

無機化学 期末試験

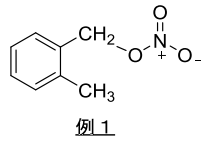
試験時間：90分

100点満点（得点を0.8倍し、レポート、課題とあわせて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、解答用紙は（A4サイズ）3枚です。事前レポートを提出していない者に関しては、追加で解答用紙1枚があるため、計4枚となります。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。その4に関しては、すでに記入済みです。

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. 解答用紙のみ提出してください。

4. 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。

5. 再試験は行いません。

6. 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 SB0：原子の基本的構造について説明できる。原子の電子配置について説明できる。

問1. Naの基底状態の電子配置において、最外殻の原子軌道について、主量子数(n)、方位量子数（副量子数）(l)、および磁気量子数(m)を記せ。

問2. 原子の構造に関するa~dの記述のうち、正しいものの組合せは1~6のうちのどれか。番号で答えよ。

- a. 18族元素の最外殻電子はHeを除き、化学的に安定な s^2p^6 の電子配置をもっている。
- b. ${}_{24}\text{Cr}$ の基底状態での原子の電子配置は $1s^22s^22p^63s^23p^63d^44s^2$ である。
- c. 殻において、主量子数が n の殻には、電子が n^2 個まで入ることができる。
- d. p 軌道は磁場のないところでは、三重に縮重している。

1. (a, b) 2. (a, c) 3. (a, d) 4. (b, c) 5. (b, d) 6. (c, d)

② SB0：典型元素の性質を説明できる。

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高い化合物はどれか。理由とともに答えよ。



問2. シボランは反応性に富み、空気中で自然発火する。シボランと酸素との反応を反応式で記せ。

問3. 水酸化アルミニウムゲル $[\text{Al}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ 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4. 塩化マグネシウムの水和物は、単に加熱しても無水塩とならない。 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を加熱したときの反応を説明し、生成物を記せ。

問5. $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を無水の塩化マグネシウムにする方法を反応式を示して述べよ。

問6. 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、_____部には誤りは無いものとする。

- a. リチウムおよびマグネシウムは空気中の窒素と反応する。
- b. 炭酸マグネシ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。
- c. 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)が使用されている。
- d. カリウムは液体アンモニアに溶解し、その液体アンモニア溶液は、酸化剤として用いることができる。

	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			

③ SB0：典型元素の性質を説明できる。代表的な無機医薬品を列挙できる。

次の文中の空欄(A)から(C)を埋めよ。

解毒剤の解毒機構としては一般に

- 1) 毒物の化学的性質を変えて無毒化する、
- 2) 毒物を体に吸収されない化合物に変化させる、

3) 毒物の作用に拮抗する薬物を用いて解毒する, などがある。

上記の 1), 2) の機構によってチオ硫酸ナトリウムは体内に沈着したヒ素と結合し, これを不溶性の塩として沈殿させ, その排泄を容易にする。またシアン化物イオン中毒に対しても有効で, 酵素ロダナーゼにより, シアン化物イオン CN^- と反応し, 毒性が弱く尿中に排泄しやすい **(A) イオン式** を生成させることができる。上記解毒機構の 3) にあたる例として, ヒ素化合物の解毒作用に用いられる化合物として **(B) 構造式** があり, この場合の解毒機構を説明すれば次の通りである。(なお, ヒ素により機能を阻害された酵素モデルとして解答欄の図を用いよ)

(C) 解毒機構の説明

4) 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。

窒素酸化物に関する以下の問いに答えよ。

問1. 一酸化窒素は血管の平滑筋を弛緩させて血管拡張を起こす。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の名称ならびにその構造式を1つ答えよ。(ただし, 名称は, 和名・英名のどちらでも良い。)

問2. 一酸化窒素に関する以下の文章の正誤を判断し, 正しい場合は解答欄に○を, 誤りの場合は×を記せ。また, 誤りの場合にはその理由を記すこと。ただし, _____ 部には誤りは無いものとする。

