

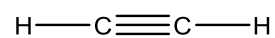
無機化学 期末試験 (2018)

試験時間：90分

100点満点 (得点を0.8倍し、レポートとあわせて100点満点で、60点以上で合格)

注 意 事 項

- 問題用紙 (A3サイズ) は2枚 (2枚目とも両面)、解答用紙は (A4サイズ) 5枚 (いずれも片面) です。解答用紙1枚目には学籍番号、氏名を、それ以外のすべての解答用紙の右上に学籍番号を記入して下さい。説明問題で解答欄が不足する場合は、その解答用紙の裏に記述して下さい。[3] 問4は解答欄が狭いと思われるので、裏面へ続きを書いてください。
- 完全解、あるいは、すべて記せ、という形式の問題は、すべて正しく答えられて正解とします。
- 解答用紙のみ提出してください。(ホチキスは外さないでください)。
- 試験結果は、ユニバーサルパスポートの掲示板に合格者の学籍番号を掲示します。
- 再試験は行いません。不合格者で無断欠席のないものは、個別に岩本まで問い合わせをしてください。(結果掲示日から7日間)
- 試験結果をメールでお知らせします (結果掲示日から7日間)。問い合わせる場合には、以下のメールアドレスに問い合わせして下さい。(必ず学籍番号、氏名を明記して下さい) iwamotok@u-shizuoka-ken.ac.jp
- 原子間結合は、結合価標を用いよ。という指示がある場合には例えばアセチレンであれば次のように記して下さい。

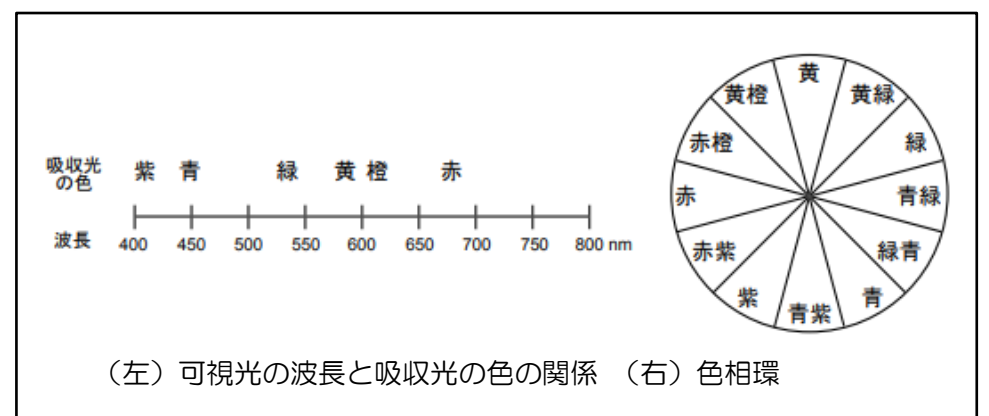


必要ならば、次の値を参照せよ。

電気陰性度 (Pauling の値) : H (2.20), Li (0.98), B (2.04), N (3.04), O (3.44), Na (0.93), Al (1.61)

族 \ 周期	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	H 1																H 1	He 2
2	Li 3	Be 4											B 5	C 6	N 7	O 8	F 9	Ne 10
3	Na 11	Mg 12											Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17	Ar 18
4	K 19	Ca 20	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35	Kr 36
5	Rb 37	Sr 38	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53	Xe 54
6	Cs 55	Ba 56	* 57-71	Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	Hg 80	Tl 81	Pb 82	Bi 83	Po 84	At 85	Rn 86
7	Fr 87	Ra 88	** 89-103	Rf 104	Db 105	Sg 106	Bh 107	Hs 108	Mt 109									

周期律表



1 原子の構造, 軌道, 酸塩基に関する問題

以下の問いに答えよ。

問1. 以下の量子数に対応する副殻の名前 (記号) と、それぞれに含まれる軌道の数を答えよ。各記号: 主量子数(n), 方位量子数(l)

