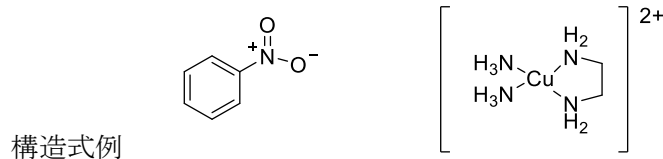


無機化学 2019年 期末試験

試験時間：90分
100点満点（80点に換算）

注意事項

1. 問題用紙はA3サイズ2枚（両面，その1～4），解答用紙はA4サイズ3枚（両面，その1～3），解答用紙には3枚とも学籍番号と氏名を記入してください。（3枚）
2. 完全解，あるいは，すべて記せ，という形式の問題は，（正答数－誤答数）×基準点で採点します。
3. 構造式を記せ，という問では，以下の例に従って，構造式を記述して下さい。

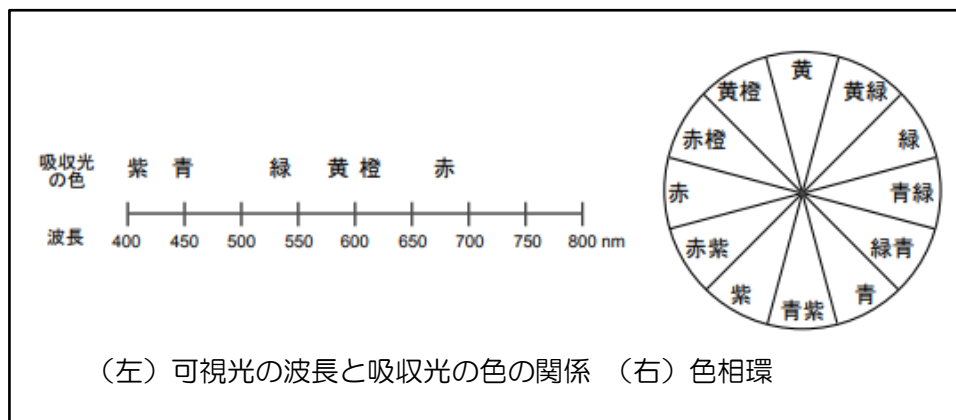


4. ルイス構造式を記述する問題では，たとえば，CO₂の場合，原子間結合は結合価標を用いよ，という場合には $\ddot{O}=\overset{\cdot\cdot}{C}=\ddot{O}$ 特に指示がない場合には $\ddot{O}::c::\ddot{O}$ のように答えて下さい。
5. 必要ならば，以下のデータを使用して下さい。

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	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
周期	H 1																H 1	He 2
	Li 3	Be 4											B 5	C 6	N 7	O 8	F 9	Ne 10
	Na 11	Mg 12											Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17	Ar 18
	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
	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
	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
	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. 基底状態のNaにおける，電子が収容されている最外殻の原子軌道について，主量子数(n)，方位(副)量子数(l)および磁気量子数(m_l)を記せ。

問2. 次の1から6の化合物のうち，下線をつけた原子の混成軌道が sp^3 であるものをすべて選び，番号で答えよ。(完全解)

1. NaBH₄ 2. NaClO 3. NaHSO₃ 4. H₂PHO₃ 5. KNO₃ 6. SOCl₂

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. S(CH₃)₂ 2. SOCl₂ 3. H₂O 4. SnCl₄ 5. PCl₅ 6. B(OH)₃

問4. 原子の構造に関する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，下線部に誤りはないものとする。

- スピン量子数(スピン磁気量子数) m_s は，+1/2 または -1/2 であり，一つの軌道に二個の電子が収容されるとき，二つの異なるスピン量子数をもつ電子が収容される。
- ²⁴Crの基底状態での原子の電子配置は，アルゴンの電子配置を[Ar]と表せば，[Ar]3d⁴4s¹と表すことができる。
- パウリの排他原理とは，「一つの原子の中で，四つの量子数(主量子数，方位量子数，磁気量子数，スピン量子数)がすべて同じ電子は二つ以上存在しない」という原理である。
- f軌道は磁場のないところでは，七重に縮重している。

	a	b	c	d
1	正	正	正	正
2	正	誤	正	正
3	正	正	誤	誤
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			