- (a) 一酸化窒素は常磁性化合物であり, ニトロシルカチオン(NO^+)は反磁性化合物である。
- (b) 一酸化窒素は遷移金属と錯体を形成する。
- (c) 一酸化窒素は酸素 O_2 と反応して容易に NO_2 になる。
- (d) 生体内では, 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モルの一酸化窒素(NO)と1モルのL-シトルリンが生成する。

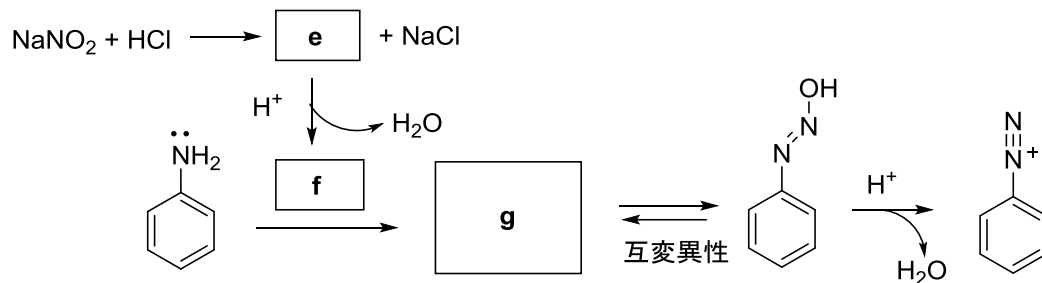
問3. 以下の文章を読み, 問い(ア)~(ウ)に答えよ。

Nitrous acid を酸性条件下処理すると生成する窒素酸化物 **a** は, 常温で青色液体であり, 第二級アミンを **b** 化し, 発がん性の化合物を与える。Nitrous acid のナトリウム塩である sodium nitrite 中の窒素原子の混成軌道は **c** である。①この化合物は, 塩酸性下で芳香族第一級アミンと反応してジアゾ化合物を与える。濃硝酸と濃硫酸の混酸から生成する **d** イオンは, ベンゼンなどの安定な化合物を簡単にニトロ化する。

(ア) 空欄 **a** ~ **d** を埋めよ。ただし, **a** は分子式で, **b** ~ **d** は適切な語句で埋めよ

(イ) 窒素酸化物 **a** と第三級アミンを反応させるとどうなるか答えよ。

(ウ) 下線部①において, アニリンのジアゾ化反応の反応機構は以下の通りである。空欄に当てはまる反応中間体 **e, f, g** を記せ。なお, **e** は分子式で, **f** はイオン式で, **g** は例1にならって構造式で答えよ。



5) SB0: 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。軌道の混成について説明できる。

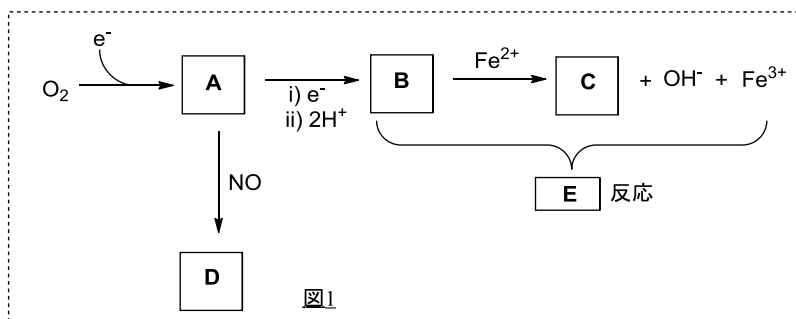
問1. 二塩基酸である H_2PO_3 の構造およびこの化合物が還元性を有する理由を述べよ。

問2. 以下の塩素の4つのオキシ酸について, 太字で示したプロトンの pK_a が大きいものから並べよ。



6) 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

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 Fe^{2+} が関与する反応は **(E)** 反応と呼ばれる。 **(E)** にあてはまる語句を記せ。