- (i) $n = 3, l = 2$ (ii) $n = 4, l = 3$

問2. 次の1から5の化合物のうち、下線をつけた原子の混成軌道が sp^2 であるものをすべて選び、番号で答えよ。(完全解)

1. SCl₂ 2. SO₂ 3. PCl₃ 4. NaHSO₃ 5. NaNO₂

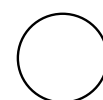
問3. 次の1から6の化合物のうちルイス塩基として機能できる化合物はどれか。すべて選び、番号で答えよ。(完全解)

1. SOCl₂ 2. S(CH₃)₂ 3. AlCl₃ 4. 5. PCl₃ 6. CH₂=CH₂

問4. 次の化学種の等電子化合物を記せ。ただし、() 内の条件を満たすものとする。

1. HSO₃⁻ (P を含む化合物) 2. CO₂ (S を含む化合物)

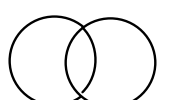
問5. p 軌道, d 軌道を用いて、反結合性軌道となるような軌道の重なりを、右の例1に
ならない、3種以上図示せよ。ただし、 d 軌道は必ず1回以上使用すること。また、軌道
の位相は、例1に従い、+ (プラス) 位相の軌道を白抜きの枠線のみ、- (マイナス) 位
相の軌道を黒の塗りつぶしで示せ。(+, -の符号は不必要) なお、解答欄中の横線は結
合軸である。



+位相のs軌道



-位相のs軌道



重なりを図示例

2 典型元素に関する問題(その1)

以下の問いに答えよ。

問1. アルカリ金属に関する以下の文章の空欄 (A) ~ (E) を埋めよ。(C) 以外は化学式で、(C) は酸化、還元どちらかを選択して答えよ。

リチウムは、空気中の窒素ガスと反応し、窒化リチウムを生成する。右に窒化リチウムの単位結晶格子(図1)を示した。図中、上下の第一層にはそれぞれ Li^+ が、また、第二層には窒化物イオンを中心にしてその周りに6個の Li^+ が配置された構造をしている。この図より、窒化リチウムの組成式は(A)である。窒化リチウムの加水分解により、無色の気体(B)が発生する。この気体(B)を低温に冷却して液化させ、ついで、この液体に、ナトリウムを加えると、溶液は速やかに濃い青色に変化した。この溶液は、強い(C)性を有する。また、リチウムを十分な量の酸素と加熱すると(D)が生じる。一方、カリウムを同様に酸素と加熱すると(E)が生じる。

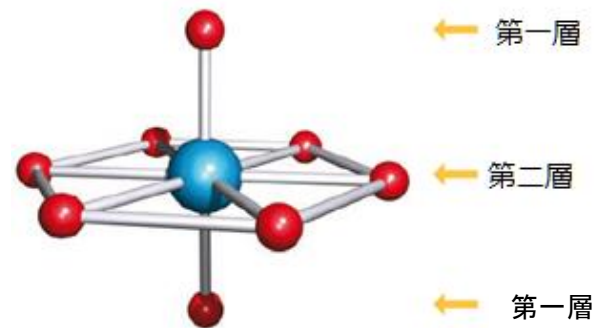
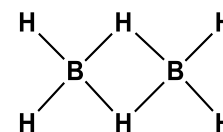


図1

問2. 消化管に作用する無機医薬品として用いられるものに 1) 酸剤 2) 制酸剤 3) 止瀉剤 4) 下剤 などがある。制酸剤として用いられる無機医薬品で、二次的に下剤としても働く物質(1つで良い)の化学式を示し、その消化管中での制酸剤 および下剤として働く機構を説明せよ。

問3. 第13族元素の化合物に関する次の文章 a~d の記述の正誤を判断し、正しい記述には○を、誤りを含む記述には×を記せ。(完全解)

