

# 無機化学 期末試験

試験時間：90分

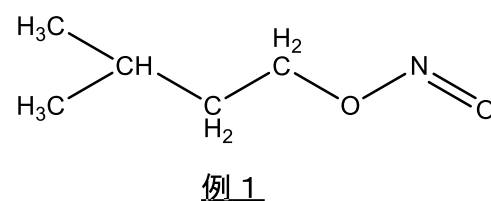
140点満点（中間試験とあわせて200点満点で、120点以上で合格）

## 注 意 事 項

1. 問題用紙（A3サイズ）1枚と解答用紙（A4サイズ）3枚があります。解答用紙3枚のうち1枚は、選択問題（3問7）の解答用紙です。選択問題を解答する者のみ提出してください。それ以外は、草稿用紙として利用してください。なお、選択問題を解答する者であっても、3枚目の裏側は草稿用紙として使用してかまいません。問題用紙、解答用紙ともに両面に印刷がされていますので、試験開始後、必ず両面を確認し、不備があれば申し出てください。解答用紙（その1、その2）の両方に、学籍番号、氏名を記入して下さい。選択問題を解答する者は、その3にも学籍番号・氏名を記入してください。

2. 問題文中に、すべて答えよ、という表記がなされているものは、解答が1つだけではない可能性がありますので、該当するものすべてを答えるよう、注意して下さい。この設問の採点方法は（正答数－誤答数）×基準点です（マイナスになりうる）。

3. 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。



4. 退席する場合は、解答用紙のみ提出してください。

5. 採点結果は、8月7日（予定）より、ユニバーサルパスポートの掲示板に掲示します。

1 SB0：分子軌道の基本概念を説明できる。一酸化窒素の電子配置と性質を説明できる。窒素酸化物の名称、構造、性質を列挙できる。

Harber-Bosch 法ならびに Ostwald 法により、硝酸が空気と水より合成可能となった。右の図1は、これらの過程を図示したものである。以下の問いに答えよ。

問1. アンモニアを Pt を触媒として 900°C 程度に加熱燃焼させると一酸化窒素(NO)が生成する。

NO に関する以下の文章1～4のうち、正しいものはどれか、すべて答えよ。なお、                    部に誤りはないものとする。

1. 一酸化窒素(NO)は遷移金属と錯体を形成する。
2. 一酸化窒素(NO)は1個の未対電子を有し、常磁性化合物である。
3. 一酸化窒素(NO)は生体内で、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<sub>2</sub>が反応して、1モルのNOと1モルのL-シトルリンが生成する。
4. 一酸化窒素(NO)は常温では赤褐色の気体である。

問2. 空欄(ア)、(イ)に適切な数字を埋めよ。

一酸化窒素の結合次数BOはBO = (ア)であり、一酸化窒素から1電子取り除いたNO<sup>+</sup>(ニトロシル陽イオン)の結合次数BOはBO = (イ)である。

問3. NOはO<sub>2</sub>で速やかに酸化されNO<sub>2</sub>となる。NO<sub>2</sub>を約50°Cの温水に吸収させることによりHNO<sub>3</sub>が生成する。このときの下線部の反応を反応式で示せ。

問4. グリセリンのトリ硝酸エステルである化合物は、生体内で一酸化窒素を生じる機構により、高血圧症や狭心症の治療薬に用いられる医薬品である。この化合物の構造式を例1にならって記せ。

問5. 窒素は-3から+5まですべての酸化数が可能である。窒素酸化物のうち、窒素の酸化数が+1であり、麻酔薬として用いられる物質の化学式を記せ。

問6. 以下の文章の空欄(ウ)に適切な化合物の構造式を埋めよ。構造式は例1にならって記せ。

窒素の酸化数が+3の窒素酸化物として、(ウ)が知られている。これは、酸性条件下で亜硝酸より生じる化合物であり、亜硝酸の酸無水物ととらえることができる。(ウ)は、第二級アミンをニトロソ化する。

2 SB0：硫黄、リン、ハロゲンの酸化物、オキソ化合物の名称、構造、性質を列挙できる。軌道の混成について説明できる。

問1. 次の分子式で与えられるオキソ酸あるいはその塩(a)～(c)の名称(英名)を記せ。

(a) HPH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>    (b) NaClO    (c) Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