2 典型元素(1族, 13族, ヨウ素)に関する問題

以下の問いに答えよ。

問1. アルカリ金属に関する次の文章a～e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)。なお，下線部に誤りはないものとする。

- Li⁺は抗躁作用をもつが，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。
- アルカリ金属を酸素と反応させると，それぞれ対応する酸化物が生成するが，アルカリ金属イオンのサイズにより主生成物は異なり，カリウムと酸素との反応では，主に過酸化物であるKO₂が生成する。
- ナトリウムが黄色の炎色反応を示すのは，加熱により，3s軌道から3p軌道に励起した電子が，基底状態に戻るときに放出するエネルギーを可視光として放出するからである。
- リチウムは窒素(N₂)と反応して窒化リチウム(Li₃N)を生成する。
- ナトリウムを液体アンモニアに溶解した溶液は，溶媒和された電子が存在するため強い還元性を示し，還元剤として用いることができるが，カリウムを液体アンモニアに溶解した溶液には，還元性はない。

問2. 第13族元素の化合物に関する次の文章 a~e 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族元素であるホウ素やアルミニウム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、 $LiAlH_4$ のほうが $NaBH_4$ より強い。
- b. 右の図1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。また、2種類の $B-H$ 結合の結合長 a, b を比較すると $a > b$ 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、 $BF_3 \cdot S(CH_3)_2 + BCl_3 \rightarrow BCl_3 \cdot S(CH_3)_2 + BF_3$ という反応は進行する。
- d. ジボラン B_2H_6 は、水と速やかに反応し、その結果、 $B(OH)_3$ と水素 H_2 が生成する。
- e. 一塩基酸であるホウ酸には、弱い殺菌作用がある。

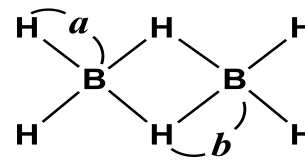


図1

問3. 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 $[Al(OH)_3(H_2O)_3]$ が胃内で胃酸を中和する際の反応を反応式で記せ。なお、胃酸は H_3O^+ として記せ。

問4. ヨウ素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。ただし、下線部に誤りはないものとする。

- a. ヨウ素(I_2)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。
- b. ヨウ化カリウム(KI, ヨウ素は非放射性)は、放射線障害予防薬として用いられる。
- c. ヨウ素をベンゼンに溶解させたときの溶液の色と、ヘキサンに溶解させたときの色が異なる理由は、ヨウ素をヘキサンに溶解させたときには、ヨウ素とヘキサンとの間で電荷移動錯体(電荷移動相互作用)が生じるためである。
- d. メタ過ヨウ素酸(HIO_4)のメタという用語は、「水和度が低い」という意味である。

	a	b	c	d
1	正	正	正	正
2	正	誤	正	正
3	正	正	誤	誤
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			