- a. 第13族元素の水素化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 BH_4^- や AlH_4^- となる。これらの塩である NaBH_4 や LiAlH_4 は還元剤として用いることができ、その還元力は、 NaBH_4 のほうが LiAlH_4 より強い。
- b. 右の図2に示した BH_3 の二量体であるジボラン B_2H_6 の構造では、6個の水素原子のうち、2個の水素原子は2個のホウ素原子との間で架橋構造をとっている。この B-H-B の結合は3中心2電子結合である。
- c. ホウ素のハロゲン化物である BF_3 , BCl_3 , BBr_3 のうち、最も Lewis 酸性度が低い化合物は BF_3 である。よって、 $\text{BF}_3 + \text{F}^- \rightarrow \text{BF}_4^-$ という反応は進行しない。
- d. BH_3 には、エーテル (R-O-R') が配位して、例えば OEt_2 (ジエチルエーテル) とは、 $\text{BH}_3 \cdot \text{OEt}_2$ を形成する。(Et = エチル基)



ジボラン
図2

問4. アルミニウムを含有する医薬品には、水酸化アルミニウムゲル、スクラルファート、合成ケイ酸アルミン酸マグネシウム、ヒドロタルサイトなどがある。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を記せ。水酸化アルミニウムゲルは $[\text{Al}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ で、胃酸は H_3O^+ として書け。多段階の反応がある場合には、すべての段階を記せ。

問5. 次の3つの化学種の結合角が大きいものから順に並べよ。

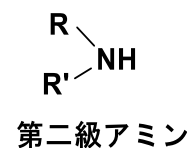


なお、解答の際には、ルイス構造式で、そのおおよその分子形がわかるように記せ。また、原子間結合は、結合価標を用い、それ以外の価電子および部分電荷はすべて記せ。

問6. 一酸化窒素(NO)に関する以下の文章a~dの記述の正誤を判断せよ。正しい記述には○を、誤りを含む記述には×を記せ。ただし、_____部には、誤りはないものとする。

- a. 一酸化窒素(NO)の結合次数(BO)は $\text{BO}=2.5$ であり、ニトロソニウムイオン(nitrosonium ion, NO^+)のBOは $\text{BO}=2$ である。
- b. 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。
- c. 一酸化窒素(NO)は酸素 O_2 と反応して、容易に二酸化窒素 NO_2 になる。
- d. 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。

問7. 低温条件下で sodium nitrite と HCl から生じる化学種(カチオン)と、第二級アミンとの反応による生成物を記せ。なお、この生成物は、第二級アミンと dinitrogen trioxide との反応からも得られる。ただし、第二級アミンは右の構造とし、R および R' は水素以外の置換基とする。ただし、原子間結合は、結合価標を用いよ。



問8. 二酸化窒素は、一部二量体を形成している。二酸化窒素のルイス構造式から二量体のルイス構造式を予測せよ。

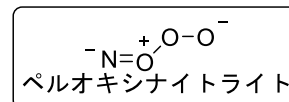
3 典型元素に関する問題(その2)

問1. 次のオキソ酸およびその塩 1~7 のうち、還元性を有するものをすべて選び、番号で答えよ。(完全解)

1. HIO 2. HClO_4 3. NaHSO_3 4. H_2PO_2 5. H_2PO_3 6. H_3PO_4 7. Na_2SO_4

問2. 通常の基底状態の酸素分子と比較して反応性の高い酸素種を活性酸素種と呼ぶ。一重項酸素、スーパーオキシドアニオンラジカル、過酸化水素、ヒドロキシルラジカルなどが活性酸素種に当たる。活性酸素種に関する以下の文章 a~d の記述の正誤を判断し、正しい記述には○を、誤りを含む記述には×を記せ。(完全解)