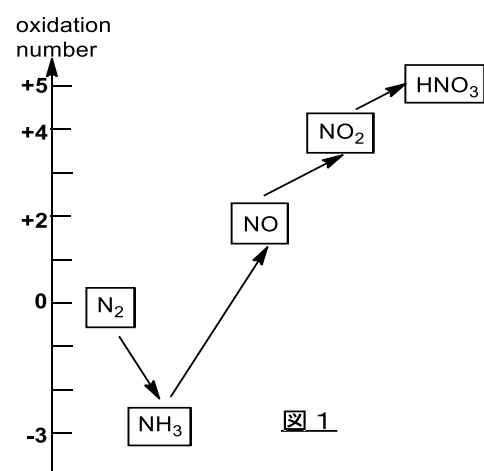
問2. 次の文章の空欄を埋めよ。問1の化合物(c)は、シアン化物イオン(CN<sup>-</sup>)や、Hg, Asなどの重金属の解毒剤となる。シアン化物の解毒機構は、ミトコンドリア中の酵素ロダナーゼの触媒作用により、シアン化物イオンを毒性の弱い(ア)イオン式 or イオン名に変化させることで解毒することによる。S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>イオンは反応後、体内で酸化を受け、最終的に(イ)イオン式となり、尿中に排泄される。

問3. 以下の塩素の4つのオキソ酸について、太字で示したプロトンのpKaが小さいものから並べよ。

**HClO**, **HClO<sub>2</sub>**, **HClO<sub>3</sub>**, **HClO<sub>4</sub>**

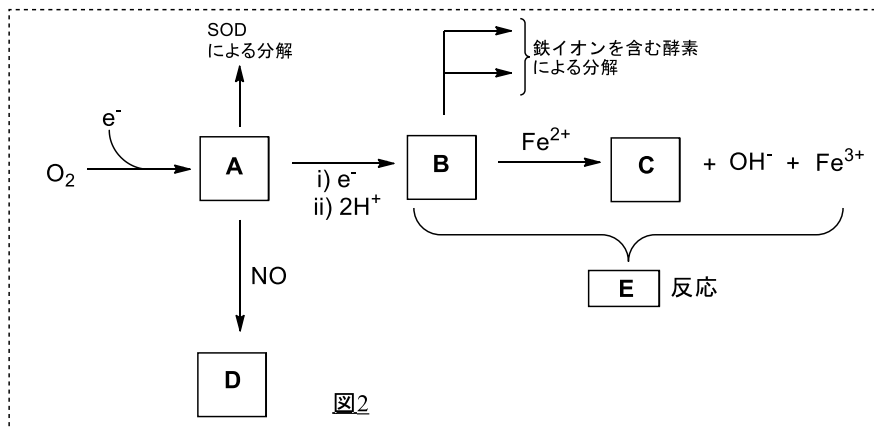
問4. 次の化合物(a)～(e)中の、下線を引いた元素の混成軌道を答えよ。

(a) SO<sub>3</sub>    (b) SOCl<sub>2</sub>    (c) POCl<sub>3</sub>    (d) PCl<sub>5</sub>    (e) Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>



③ SB0：活性酸素種の構造，電子配置と性質を説明できる。活性窒素種 なお，問7は選択問題である。

図2には，活性酸素種の生成，およびそれらの分解反応，または，活性窒素種の生成についてまとめた。活性酸素種・活性窒素種に関する以下の問いに答えよ。



- 問1. 図2において，A, B, Cに当てはまる活性酸素種を化学式で記せ。  
 問2. Aと一酸化窒素(NO)より生じる活性窒素種Dの構造を例1にならって記せ。  
 問3. 酵素SOD (superoxide dismutase)が触媒するAの分解反応を反応式で記せ。  
 問4. 活性酸素種Bは，鉄イオンを含む酵素によって分解される。これら分解反応のうち，不均化反応による分解反応を触媒する酵素名を記し，この反応を例に不均化反応を説明せよ  
 問5. BからCに変換される反応は(E)反応と呼ばれる。(E)にあてはまる言葉を記せ。  
 問6. 図2に挙げた活性酸素種以外に，一重項酸素<sup>1</sup>O<sub>2</sub>も活性酸素種として分類される。一重項酸素の実験室的製法として，過酸化水素と次亜塩素酸イオンとの反応による発生法がある。この反応を，反応式で記せ。

(選択問題・解答用紙その3に解答すること) 問7. 色素増感法による一重項酸素の生成機構について詳細に説明せよ。

④ SB0：代表的な典型元素を列挙し，その特徴を説明できる。代表的な無機医薬品を列挙できる。

以下の問いに答えよ。なお，\_\_\_\_\_部に誤りはないものとする。

問1. 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1~8の中から選べ。

- a. 水溶液中でヨウ素分子は，次亜ヨウ素酸とヨウ素酸とに解離する。  
 b. ヨウ素は，還元作用により殺菌効果を示す。  
 c. 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。  
 d. ヨウ素(I<sub>2</sub>)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。

