

## 2018年 無機化学 期末試験 出題内容概説(1) 2018.07.25実施 K. Iwamoto

以下に 2018 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。これまで試験では、一定期間のインプットをどれだけアウトプットできるかが重要であったが、試験を題材に、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だけが重要である、ということではないが、触れられている事項で理解不十分だと思われるところは、ぜひ見直して欲しい。本年度は、試験難易度が下がっている割に平均点が下がり、不合格者も増える予感がする。

### 1 原子の基本的構造, 原子の電子配置に関する問題

- 問 1. 量子数, 副核に関する問題 (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。昨年問 1 も同じ問いだった。
- 問 2. 混成軌道に関する問題 化合物中の特定元素の混成軌道を答える問題。ここは得点源。塩化チオニルや  $\text{SO}_2$  中の硫黄原子の混成軌道の考え方がよくわからなければ、ホームページの Q&Aなどを参考にすること。
- 問 3. ルイス酸・塩基に関する問題 次の 1 から 6 の化合物のうちルイス塩基として機能できる化合物はどれか。すべて選び、番号で答えよ。という問題で、すべてが選ばれていないと不正解 (完全解) なので注意。追認定試験では、ルイス酸として機能するものを問うた。ホームページの Q&A でも関連したことが書いてある。
- 問 4. 等電子化合物を答える問題。等電子化合物の関係にある化学種は、1. 構成原子数が等しく、2. 価電子数が等しいもの、である。ただし、価電子数を計算するときの注意事項は、ホームページの Q&A に書いてあるので、 $\text{HSO}_3^-$  の価電子数が 26 個、とすぐ出ないように、一度確認しておくこと。問題は、追認定試験問 4 と同じ問題形式。
- 問 5. 結合に関する問題。軌道同士の重なりにより結合ができる。結合には、結合性軌道、反結合性軌道、非結合性軌道がある。軌道の副殻には、 $s$  軌道、 $p$  軌道、 $d$  軌道などがあり、それぞれ位相を有している。どのような重なり方をすると、どのような結合になるのか、今一度、自分で、軌道の図を描いてみるとよい。(  $\sigma$  結合、 $\pi$  結合とかという区別ではない) 追認定試験の問 5 では、非結合性軌道となるような軌道の重なりを問題とした。結合性ならびに反結合性軌道も同様に書けるように。

### 2 典型元素に関する問題

#### 問 1. アルカリ金属, 特に Li に関する問題

窒化リチウムの結晶格子に関する問題を解いて、理解できていれば問題なし。ただし、問題文は日本語とした。

1. リチウムは、原子半径が小さいゆえに、アルカリ金属の中での、他とは違う反応性を示す金属であった。例えば、空気中の窒素と反応する。また、アルカリ金属の、酸素との燃焼反応の結果生じる主たる酸化物は、その金属の大きさに関係があったことを思い出す。具体的には、リチウムの燃焼では  $\text{Li}_2\text{O}$  が、カリウムの燃焼では、 $\text{KO}_2$  が生成した。

2. 一方、アルカリ金属共通の性質もあり、例えば、液体アンモニア中にアルカリ金属は溶解し、その溶液は、濃い青色となる。この青色の本体は、アンモニアに溶媒和された電子である。よって、この溶液は強い還元性を示す。 など

問 2. 消化管に作用する無機医薬品のうち、制酸剤として用いられる化合物で、二次的に下剤として作用する化合物の機構は? 機構を説明できるようにする。

問3. 第13族元素の化合物に関する文章の正誤判定 4つ(完全解)

(触れている話題・事項)