- a. スーパーオキシドアニオンラジカルは、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持ち合わせている。
- b. 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、右の構造に示すペルオキシナイトライトを生成する。
- c. ペルオキシダーゼは過酸化水素を、次式(1)に示すように、不均化反応で水と酸素に分解する。 $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \dots (1)$
- d. ヒドロキシルラジカルは、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が、この反応をフェントン反応(Fenton's reaction)という。

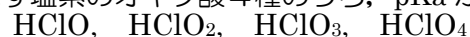


問3. 無機医薬品に関する以下の記述 a~e の正誤について、正しい記述には○を、誤りを含む記述には×を記せ。ただし、_____部には、誤りはないものとする。(完全解)

- a. 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(As_2O_3)が承認されている。
- b. 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。これはイオウ元素自身が強い殺菌作用を有しているからであるが、皮膚上の細菌によって、その一部は、硫化水素やペンタチオン酸 $\text{H}_2\text{S}_5\text{O}_4$ 等に変換され、不活性化されてしまう。
- c. ヨウ素(I_2)はポピドンと複合体を形成し、その複合体はポピドンヨードとして殺菌・消毒薬として用いられる。
- d. 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、易溶性の炭酸リチウムが日本薬局方に収載されている。
- e. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ は、シアン化物イオン(CN^-)の解毒剤として用いられるが、有毒なシアン化物イオンを、チオシアン酸イオン(SCN^-)に化学変換し、体外に排泄させる機構により解毒する。

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5. 次に示す塩素のオキソ酸4種のうち、 pK_a が最も小さい化合物中の塩素原子の酸化数を+、-の符号とローマ数字で答えよ。



4 錯体に関連する設問.

問1. 遷移金属自由イオンの3d軌道は五重縮重の状態にある. 結晶場理論によれば, 金属が錯体を形成するとき, この縮重の一部が解ける. 6個の配位子が正八面体型に配位した錯体では, 配位子のつくる結晶場のため, 五重縮重の3d軌道は, t_{2g} 軌道と, e_g 軌道に分裂する. Fe^{2+} 錯体(正八面体構造)において, 結晶場分裂したd軌道での, 高スピン状態と低スピン状態における電子配置をおのおの図示せよ.(完全解)

問2. 一般に, Cu^+ の錯体の多くは無色である. その理由をイオンの電子配置を基にして説明せよ.

問3. 錯体の配位子置換反応(ligand substitution reaction)の代表的な機構として, ①会合機構(associative mechanism)と②解離機構(dissociative mechanism)の二つが考えられる.

次の配位子置換反応は, 会合機構, 解離機構 のいずれの機構で進行するか答えよ. また, 反応中間体の構造を記せ. その際, 立体構造がわかるように記述すること.

$$[PtCl(NH_3)_3]^+ + I^- \rightleftharpoons [Pt(NH_3)_3]^+ + Cl^-$$

問4. 以下の文章中の空欄(A), (B)を数字で埋めよ.

六配位八面体型のコバルト錯体 $[CoCl_2(en)_2]^+$ ではキレート配位子として2つのエチレンジアミンが含まれる. それぞれのen配位子に含まれる2つの窒素原子は, 炭素原子鎖で結びつけられているので必ず隣合う配位座(シス)を占める. たとえば, 図3ではクロリド配位子は互いに金属の向かい側の配位座(トランス)に位置している. この錯体には, 図3に

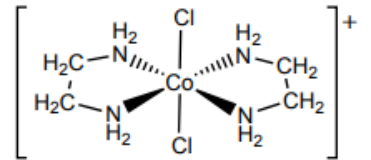
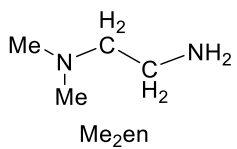


図3



示す構造を含めて, (A)種類の異性体が存在する. また, en配位子の片方の窒素原子上の2つの水素原子をメチル基に置き換えたN,N-ジメチルエチレンジアミン $(CH_3)_2NCH_2CH_2NH_2$ (Me_2en と略す)の錯体 $[CoCl_2(Me_2en)_2]^+$ については, (B)種類の異性体が考えられる. (ただし, 本問では, 鏡像異性体は区別しないで1つと数えることとする).