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

問2. 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1~8の中から選べ。

- a. SiCl<sub>4</sub>は，ルイスの酸である。  
 b. オキシドールは弱塩基性を示す。  
 c. オキシドールの殺菌作用は，その分解により生じるO<sub>2</sub>の酸化作用による。  
 d. 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はなく，硫黄が，皮膚上で硫化水素やペンタチオン酸H<sub>2</sub>S<sub>4</sub>O<sub>6</sub>等に変換され，それらが抗菌作用を示すためである。

	a	b	c	d
1	正	正	正	正
2	正	誤	正	正
3	正	誤	誤	誤
4	正	誤	正	誤
5	誤	正	誤	正
6	誤	正	正	正
7	誤	正	正	正
8	誤	誤	誤	誤

⑤ SB0：配位結合を説明できる。錯体の安定性に与える配位子の構造的要素について説明できる。

問. キレート効果とは何かを説明し，錯体の安定化に及ぼす配位子の構造的要素を列挙して説明せよ。

⑥ SB0：代表的な配位原子，配位子，キレート試薬を列挙できる。代表的な錯体の名称，立体構造，基本的性質を説明できる。

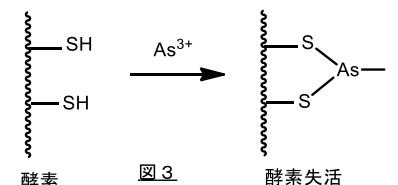
有毒金属による中毒や，無機金属医薬品の多量摂取による中毒などに対して，それら金属イオンの低毒性化あるいは体外排泄を促進させる薬剤(キレート療法剤)投与が有効な治療法となる。キレート療法剤に関する以下の文章に対する問いに答えよ。

ウィルソン病の治療薬であるD-ペニシラミンが2座配位子として働くときのドナー原子は(A)と(I)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トリエチレントラミン(トリエンチン)はCu<sup>2+</sup>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)は，特に鉛，カドミウムの排泄に有効であり，最大(U)座配位子として働く。キレート療法剤と金属含有製剤との併用には注意が必要であり，たとえば，水酸化アルミニウムゲル服用時，D-ペニシラミンを併用するとD-ペニシラミンの(エ)が低下し，D-ペニシラミンの効果が減弱する恐れがある。

問1. 上の文章中の空欄(A)~(エ)を埋めよ。なお，(A)，(I)は元素記号，(ウ)は数字，(エ)は語句。

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，右の図3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 SB0：配位結合を説明できる。生体内に存在する代表的な金属イオンおよび錯体の機能について説明できる。

問1. 一般に，第12族の亜鉛族元素(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もとにして説明せよ。

問2. 次の文章の空欄(A)~(キ)を埋めよ。なお，(A)~(ウ)は数字を，(エ)，(オ)は低スピンか高スピンのどちらかを，(カ)は軌道名を，(キ)は例2にならって図示(必要なら軸名も書く)

一般に，正八面体構造にある金属錯体中の金属イオンが，d軌道に(A)~(イ)個の電子を持つ場合，Δ<sub>o</sub>(t<sub>2g</sub>とe<sub>g</sub>軌道間のエネルギー差)

の大きさによって，高スピンと低スピン両方の型をとることができる。オキシヘモグロビンの場合，Fe<sup>2+</sup>中のd電子の数は(ウ)個であり，そのスピン状態は(エ)である。

一方，デオキシヘモグロビンにおいては，Fe<sup>2+</sup>のスピン状態は(オ)である。デオキシヘモグロビンをも5配位化合物と考えると，結晶場理論によるd軌道の分裂において，最も不安定になる軌道は(カ)であり，その軌道の形は位相も含めて記述すると(キ)である。

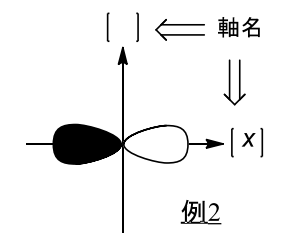
問3. ヘモグロビンが酸素を安定して運搬できる仕組みについて説明せよ。

⑧ SB0：医薬品として用いられる代表的な錯体を列挙できる。錯体の反応性を説明できる。

問1. シスプラチンは細胞膜を通過し，細胞内で，アクア化されて活性中間種となる。このときの活性種の構造を記せ。

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<sup>-</sup>(chloro)で置換するルート(A)と，tetrachloroplatinate(II)の2つの配位子をNH<sub>3</sub>(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，Cl<sup>-</sup> > NH<sub>3</sub>であることがわかっている。

問3. 金属含有医薬品として用いられている化合物の，名称と含有金属種(元素記号)を列挙せよ。名称は，一般名，商品名，和名，英名を問わない。なお，シスプラチンは除外する。



以上，140点満点(+5点)