1. 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). 第13族元素の水素化合物はルイス酸としてヒドリドを受け取ることで, 四面体構造をもつ  $\text{BH}_4^-$  や  $\text{AlH}_4^-$  となる. これらの塩である  $\text{NaBH}_4$  や  $\text{LiAlH}_4$  は還元剤として用いることができるが, その還元力には違いがある.
2. ジボランは, 特殊な構造と, 特殊な結合をしている. その結合は, 3中心2電子結合であった.
3. レポート課題で, 正答率の低かった問題. ホウ素のハロゲン化物の中で, 最もルイス酸性度の低いのは  $\text{BF}_3$  であった. この  $\text{BF}_3$  はフッ化物イオンと酸塩基反応を起こす. ルイス酸性度は弱い, ルイス酸であることに間違いはなく, たとえば, HSAB 則でこの反応を見れば,  $\text{BF}_3$  はハードな酸, フッ化物イオンはハードな塩基で, ハード同士の反応なので, 相性はよい, とみることもできる.
4. テキスト p. 113 の下から8行目からの記述「また,  $\text{BH}_3$  のホウ素には・・・配位することができ・・・」ルイス酸である  $\text{BH}_3$  には, ローンペアを有するルイス塩基が反応し, 付加体を形成する.

問4. 水酸化アルミニウムの胃内中和反応.

\*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. ついでながら,  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  の酸としての  $\text{pK}_a$  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.

問5. 第3章 章末問題 2番を基とした問題. (ホームページの Q&A に書いてある)

問6. 一酸化窒素に関する正誤問題(毎年出題)

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,  $\text{NO}^+$ )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,  $\text{NO}^+$ )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  $\text{O}_2$  と反応して容易に  $\text{NO}_2$  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  $\text{O}_2$  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,  $\text{NO}^+$ )より不安定な化学種である.
9. 一酸化窒素(NO)は 1個の不対電子を有し, 常磁性化合物である.
10. ニトログリセリンは, 構造的には, グリセリンのトリ硝酸エステルであるが, 生体内で一酸化窒素(NO)を与え, 発生した一酸化窒素(NO)は血管拡張作用を有する.
11. 一酸化窒素(NO)は常温では赤褐色の気体である.
12. 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.
13. 一酸化窒素に一電子付加した形の  $\text{NO}^\bullet$  は  $\text{O}_2$  (酸素分子) や  $\text{ClO}^\bullet$  (次亜塩素酸イオン) と等電子化合物の関係にある.
14. 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.

15. ニトログリセリンは、生体内で、血管拡張作用を有する一酸化窒素(NO)を与える医薬品である。

16. 一酸化窒素(NO)は、生体内で NO 合成酵素(nitric oxide synthase, 通称 NOS)によって、L-アルギニンより合成される。など

(答)1. × 2. ○ 3. × 4. × 5. ○ 6. ○ 7. ○ 8. ○ 9. ○ 10. ○ 11. × 12. × 13. × NO<sup>-</sup>は O<sub>2</sub> (酸素分子) とは等電子構造の関係  
14. × 15. ○ 16. ○

問 7. 低温条件下で sodium nitrite と HCl から生じるカチオン化学種は？これとアミンとの反応は？  
また、アミンと dinitrogen trioxide との反応は？

問 8. 第 3 章 章末問題 9 番.

### 3 典型元素に関する問題 (その 2)

問 1. オキソ酸およびその塩の還元性

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.

sulfuric acid (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), sulfurous acid (H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>), sodium hydrogensulfite (NaHSO<sub>3</sub>), sodium sulfate (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), sodium sulfite (Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>), thiosulfuric acid (H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), sodium thiosulfate (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), orthophosphoric acid (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), phosphonic acid (H<sub>2</sub>PHO<sub>3</sub>), phosphinic acid (HPH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), nitric acid (HNO<sub>3</sub>), nitrous acid (HNO<sub>2</sub>), perchloric acid (HClO<sub>4</sub>), chloric acid (HClO<sub>3</sub>), hypochlorous acid (HClO), hypiodous acid (HIO), metaperiodic acid (HIO<sub>4</sub>), sodium hypochlorite (NaClO), tripotassium phosphate (K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)