5 錯体の安定性に関する問題

金属イオン(M)に, 複数の配位子(L)が結合していく場合, 以下のような反応式で反応が記述でき, 各式の安定度定数(K_1, K_2, \dots)を逐次安定度定数という.



Cu^{2+} と2種の配位子(NH_3 , trien)との錯体形成時の錯体安定度定数を以下の表に示した.(対数の底は10)

銅(II)イオンと各種アミン類との錯体の安定度定数

配位子	$\log K_1$	$\log K_2$	$\log K_3$	$\log K_4$
NH_3	4.3	3.7	3.0	2.0
trien	20.5			

以下の文章中の空欄①~⑧を指示に従い埋めよ. (trien = トリエチレンテトラミン)

(1) 希アンモニア水と希塩酸とを用いて, 遊離のアンモニア濃度が0.10 mol/LであるpH 10.0の緩衝溶液500 mLを調整した. この緩衝溶液に1.0 mmolの銅(II)塩を溶かし, 銅アンミン錯体を生成させた. このとき, 錯体

を形成していない銅イオンの濃度 $[Cu^{2+}]$ を計算すると, 全銅(II)化学種の濃度を $[Cu^{2+}]_{total}$ とすれば, 右式(☆)のようになる.

$$[Cu^{2+}] = \frac{[Cu^{2+}]_{total}}{1 + \text{①}[NH_3] + \text{②}[NH_3]^2 + \text{③}[NH_3]^3 + \text{④}[NH_3]^4} \dots (\star)$$

ここで, $[Cu^{2+}]_{total} = \text{⑤}$ mol/Lなので, アンモニアの濃度と比べて十分小さい. したがって, 溶液中の遊離のアンモニア濃度は, $[NH_3] = 0.10$ mol/Lと考えてよく, ☆式に数値を代入すれば, 錯体を形成していない銅(II)イオンの濃度 $[Cu^{2+}]$ は計算できる. ①から④の空欄を, 逐次安定度定数の記号 K_1, K_2, K_3, K_4 を用いて埋めよ. また, ⑤には数値を埋めよ.

(2) 上の表の値より, $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ の全安定度定数は⑥数値である. よって, $[Cu(trien)]^{2+}$ の全安定度定数は, $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ のそれと比較すると⑦数値倍となり, $[Cu(trien)]^{2+}$ のほうがはるかに安定であることがわかる. このように, キレートを生成した場合には, 単座配位子だけの場合よりも大きな安定度定数を示すので, これを⑧用語効果とよぶ.

6 金属含有医薬品(シスプラチン)に関する問題

文章中の空欄①~④を指示に従い埋めよ.

(SP^4 -2)-Diamminedichloridoplatinum (II) (以下, シスプラチン)は, 細胞内でのアクア化により, モノアクア体①構造となる. 細胞外でアクア化が進行しにくいのは, 細胞外での②イオン種濃度が, 細胞内よりも高いためである. モノアクア体は, さらにもう一回のアクア化を経て活性型中間体となり, 核酸塩基であるグアニンやアデニンと配位子交換して, DNAに1,2-架橋で結合する(図4). その結果, DNAは折れ曲がった形となり, 細胞増殖が阻害され, 抗腫瘍活性を発現する. この場合, たとえばグアニンにおけるドナー原子は, ③解答用紙中の構造式に○をつけるである. なお, 1,2-架橋の形成は, モノアクア体が一つ目のDNAと配位子交換して結合し, さらにもう一回のアクア化を経て隣接の二つ目の核酸塩基との配位子交換が起こる経路も考えられる. 白金に配位する化学種を種々変換した化合物が合成され, 抗腫瘍活性が試験されてきた. たとえば, 右の図5中の化合物1には抗腫瘍活性がないが, 化合物2は抗腫瘍活性を有する. この事実と, シスプラチンが抗腫瘍活性を有するという事実から, 白金錯体の構造活性相関に関して言えることをまとめると, 以下のよう