3 窒素に関する問題

窒素原子は-3から+5まですべての酸化状態が可能な元素である。下の図2に関する設問に答えよ。なお、問題文中の①~⑤は、図中の①~⑤に対応している。

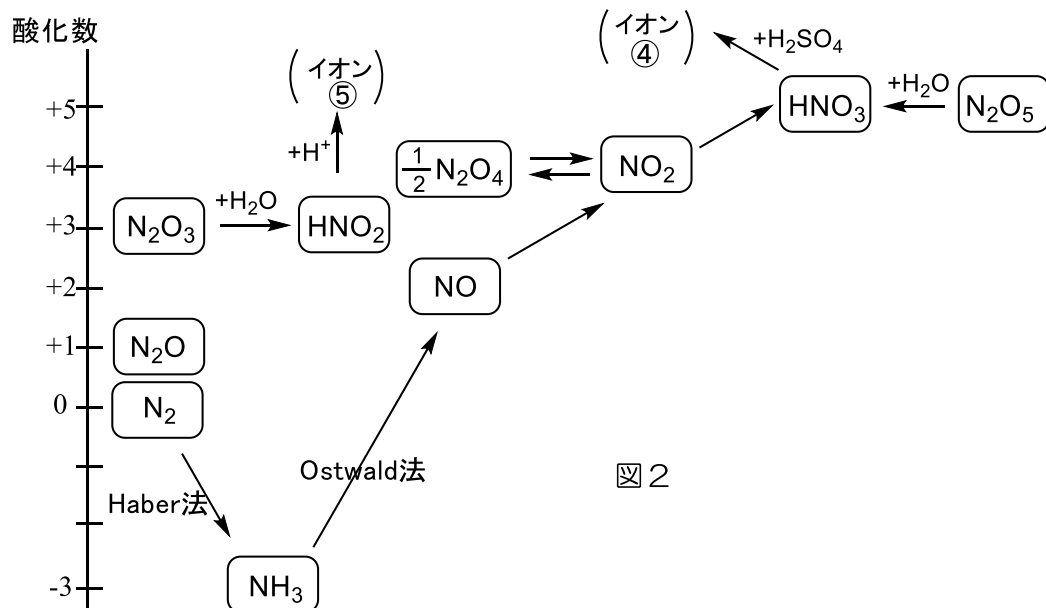
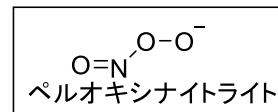


図2

I. 一酸化窒素に関する次の問に答えよ。

問1. 一酸化窒素 NO に関する以下の文章 a~e の正誤を判断し、正しい文には○を、誤った文には×をつけよ。なお、下線部に誤りはないものとする。

- a. 一酸化窒素は反磁性化合物であり、図2中のイオン⑤は常磁性化合物である。
- b. 一酸化窒素の結合次数(BO)は $BO = 2.5$ であり、図2中のイオン⑤の結合次数(BO)は $BO = 3$ である。
- c. 一酸化窒素はスーパーオキシドアニオンラジカルと速やかに反応し、右の構造に示すペルオキシナイトライトを生成する。
この化合物は、チロシンのフェノール部やグアニンの8位などをニトロ化することが知られている。
- d. グリセリンのトリ硝酸エステルであるニトログリセリンは、生体内で、血管拡張作用を示す一酸化窒素を産生することより、狭心症の治療薬として用いられる。
- e. 一酸化窒素は生体内で、D-アルギニンを基質として、NO合成酵素(nitric oxide synthase 通称 NOS)によって発生する。



II. 硝酸に関する以下の文章を読み、問2~3に答えよ。

硝酸は、五酸化二窒素の加水分解によっても得られるが、その工業的製法の一つに、図2に示したようにアンモニア酸化法(オストワルト法)がある。これは、アンモニアを白金ロジウム触媒により酸化して一酸化窒素を得、さらに酸素と反応させて二酸化窒素を得た後、二酸化窒素を水に吸収させることにより硝酸を得るとともに、一酸化窒素を回収する方法である。副生した一酸化窒素を空気と混ぜれば二酸化窒素となり、再び反応に使用できる。

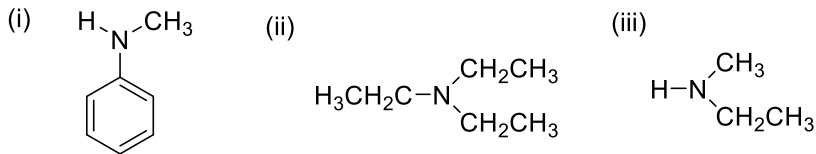
問2. 文章中の下線部の反応は、不均化反応(disproportionation)である。この反応式を記述し、かつ、不均化反応とは何かを、この反応を例にして説明せよ。

問3. 硝酸は酸性条件下で、芳香族のニトロ化剤に用いられる。濃硝酸と濃硫酸の混酸から生成する、強力なニトロ化剤となるイオン④のルイス構造式と窒素原子の混成軌道を記せ。なお、解答の際には、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。

III. その他の窒素酸化物に関する以下の問4~5に答えよ。

問4. 窒素の酸化数が+1である一酸化二窒素 N_2O は、麻酔薬として用いられ、「笑気」とも呼ばれる。 N_2O の共鳴式をルイス構造式で書け。部分電荷がある場合には、部分電荷も記述すること。

問5. 次の(i)~(iii)のアミンと、図2中のイオン⑤との反応で得られる化合物の構造式を記せ。なお、反応が進行しない場合には、NRと記せ。また、反応で得られる化合物は、窒素原子を含むものだけで良い。