上記化合物中、還元性を有するのは、

sulfurous acid (H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>), sodium hydrogensulfite (NaHSO<sub>3</sub>), sodium sulfite (Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>), thiosulfuric acid (H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), sodium thiosulfate (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), phosphonic acid (H<sub>2</sub>PHO<sub>3</sub>), phosphinic acid (HPH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), nitrous acid (HNO<sub>2</sub>)

(出題は、化学式)

問 2. 活性酸素種に関する正誤問題 (完全解)

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。これら化学種を活性酸素種という。

(触れている話題・事項)

- スーパーオキシドアニオンラジカルの性質に関して テキスト p. 183 7.2.1 4 行目から 「スーパーオキシドは酸化剤としてだけでなく、求核剤や還元剤としての性質ももち併せている。」この意味は講義で説明した。分子軌道エネルギー準位図で、スーパーオキシドの MO ダイアグラムから明白である。
- スーパーオキシドアニオンラジカルは、一酸化窒素とすばやく反応して活性窒素種であるペルオキシナイトライトを生成する。テキスト p. 186 ラジカル種同士の反応なので、速い。ペルオキシナイトライトの構造もしっかり押さえておく。
- 過酸化水素を分解する酵素は 2 種あった。カタラーゼとペルオキシダーゼ。カタラーゼは、不均化反応により、過酸化水素を、酸素と水に分解する。一方、ペルオキシダーゼは、過酸化水素を水に分解する。
- ヒドロキシルラジカルは、活性酸素種の中では最も反応性の高いラジカルである。ヒドロキシルラジカルは、フェントン反応によって、過酸化水素と 2 価の鉄イオンとの反応により容易に生成する。機構は講義で説明した通り。テキスト p. 184 式(7.3)

### 問3. 無機医薬品に関する正誤問題 (完全解)

無機医薬品として紹介した中から5つの文章の正誤を問う。ヒ素, 硫黄, ヨウ素, リチウム (触れている話題・事項)

- ヒ素の毒性は高いが, 医療分野では, 再発または難治性の急性前骨髄球性白血病治療薬として三酸化二ヒ素( $\text{As}_2\text{O}_3$ )が承認されている (トリセノックス)。
- イオウを含む軟膏は, にきび, 慢性湿疹などの治療薬として用いられている。イオウ元素自身にはほとんど殺菌作用はないが, 皮膚上で, 硫黄は, 硫化水素やペンタチオン酸  $\text{H}_2\text{S}_5\text{O}_4$  等に徐々に変換され, 抗菌作用が発現される。また硫黄を皮膚に外用すると皮膚角化に関係があるといわれているSH基をS-Sに変えて角化した皮膚を軟化させる。
- 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。

\*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がない。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。

- $\text{Li}^+$ は抗躁作用を有するが, 治療域と中毒域が近いため, 血中濃度の上昇による副作用を抑えるために, 難溶性の炭酸リチウムが日本薬局方に収載されている。

- Sodium thiosulfate  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  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毒性の低い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4. デンプン溶液に冷時ヨウ素を作用させたとき青紫色を呈する反応は, ヨウ素デンプン反応として知られている。また, ヨウ素をベンゼンに溶解させたときには溶液が赤く着色する。これらの発色の理由を説明せよ。(問題文そのまま) 解答欄は,  $18.3 \times 8.7\text{cm}$  のマスと, A4 1枚なので, たっぷりある。採点基準は, ホームページのQ&Aに準拠。

問5. 塩素のオキソ酸 第5章 章末問題9 (c) & 塩素原子の酸化数

以上の内容に関して, もう一度復習していただきたい。講義動画の演習問題や, ホームページのQ&Aなどあまり見向きもされていないようだが, 参考になると思う。

また, 公開した, 2018年度追認定試験(再)と, この概説を見比べてみていけば, ほぼほぼ内容はシンクロしているので, 参考にしてほしい。以上, 典型元素まで