

無機化学 期末試験 (2017)

試験時間：90分

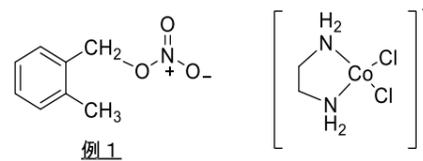
100点満点 (得点を0.8倍し、レポートとあわせて100点満点で、60点以上で合格)

注 意 事 項

1. 問題用紙 (A3サイズ) は2枚 (1枚目, 2枚目とも両面), 解答用紙は (A4サイズ) 4枚 (いずれも片面) です. 解答用紙 (その1, その2, その3, その4) のすべてに, 学籍番号, 氏名を記入して下さい. 時間に余裕があって感想など書ける者は, (その1) の裏面に書いてください.

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.

2. 構造式で答える問題は, 構造式を右の例1にならって答えて下さい.



3. すべて記せ, という形式の問題は, (正答数-誤答数) ×配点基準点です.

4. 解答用紙のみ提出して下さい. (4枚まとめて, 順不同)

5. ユニバーサルパスポートの掲示板で採点終了時にお知らせをします. また, 採点結果は, 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.

6. 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)

7. 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

8. 採点答案の開示を希望する者は, 直接研究室までお越しください. また, 解答用紙のコピーを配布することもできますので, コピー希望者は, 解答用紙1枚目の, 氏名記入欄の右にある, コピー希望の欄に○を付けてください. 答案の記入があまり薄いとしっかりスキャンされない可能性があります.

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										

1 原子の基本的構造, 原子の電子配置に関する問題

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と, それぞれに含まれる軌道の数とを答えよ. 各記号: 主量子数(n), 方位量子数(ℓ)

(i) $n = 3, \ell = 1$ (ii) $n = 4, \ell = 3$

問2. Cuの基底状態での原子の電子配置を, Arの電子配置を[Ar]として, 例2にならって記せ.

(例2) Br [Ar] $3d^{10}4s^24p^5$

2 典型元素に関する問題

以下の問いに答えよ.

問1. 次のa~dの記述の正誤について, 正しい組み合わせを右の1~9の中から選べ.

a. リチウムは空気中の窒素と反応して Li_3N (窒化リチウム) になる.

b. 空気中でリチウムを燃焼させると, 主として Li_2O_2 を生じる.

c. リチウムの水素化物である水素化リチウムLiHは, 還元剤となる.

d. AlH_4^- という陰イオン性四面体構造をもつヒドリド錯体と Li^+ の塩である水素化リチウムアルミニウム(LiAlH_4)は, 水素化ホウ素ナトリウム(NaBH_4)よりも強い還元剤である.

(裏に続く)

(裏に続く)

	a	b	c	d
1	正	正	正	誤
2	正	誤	正	正
3	正	正	誤	正
4	正	誤	誤	誤
5	誤	正	正	正
6	誤	誤	正	正
7	誤	正	誤	誤
8	誤	誤	誤	誤
9	1~8に該当なし			

(裏に続く)

問2. ヨウ素に関する次の文章 a~d の記述の正誤について、正しい組み合わせを右の 1~9 の中から選べ。

ただし、_____部には誤りはないものとする。

- a. 放射線障害予防として用いられる薬剤に、安定ヨウ素剤があるが、これは放射性ではないヨウ素をヨウ化カリウム(KI)の形で製剤したものである。
- b. ヨウ素(I₂)のベンゼン溶液と、ヨウ素の四塩化炭素溶液とで色が異なるのは、これらの溶媒とヨウ素との分子間相互作用が異なるためである。
- c. ヨウ素(I₂)はポビドン (polyvinylpyrrolidone) と複合体を形成し、その複合体はポビドンヨードとして殺菌・消毒薬として用いられる。
- d. 水中でヨウ素分子の一部は、次亜ヨウ素酸(HIO)とヨウ化水素酸(HI)になる。

	a	b	c	d
1	正	正	正	誤
2	正	誤	正	正
3	正	正	誤	正
4	正	誤	誤	正
5	誤	正	正	正
6	誤	誤	正	正
7	誤	正	誤	誤
8	誤	誤	誤	誤
9	1~8に該当なし			

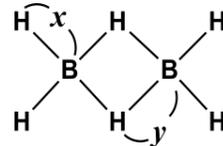
③ 13族元素(ホウ素, アルミニウム)に関する問題

以下の問いに答えよ。

問1. BF₃, BCl₃, BBr₃のうち、最も Lewis 酸性度の高い化合物はどれか。

問2. ホウ素の化合物に関する次の文章 a~d の記述の正誤について、正しい組み合わせを右の 1~9 の中から選べ。

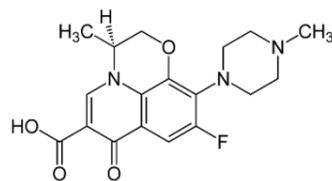
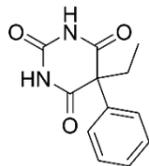
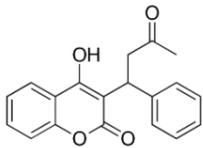
- a. ホウ酸 B(OH)₃ は三塩基酸である。
- b. 右に示した BH₃ の二量体であるジボラン B₂H₆ の構造中、B-H 間の結合長を比較すると x > y である。
- c. ジボラン B₂H₆ は水と反応し、水素とホウ酸 B(OH)₃ が生じる。
- d. BH₃ には、スルフィド (R-S-R') が配位して、例えば、SMe₂ とは、BH₃ · SMe₂ を形成する。(Me = CH₃)



	a	b	c	d
1	正	正	正	誤
2	正	誤	正	正
3	正	正	誤	正
4	正	誤	誤	誤
5	誤	正	正	正
6	誤	誤	正	正
7	誤	正	誤	誤
8	誤	誤	誤	誤
9	1~8に該当なし			

問3. 以下の1から3の薬剤のうち、水酸化アルミニウムを含む制酸剤とともに経口投与すると、キレートを形成して吸収が低下するものはどれか、1つ選べ。

1. ワルファリン (抗凝固剤) 2. フェノバルビタール (抗てんかん薬) 3. レボフロキサシン (抗生物質)



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 [Al(OH)₃(H₂O)₃] で、胃酸は H₃O⁺ 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。

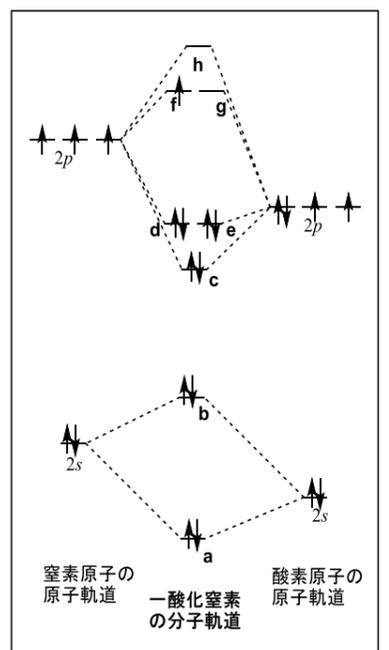
④ 窒素化合物に関する問題

I. 異核二原子分子の分子軌道は一般的に等核二原子分子に比べて複雑であるが、原子番号が近い原子どうしからなる分子では、等核の場合と同じようにして分子軌道を構成することができる。右図は、窒素原子、酸素原子の原子軌道と一酸化窒素(NO)の分子軌道(a~h)の関係を近似的に表したエネルギー準位図である。(1s軌道同士の相互作用は省略してある)