問3. 化学種 **A** が生体内でSODを触媒として受ける不均化反応の反応式を記せ。

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下の1~9の中から選べ。

- a. 一重項酸素は, 化学種 **B** に照射することで発生させることができる。
- 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. 酸素分子と化学種 **B** において, 酸素原子間の結合距離は, 化学種 **B** 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			

問6. 化学種 **A** について, 以下の問(ア), (イ)に答えよ。

(ア) 結合次数を求めよ。 (イ) 常磁性か反磁性かを示せ。

7) 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。

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元にして説明せよ。

8 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。

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。

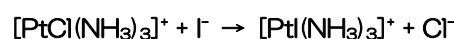
問1. Fe^{2+} 錯体(正八面体)のd軌道電子について、高スピン状態と低スピン状態における電子配置をd軌道の分裂様式と併せて図示し、どちらのイオン半径が大きいかを答えよ。

問2. 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。

9 SB0 : 医薬品として用いられる代表的な錯体を挙げる。錯体の反応性を説明できる。

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

次の配位子置換反応について、反応中間体を明示して機構を説明せよ。その際、錯体の立体構造がわかるように記述すること。



10 SB0 : 医薬品として用いられる代表的な錯体を挙げる。錯体の反応性を説明できる。

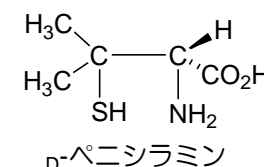
問1. シスプラチンの化学名を英語で記せ。

問2. 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。活性型中間体の構造を記せ。また、細胞内でアクア化が起こる理由を簡単に述べよ。

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

問4. D-ペニシラミンが Hg^{2+} の解毒薬として働くとき、何座配位子として働くと考えられるか。

問5. D-ペニシラミン服用時に水酸化アルミニウムゲルを同時服用すると、D-ペニシラミンの効果が減弱されるおそれがある。その理由を簡単に説明せよ。



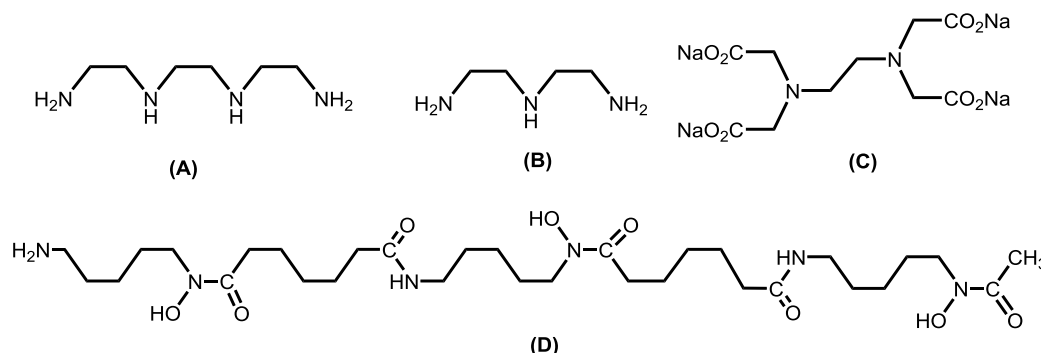
11 SB0 : 代表的な無機医薬品を挙げる。

問1. 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スクラルファート
- (b) ビタミンB₁₂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ック

問2. 次の記述(e), (f)に当てはまる化合物を(A)~(D)の中から選択せよ。

- (e) ウィルソン病に用いられる Cu^{2+} と1:1の安定な錯体を形成するキレート剤。
- (f) 鉄の過剰症であるクーリー貧血(サラセミア)の治療に用いられるキレート剤。



12 (事前にレポート提出した者および時間に余裕のある者) 講義を受講した感想を自由に書いてください。

1 H																	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57-71 ランタノイド	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89-103 アクチノイド															
57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu			
89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr			