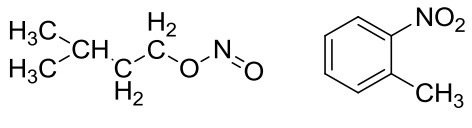


無機化学 期末試験

試験時間：90分

150点満点（小テスト、課題とあわせて200点満点で、120点以上で合格）

注意事項

- 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。問題用紙、解答用紙ともに両面に印刷がされているので、解答用紙（その1、その2、その3）のすべてに、学籍番号、氏名を記入して下さい。
- 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）。
- 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。


例1
- 解答用紙のみ提出して下さい。
- 採点結果は、8月5日（予定）より、ユニバーサルパスポートの掲示板および薬学棟掲示板に不合格者の学籍番号を掲示します。
- 再試験は行いません。
- 試験結果をメールで問い合わせる場合には、ユニパから送られるメールに返信するのではなく、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

1 SBO:13族元素の化合物と性質

問1. 次の3つのハロゲン化ホウ素化合物のうち、ルイス酸性度が最も弱い化合物はどれか。理由とともに答えよ。



問2. 次の反応(a), (b)の結果を予想せよ。なお、反応が進行しない場合には、解答欄にNR (no reaction の略)と記すこと。



問3. ホウ素を含む化合物で、無機ベンゼンといわれている化合物の構造式を記せ。

問4. $[\text{Al}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ が制酸剤として胃酸を中和する時におこる中和反応を記せ。胃酸は H_3O^+ として記述せよ。多段階の反応がある場合には、すべてを記せ。

問5. シボランを NaBH_4 を原料として合成するときの反応式を記せ。

問6. ホウ酸が一塩基酸である理由を反応式を用いて説明せよ。

2 SBO: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。

窒素酸化物に関する以下の問いに答えよ。

問1. 一酸化窒素(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)の結合次数BOは $\text{BO} = 2$ であり、常磁性化合物である。

2. 二酸化窒素(NO_2)を温水に吸収させると、硝酸とともに一酸化窒素が生成する。

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_2 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)は二トロシルカチオンより不安定な化学種である。

問2. 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3. 次の記述(a), (b)に当てはまる窒素酸化物を化学式で答えよ。

(a) 亜硝酸を酸性条件下処理すると生成するこの窒素酸化物は、常温で青色液体であり、第二級アミンをニトロソ化し、発がん性のN-ニトロソ化合物を与える。

(b) この窒素酸化物は、化学的に安定な無色の気体あり、麻酔性を有する。

問4. 市販の硝酸は約70%の濃度の水溶液であり、濃硝酸とも呼ばれる。この濃硝酸と濃硫酸との反応で生じるカチオン種は何か。名称あるいはイオン式で記せ。

3 SBO: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1～4の化合物のうち、還元力を有する化合物の番号をすべて記せ。

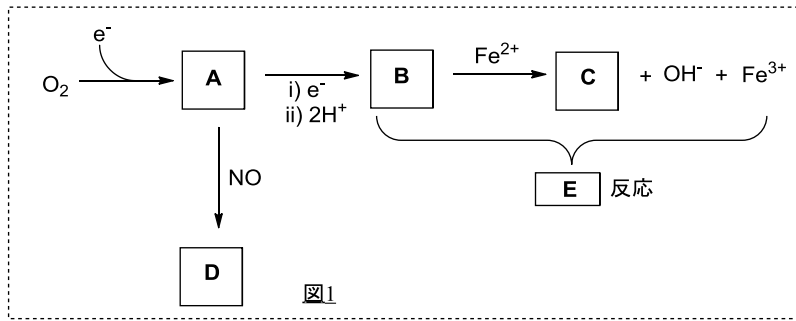
1. orthophosphoric acid 2. sodium sulfite 3. phosphinic acid 4. potassium chlorate

問2. 次の文章の空欄(ア), (イ)を埋めよ.

Sodium thiosulfateは, シアン化物イオン(CN⁻)や, Hg, Asなどの重金属の解毒剤となる. シアン化物イオンの解毒機構は, 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. また, sodium thiosulfateとヨウ素(I₂)との反応では, 水が反応に関与しない形で反応式を書けば, 次のような反応式が書ける. (イ)反応式

4 SBO: 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

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. 化学種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2. BからCが生成するFe²⁺が関与する反応は(E)反応と呼ばれる. (E)にあてはまる言葉を記せ.
 問3. 化学種A, B, Cのうち, 最も反応性の高い活性酸素種はどれか. 名称で記せ.
 問4. 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(F)位を(G)化することが知られている. F, Gを埋めよ.
 問5. 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とカリウムイオン(K⁺)の塩は, 金属カリウムを酸素中燃焼させると生成する.
 b. 化学種A, Bはともに, 酸化剤としてだけでなく, 還元剤としての性質を有する.
 c. 化学種Aと化学種Bにおいて, 酸素原子間の結合距離は, 化学種Aの方が長い.
 d. 化学種Bの3%水溶液は, 弱酸性を示す.

	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			

5 SBO: 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. 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. リチウムは空気中の窒素と反応してLi₃Nとなる.
 b. AlH₄⁻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(LiAlH₄)は, 水素化ホウ素ナトリウムよりも強い還元剤である.
 c. ナトリウムの液体アンモニア溶液は, 還元剤として用いることができる.
 d. 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.

	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
9	1~8に該当なし			

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1~9の中から選べ.

- a. 酸化マグネシウムは水に易溶である.
 b. 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.
 c. 炭酸マグネシウムや炭酸水素ナトリウムは制酸剤として用いられるが, 二次的に下剤としても働く.
 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, 皮膚上で二酸化硫黄やペンタチオン酸 H₂S₅O₆ 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	誤
6	誤	正	誤	正
7	誤	正	正	正
8	誤	誤	誤	誤
9	1~8に該当なし			

6 SBO: 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. 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.

問1. 二座配位子で, ドナー原子が(N, M)となる配位子を一つ構造式で記せ. ただし, エチレンジアミン(en)は除く.

問2. ジメルカプロールはヒ素(As)中毒に対して有効な解毒剤である. ジメルカプロールの構造式を記し, ドナー原子に○を付けよ.

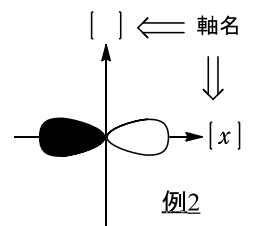
問3. キレート効果とは何か. 簡単に説明せよ.

7 SBO: 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.

次の文章を読み, 以下の問いに答えよ.

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, 三重縮重のt_{2g}軌道と, 二重縮重のe_g軌道に分裂する.



問1. 5個の3d軌道のうち, e_g軌道に属する軌道はどれとどれか. 軌道名と, その概形を位相を明らかにして例2に従って示せ. 必要ならば, []内に軸名を入れよ.

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が, 結晶場分裂によって二つのエネルギー準位に分裂した軌道を電子がどのように占有しているかを解答用紙の図中に示せ. ただし, 各電子のスピン向きを矢印(↑, ↓)で区別すること. また, コバルトの原子番号は27である.

問3. 八面体型錯体において, d電子が何個から何個の時, 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. 四面体型錯体において, 理論上, 高スピン型と低スピン型の両方が観察されるのはd電子が何個から何個の時か, 解答用紙に数字を記せ. (実際には, 低スピン型をとることはまれである)

8 SBO: 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. シスプラチンが配位子交換反応によりアクア化される時の反応機構を説明せよ.

問3. シスプラチンが, DNAと配位子交換するとき, 核酸塩基でどの原子がドナー原子となるか. 解答用紙中のグアニン, アデニンの構造式中に○印をつけよ.