4 16族に関する問題

I. 活性酸素種に関する以下の問1~3に答えよ。

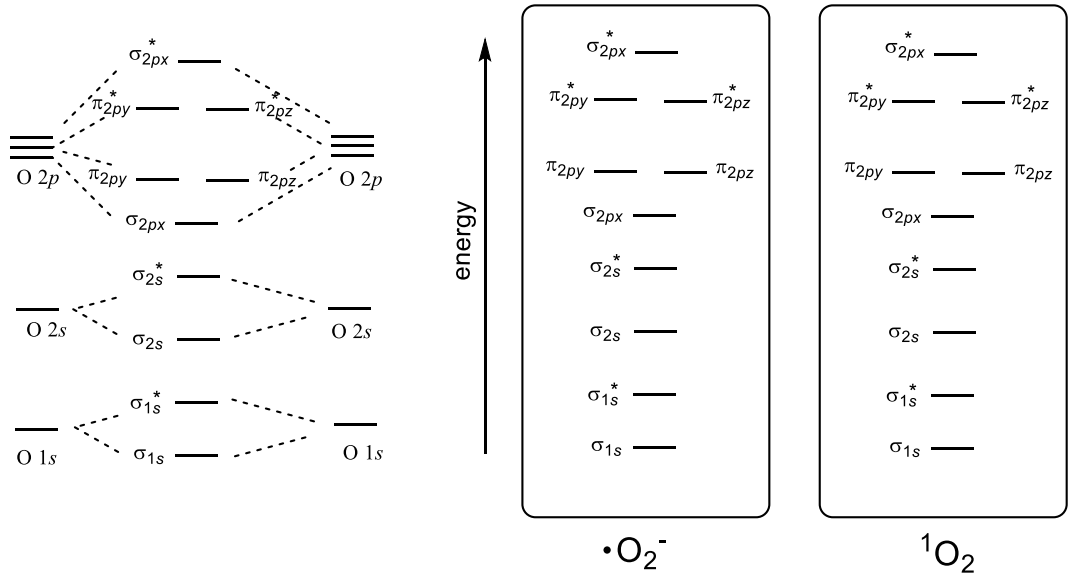
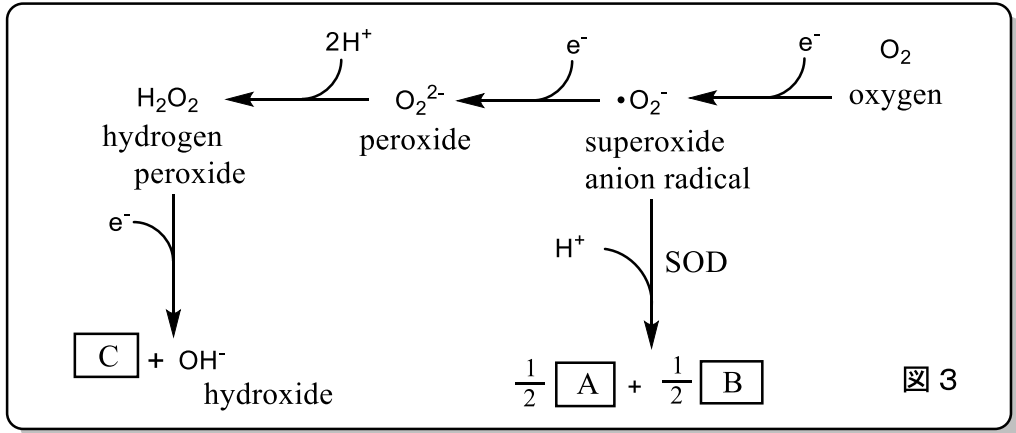


図4

問1. スーパーオキシドアニオンラジカル (superoxide anion radical) および一重項酸素 (singlet oxygen)の電子配置を、右の図4の分子軌道エネルギー準位図に記せ。解答は、解答用紙に記入すること。なお一つの電子は↑で、逆のスピン状態を示すものは↓で示すこと。図中の — は1つの軌道を表す。