以下の問いに答えよ。

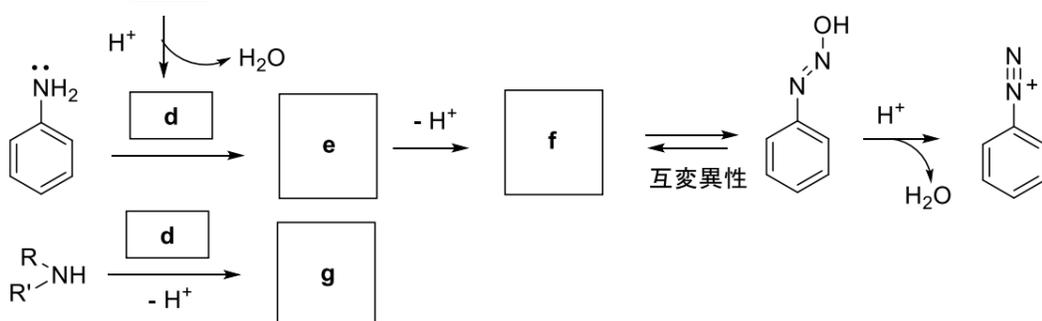
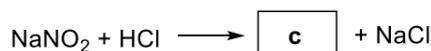
- 問1. 右図中の軌道 a~hのうち、反結合性のσ軌道をすべて選び、記号で答えよ。
 - 問2. 一酸化窒素の結合次数(BO)を計算せよ。
 - 問3. 一酸化窒素(NO)に関する以下の文章a~dの記述の正誤について、正しい組み合わせを右の1~9の中から選べ。
- a 一酸化窒素(NO)は遷移金属と錯体を形成する。
 - b 一酸化窒素(NO)は常温では赤褐色の気体である。
 - c 一酸化窒素(NO)は常磁性化合物である。
 - d ニトログリセリンは、生体内で一酸化窒素(NO)を与える医薬品であるが、その構造は、グリセリンのトリ亜硝酸エステルである。

	a	b	c	d
1	正	正	正	誤
2	正	誤	正	誤
3	正	正	誤	正
4	正	誤	誤	誤
5	誤	正	正	正
6	誤	誤	正	正
7	誤	正	誤	誤
8	誤	誤	誤	誤
9	1~8に該当なし			



II. 窒素化合物に関する以下の問いに答えよ。

問4. 硝酸中の窒素原子の混成軌道は **a** である。硝酸は酸性条件下で芳香族のニトロ化剤として用いられる。濃硝酸と濃硫酸の混酸から、さらに強力なニトロ化剤として、**b** が生成して、ベンゼン等の安定な化合物を簡単にニトロ化する。亜硝酸ナトリウムは塩酸存在下、芳香族第一級アミンと反応してジアゾニウム塩を生成するジアゾ化剤として用いられる。下図は、アニリンとの反応例である。この反応の過程で生成する **d** は、第二級アミンと反応すれば、**g** が生成する。



空欄 a には用語を、空欄 b には適切な化学種(化学式か名前のどちらか)を、空欄 d, e, g については、d は化学式で、e, g は例1にならって構造式で埋めよ。c, f は解答の必要なし

5 硫黄, リン, ハロゲンの酸化物, オキシ化合物に関する問題

リン, 硫黄, ハロゲンのオキシ酸に関連する以下の問いに答えよ。

次の化学式あるいは英名で与えられるオキシ酸およびその塩(a)~(g)に関する以下の問いに答えよ。

(a) HClO (b) HClO₄ (c) Na₂S₂O₃ (d) sodium sulfite (e) H₂PHO₃ (f) H₃PO₄ (g) metaperiodic acid

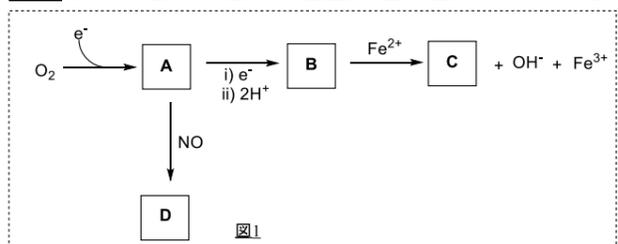
問1. 化合物(a)と(b)ではどちらの酸化力が強い。記号で答えよ。

問2. 化合物(a)~(g)のうち, シアン化物イオン(CN⁻)の解毒剤となる化合物はどれか, 記号で答えよ。また, シアン化物イオンは, その解毒剤によりどのような化学種に変換され, 体外に排泄されるか, その化学種の名称あるいはイオン式を記せ。

