離に関して→BOを計算すれば原子間距離の長短は判断できる。→テキスト p.183 表 7.1, 図 7.9

*過酸化水素の3%水溶液はオキシドール。過酸化水素の保存方法は？どのように分解する？

*スーパーオキシドアニオンラジカルと過酸化水素の性質に関する設問

二つの化合物の性質の中で、酸化性・還元性というポイントで二者を比較すると、酸化性を有するのはどれ？還元性を有するのはどれ？テキスト該当箇所をよく読む。

→テキスト p.183 7.2.1 にスーパーオキシドアニオンラジカルに関する記述がある。7.2.2 に過酸化

水素の記述がある.

*スーパーオキシドアニオンラジカルに磁性はある? →分子軌道エネルギー準位図を書いて不対電子が存在するかどうかをみればよい.

7 錯体に関連する設問. (14点)

問1. 錯体の異性体, 極性 (説明問題)

[Cu(gly)₂]の構造式を問う. 異性体間で極性の違いがあるか? (極性の違いに関しては初めての出題, 講義動画 問題演習 13)

glyの構造式は書けないと困ります.

問2. 結晶場理論, d軌道の形状・位相 (図示問題)

結晶場理論による, 正八面体型錯体形成時のd軌道の分裂様式を問う. d軌道を図示する時, 位相も含めて書けるように.

問3. 高スピン・低スピン

八面体型錯体においては, 結晶場理論によると, 高スピン・低スピンの両方の電子配置を取れるものと取れないものがあつた. それは, d電子の数による, 高スピン・低スピンの定義をしっかりとしておくこと.

問4. d-d遷移 (説明問題)

テキスト p.154 章末問題 14番

8 錯体の安定性に関する問題 (8点)

(初めての出題)

錯安定度定数・キレート効果, 安定度定数の計算

逐次安定度定数と, 全安定度定数の関係は? →講義動画 23 の計算

9 シスプラチンと配位子交換反応に関する問題 (13点)

問1. (穴埋め問題) シスプラチンに関する問題(Pt)

シスプラチンは, 腫瘍細胞内に入り込んだのち, 2度のアクア化により活性体となり, その活性体がさらにGやAのN7位窒素と配位し交換反応を起こすことにより, 1,2-架橋を形成して, 細胞の増殖阻害活性を示す. 活性中間種の構造は? 細胞内でアクア化が起きる理由は? アクア化の反応機構は, 会合機構または解離機構? 核酸塩基と配位し交換するときの核酸塩基のドナー原子は?

(テキスト 187 図 7. 15 では, モノアクア体となったのち, アクアが核酸塩基と配位子交換し, 次の一つクロリドがアクア化されて, さらに核酸塩基によって配位子交換されると書いてあるが, どれが正しいかは不明. 結局, 二度のアクア化を経ること, 最終的に, 2つのクロリドが, 核酸塩基に配位子交換されることには間違いはない)

問2. トランス効果を考慮した合成ルートの決定 (説明問題)

久しぶりの出題. トランス効果の大きさは, 与えられているので, 覚える必要はない. 相手にわかるように説明を書くには, 少し考えておいたほうが良い. よく図だけを書いて, 図の通り, という人がいるがこれでは説明にならない. レポートでそういう人が多かった.

10 キレート医薬品, 金属含有医薬品, 生体内金属錯体に関する問題 (13点)

問1. キレート医薬品に関する問題 (昨年の10番とほとんど同じ)

有毒金属による中毒や, 無機金属医薬品の多量摂取による中毒などに対して, それら金属イオンの低毒性化あるいは体外排泄を促進させる薬剤 (キレート療法剤) 投与が有効な治療法となる. 例えば, 体内に銅が蓄積することにより, 脳・肝臓・腎臓・眼などが冒される遺伝性疾患であるウィルソン病の治療薬としては, 薬剤として, トリエンチンやD-ペニシラミンが治療薬となる. また, 酢酸亜鉛もこの疾病の治療薬とな

る。では、トリエンチンは銅イオンとどのようなキレートを形成するのか？

→ $\text{Cu}^{2+} : \text{trien} = 1 : 1$ (5員環のキレート環が3つできるので、キレート効果よりかなり安定なキレートであると予想される)

D-ペニシラミンは最大3座配位子として機能するが、金属が小さい場合には、2座配位子として機能する。金属イオンの大きさによる配位の形式に違いがあることを理解しているか？

*なお、キレート医薬品の構造式を書かせる問題はない。ただし、逆に、構造式を見て、その機能を理解できる必要はある。

問2. ヒ素の解毒薬としてのジメルカプロール

ジメルカプロール(BAL)は、ヒ素の解毒剤として有用である。ドナー原子は？

※このテストには関係ないが、薬剤師国家試験受ける人は、ジメルカプロール(BAL)は、As, Hg, Pbの解毒には有効であるが、Fe, Cd, Seの中毒には、中毒症状を悪化させることがあるので用いない、ことを暗記することになるはず(たぶん衛生?) ネット上には、暗記語呂合わせがいくつかある。

問3. 金属含有医薬品、生体内物質に含まれる金属(ほぼいつものやつ)

金属を含む医薬品は、最近増加し注目されてきている。講義に登場した金属含有医薬品のいくつかを挙げ、その医薬品中に含まれる金属種を問う。(知っているか知らないかだろう)

→トリセノックス、ポラプレジック、オーラノフィン、シアノコバラミン、スクラルファート、シスプラチン、アルジオキサ、炭酸リチウム、フマル酸鉄など、過去問見て、さっと覚えておく。

問4. オキシヘモグロビンとデオキシヘモグロビン、有効イオン半径(説明問題)

オキシヘモグロビンとデオキシヘモグロビンにおいて、どちらが低スピンド、どちらが高スピンドか？

また、高スピンドと低スピンドでは、どちらの有効イオン半径が小さいか。→低スピンドのほうが、軌道間の反発が少なくなり、よりコンパクトになる。ヘモグロビンは、そのあたりをうまく使って、酸素を運搬している。

まあ、この6ページをやれば(見直しできれば、の話ではあるが)、あるいは、講義動画の問題演習をやったのであれば大丈夫(?)でしょう。あとは、何点ほしいかで、やる分量を決めたら宜しいでしょう。

問題はA3で3面と半分です。解答用紙は、A4で4枚です。量が多いように見えますが、説明問題を少なくして、多くを選択問題にしたので45分あれば十分かと思われま。説明問題は、要領よく説明しないと伝わりません。限られたスペースで、以下にわかりやすく説明するか、なので、事前にまとめておかれると宜しいでしょう。

4問3 答え

1. × 2. ○ 3. × 4. × 5. ○ 6. ○ 7. ○ 8. ○ 9. ○ 10. × 11. ×
12. × NOはO₂(酸素分子)とは等電子構造の関係 13. ×