問2. 上の図3において、SOD(superoxide dismutase)によりスーパーオキシドアニオンラジカルは、不均化反応により [A] と [B] に分解される。空欄 [A], [B] を埋めよ。(A, Bには化学式, 順不同)

問3. 上の図3において、過酸化水素からFe²⁺の存在下、[C] および水酸化物イオンが生成する反応は [D] 反応とよばれ、この反応で生成するCは、活性酸素中で最も反応性が高い。空欄 [C], [D] を埋めよ。(Cは名称あるいは化学式)

II. 硫黄に関する以下の問いに答えよ。

問4. 右に示す図5の空欄①に関する以下の文章の空欄を埋めよ。なお、解答は、空欄中に指示がある場合には指示に従うこと。

硫黄の単体には殺菌作用はほとんどないが、にきびや慢性湿疹などに3~10%軟膏、懸濁液として硫黄を患部に塗布した場合、作用部位における細菌により [A (化学式)] や [B (化学式)] に変換され、それらが抗菌作用を示す。硫黄の直鎖を構造に有する [A] の構造式は [C (構造式)] である。[B] は弱酸性を示し、腐敗した卵に似た特徴的な強い刺激臭があり、目、皮膚、粘膜を刺激する有毒な気体である。

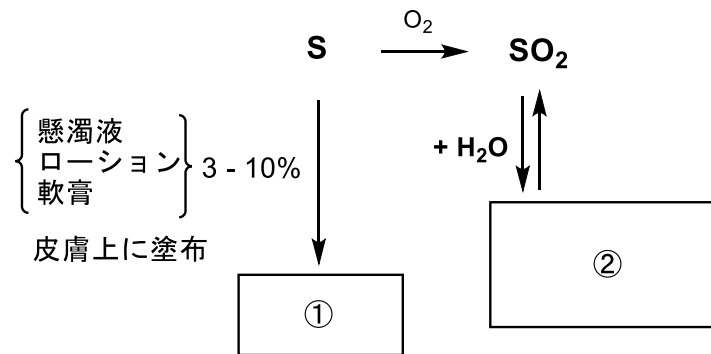


図5

問5. 右に示す図5の空欄②に関する以下の文章の空欄を埋めよ。ただし、解答は、空欄中に指示がある場合には指示に従うこと。

硫黄Sの完全燃焼により生成する二酸化硫黄SO₂は、酸化剤および還元剤として働くことができる。SO₂は水が存在する場合には [D] 剤として働く。SO₂は水にきわめてよく溶けて、その溶液は酸性を呈する。SO₂の水溶液としてのみ存在するH₂SO₃においては電離平衡が成り立ち、水中でプロトン(あるいはH₃O⁺)および2種の陰イオン、すなわち [E (イオン式)] と [F (イオン式)] として存在する。[F] には互変異性体が存在し、その構造 [G (構造式)] からH₂SO₃が還元性を有することがわかる。

5 SBO: 硫黄, リン, ハロゲンの酸化物, オキシ化合物の名称, 構造, 性質を列挙できる. 代表的な無機医薬品を列挙できる.

問1. 次の化合物 1~7のうち、還元性を示す(還元力を有する)化合物の番号をすべて選べ。

1. H₂SO₄ 2. Na₂S₂O₃ 3. H₃PO₄ 4. CaPHO₃ 5. HPH₂O₂ 6. HClO₄ 7. K₂SO₃

問2. 次の文章の(ア)~(エ)を指示に従い埋めよ。

Na₂S₂O₃ (sodium thiosulfate)は、シアン化物イオン(CN⁻)の解毒剤となる。その機構はミトコンドリア中の酵素ロダナーゼの触媒作用により、シアン化物イオンを毒性の弱い [ア] イオン式 or イオン名 に変化させることで解毒することによる。チオ硫酸イオンは反応後、[イ] イオン式 となり、胃腸管から吸収されて体内で酸化を受け [ウ] イオン式 となり、尿中に排泄される。また、Na₂S₂O₃は、種々の場面で利用される。例えば、ヨウ素の定量、脱色などに用いられる。Na₂S₂O₃とヨウ素(I₂)との反応は、水が関与しないかたちで反応式を書けば、次のような反応式が書ける。

化学反応式 (エ) _____

問3. 過塩素酸(perchloric acid), 次亜塩素酸(hypochlorous acid)の塩素原子の酸化数はそれぞれいくらか。+, -の符号とローマ数字で答えよ。

6 錯体に関連する設問.