問3. 化合物(a)~(g)のうち, 還元性を有するものをすべて答えよ。

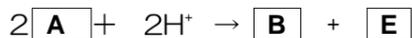
6 活性酸素に関する設問

図1は, 活性酸素種, 活性窒素種の生成についてまとめたものである。以下の問いに答えよ。



問1. 空欄A, B, Cに当てはまる活性酸素種を化学式で記せ。

問2. 活性酸素種Aは, 下式に示すような不均化反応を受けて, 活性酸素種Bと化合物Eになる。酵素SO D (superoxide dismutase)はこの反応を触媒する。



化合物Eの化学式を記せ。

問3. 活性酸素種Aと一酸化窒素から速やかに生成する活性窒素種D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。活性窒素種Dの構造を例1にならって記せ。

問4. 次のa~dの記述の正誤について, 正しい組み合わせを右の1~9の中から選べ。

- a. 化学種AとB中における酸素-酸素原子間の結合距離は, 化合物Aの方が長い。
- b. 化学種Bの3%水溶液は不安定であるが, アルカリを少量添加することにより長期保存が可能となる。
- c. 化学種AとBは両方とも, 酸化剤としてだけでなく, 還元剤としての性質も持ち併せている。
- d. 化学種Aは常磁性である。

	a	b	c	d
1	正	正	正	誤
2	正	誤	正	正
3	正	正	誤	正
4	正	誤	誤	誤
5	誤	正	正	正
6	誤	誤	正	正
7	誤	正	誤	誤
8	誤	誤	誤	誤
9	1~8に該当なし			

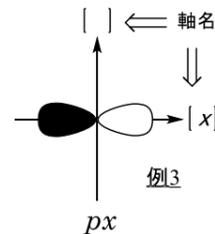
7 錯体に関連する設問。

問1. [Cu(gly)₂]の化学式で示されるキレート化合物には, キレートAとキレートBの二種類が存在する。キレートAとキレートBは幾何異性体の関係にある。キレートAは極性の大きい水によく溶けるが, キレートBはキレートAよりも水に溶けにくい。キレートAとキレートBの構造式を例1にならって記せ。また, 判断理由を簡単に記せ。([Cu(gly)₂]は平面四配位錯体である)

問2. 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。5個の3d軌道のうち, e_g軌道に属する軌道はどれか。属する軌道すべての軌道名とその概形を, 位相を明らかにして例3に従って示せ。必要ならば, []内に軸名を入れよ。

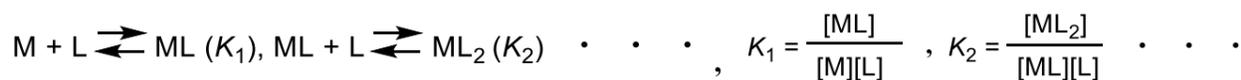
問3. 八面体型錯体において, d電子が何個から何個の時, 理論上, 高スピン型と低スピン型の両方が観察されるか, 解答用紙に数字を記せ。

問4. 一般に, 亜鉛族(12族)元素(Zn, Cd, Hg)イオン(+2価)の水溶液は無色である。その理由をこれらのイオンの電子配置を基にして説明せよ。



8 錯体の安定性に関する問題

金属イオンに, 複数の配位子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(K₁, K₂, ...)を逐次安定度定数という。



Cu²⁺と2種の配位子(NH₃, en)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)

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
en	10.7	9.3		

以下の文章中の空欄を指示に従い埋めよ。

上の表より, [Cu(NH₃)₄]²⁺の全安定度定数は ①数値 であり, [Cu(en)₂]²⁺の全安定度定数は ②数値 である。よって, [Cu(en)₂]²⁺の全安定度定数は, [Cu(NH₃)₄]²⁺のそれと比較すると ③数値 倍となり, 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 ④用語 効果とよぶ。

9 金属含有医薬品（シスプラチン）と配位子交換反応に関する問題.