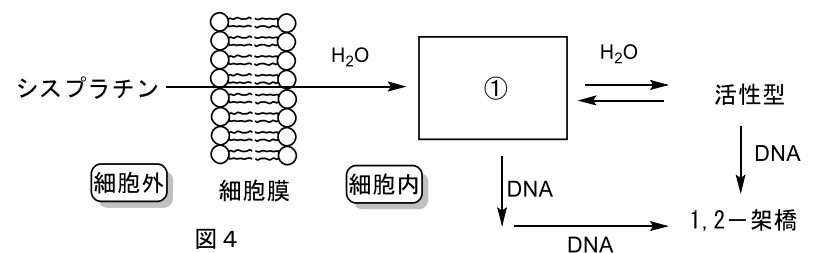


図4

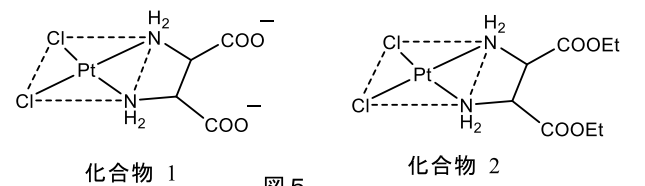
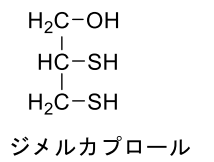
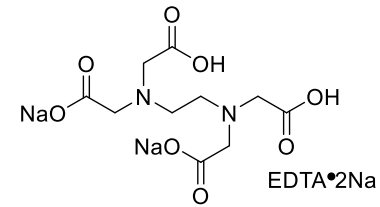
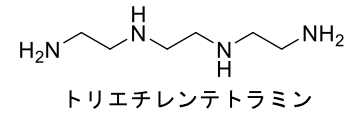
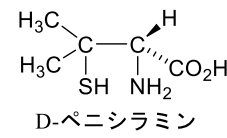


図5

になる. ④文章での説明

7 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.

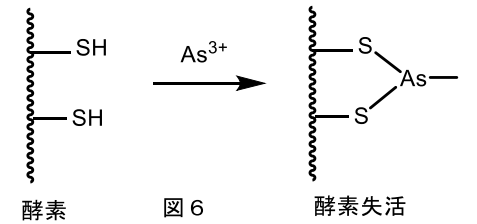
有毒金属による中毒や、無機金属医薬品の多量摂取による中毒などに対して、それら金属イオンの低毒性化あるいは体外排泄を促進化させる薬剤（キレート療法剤）投与が有効な治療法となる。キレート療法剤に関する以下の文章に対する問いに答えよ。体内に銅が蓄積されることにより、脳・肝臓腎臓・眼などが侵される病気であるウィルソン病の治療薬に D-ペニシラミンがある。D-ペニシラミンは、 Zn^{2+} のような比較的イオン半径の小さい金属に対しては二座配位子として働く。その時のドナー原子は〔ア〕と〔イ〕である。また、同様にウィルソン病の治療薬として用いられる①トリエチレンテトラミン（トリエンチン）は Cu^{2+} と安定な錯体を形成する。②ジメルカプロールはヒ素(As)中毒に対して有効である。エデト酸ナトリウム（エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム；EDTA・2Na）は、特に鉛、カドミウムの排泄に有効であり、最大〔ウ〕座配位子として働く。



問1. 上の文章中の空欄（ア）～（ウ）を埋めよ。なお，（ア），（イ）は元素記号，（ウ）は数字で答えよ。

問2. 下線部①の錯体の構造を図示せよ。

問3. 下線部②のジメルカプロールのヒ素に対する解毒機構を簡単に説明せよ。なお，図6に示したように，ヒ素により酵素が失活していることを前提に答えよ。



（終わり）