その4

問1. 骨粗しょう症治療薬の一つであるアレンドロン酸ナトリウムは、ビスホスホネート系に分類される薬剤であり、P-C-P構造を基本骨格としている。

アレンドロン酸ナトリウムの服薬指導をする際に、「カルシウム、マグネシウム等の含量の高いミネラルウォーターや牛乳では飲まないようにしてください。」等という指導を行う。これは、アレンドロン酸ナトリウムがマグネシウムイオンやカルシウムイオンとキレートを形成することにより吸収遅延が起こる可能性があるからである。アレンドロン酸ナトリウムの基本骨格を図6の右側の構造式のような省略形で表したとき、アレ

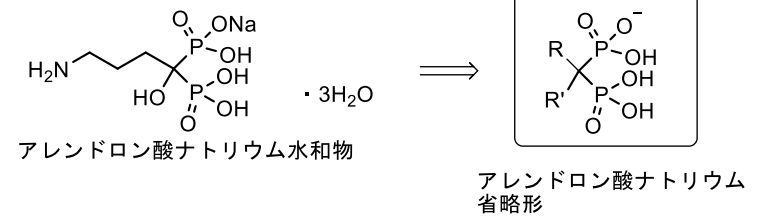
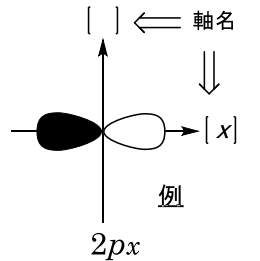


図6

ンドロン酸ナトリウムが二座配位子として働く時の、カルシウムイオンとの1:1のキレート構造を図示せよ。(Na⁺は省略) ただし、アレンドロン酸の構造は図6に示す省略形を用いよ。また、P-C-P骨格の炭素原子に結合している水酸基はキレートに関与しないものとして解答せよ。

問2. コバルトの錯塩であるK₃[CoF₆]は、錯陰イオンは常磁性であり、K₃[Co(CN)₆]は、錯陰イオンが反磁性である。このことより、錯塩中のコバルトイオンのd軌道が、結晶場分裂によって二つのエネルギー準位(t_{2g}軌道とe_g軌道)に分裂したとき、K₃[CoF₆]およびK₃[Co(CN)₆]の各々において、t_{2g}軌道とe_g軌道を電子がどのように占有しているかを、分裂パターン(2つの軌道グループのうち、どちらがt_{2g}で、どちらがe_gかも併記する)とともに解答用紙に図示せよ。ただし、各電子のスピンの向きを矢印(↑, ↓)で区別すること。

問3. 3d軌道のうち、e_g軌道に属するすべての軌道名とその概形を、位相を明らかにして右の例に従って示せ。必要ならば、[]内に軸名を入れよ。

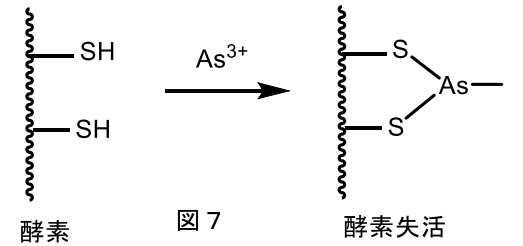


問4. 6配位の八面体型錯体において、d電子が何個から何個の時、理論上、高スピン型と低スピン型の両方が観察されるか、解答用紙に数字を記せ。

問5. [Cu(gly)₂]の化学式で示されるキレート化合物の構造を構造式で記せ。ただし、異性体が存在する場合には、すべての異性体を記せ。

問6. キレートの安定化に及ぼす影響について知るところを記せ。

問7. シメルカプロールはヒ素中毒に対して有効である。シ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7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。



7 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 (II) (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構造式 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. 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NH₃(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。トランス効果を考慮して、理由とともにAかBで答えよ。また、トランス効果とは何かを簡単に説明すること、ただし、トランス効果の大きさは、Cl⁻ > NH₃であることがわかっている。