問 1. 文章中の空欄を指示に従い埋めよ. (①は会合か解離のどちらかを選択して解答欄に記入)

(SP-4-2)-Diamminedichloridoplatinum (以下, シスプラチン) は, 細胞内で, ①会合 or 解離 機構によるアクア化により, モノアクア体 ②構造 となる. モノアクア体は, さらにもう一回のアクア化を経て, 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. 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, グアニンやアデニンにおけるドナー原子は, ③数字 位窒素原子である. この ③数字 位窒素原子の混成軌道は ④用語 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.

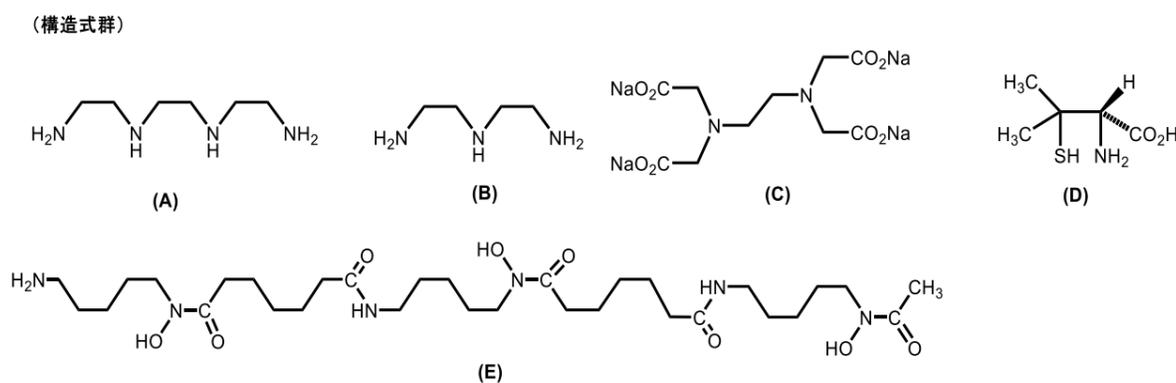
問 2. トランス効果を考慮すると, シスプラチンを合成するにあたり, tetraammineplatinum (II) の2つの配位子を Cl^- (chlorido) で置換するルートAと, tetrachloridoplatinate (II) の2つの配位子を NH_3 (ammine) で置換するルートBのどちらを選択すれば, シスプラチンが合成できるか. 理由とともに A か B で答えよ. ただし, トランス効果の大きさは, $\text{Cl}^- > \text{NH}_3$ であることがわかっている.



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.

問 1. 次の記述中の空欄 (ア) ~ (オ) を埋めよ. ただし, (ア), (イ), (オ) に当てはまる化合物は下記の構造式群 (A) ~ (E) の中から選択せよ. (ウ), (エ) には適切な数字を入れよ.

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. 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, (ア) や (イ) や酢酸亜鉛が選択される. (イ) は四座配位子で, $\text{Cu}^{2+} : \text{(イ)} = \text{(ウ)} : 1$ のキレートを形成する. (ア) は Cu^{2+} との錯体形成能を有するとともに, イオン半径の大きな Hg^{2+} や Pb^{2+} ともキレートを形成するが, その時 (ア) は (エ) 座配位子として機能する. (オ) は, 三価の鉄イオンと特異的に結合して, 安定なキレート化合物を形成して, 鉄イオンを尿中へ排泄させる.



問 2. ジメルカプロールが3価のヒ素とキレートを形成するときのドナー原子はどれか. 解答用紙記載の構造式中の該当原子に丸をつけよ.

問 3. 次の医薬品あるいは生体内物質に含まれる金属は何か. 元素記号を記せ.

- (a) 消化性潰瘍治療薬のアルジオキサ
- (b) ビタミン B_{12} であるシアノコバラミン
- (c) 抗リウマチ薬のオーラノフィン
- (d) 消化性潰瘍治療薬のポラプレジンク

問 4. オキシヘモグロビン と デオキシヘモグロビン では, Fe^{2+} の有効イオン半径はどちらが小さいか, 理由とともに答えよ. ただし, 説明の際, 以下の Keyword は必ず用いること.

Keyword: d 軌道の分裂, 高スピン あるいは 低スピン (高スピンか低スピンのうち最低一つ)

(終わり)