

無機化学 期末試験 (2016)

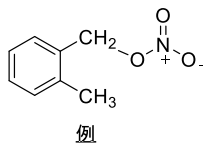
試験時間：90分

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)

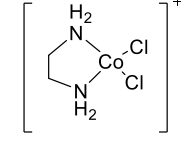
注 意 事 項

1. 問題用紙 (A3サイズ) は2枚 (1枚目は両面, 2枚目は片面), 解答用紙は (A4サイズ) 3枚です. 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.

2. 構造式で答える問題は, 構造式を右の例にならって答えて下さい.



例



3. すべて選べ, 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. (3枚まとめて, 順不同)

5. 採点終了時には, メールでのお知らせをします. また, 採点結果は, 8月10日 (予定) より, 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.

7. 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 原子の基本的構造, 原子の電子配置に関する問題

周期 \ 族	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	La 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	Ac 89-103	Rf 104	Db 105	Sg 106	Bh 107	Hs 108	Mt 109										

問1. ${}_{11}\text{Na}$ 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_ℓ)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. 方位量子数 $\ell = 0$ の軌道は1個であるが, $\ell = 1$ の軌道は2個の軌道からなる.
- b. ${}_{29}\text{Cu}$ の基底状態での原子の電子配置は $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^9 4s^2$ である.
- c. 殻において, 主量子数が n の殻には, 電子が $2n^2$ 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)

問3. 元素周期表にアジアの国としては初めて, 日本発の元素が加わることになった. 理化学研究所の森田浩介博士 (現・九州大学大学院) を中心とする研究グループが発見したこの元素を, 国際機関が新元素であると認定した. 現在, ニホニウムという元素名が提唱されているこの元素の原子番号は何番か. 数字で答えよ.

2 1族・2族元素, ヨウ素に関する問題

以下の問いに答えよ.

問1. 1族および2族元素あるいはその化合物に関する 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, _____ 部には誤りはないものとする.

- 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. カリウムを液体アンモニアに溶解した溶液は, ナフタレンを還元する能力を有する.
- c. 酸化マグネシウムは日本薬局方に収載されている化合物であるが, 制酸剤としての効用のほか, 瀉下 (しゃげ) 薬 (いわゆる下剤) としての効用も有する.
- d. すべてのアルカリ金属の炭酸塩は熱に安定である.

	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			

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. 水中でヨウ素分子の一部は、次亜ヨウ素酸とヨウ化水素酸になる。
- b. ヨウ素(I₂)は、黒紫色の固体であり、昇華性を有する。
- 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(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。

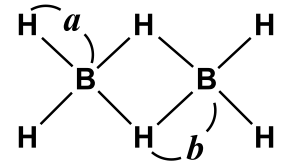
	a	b	c	d
1	正	正	正	誤
2	正	誤	正	正
3	正	正	誤	正
4	正	誤	誤	誤
5	誤	正	正	正
6	誤	誤	正	正
7	誤	正	誤	誤
8	誤	誤	誤	誤
9	1~8に該当なし			

③ ホウ素に関する問題

ホウ素に関する次の文章に関して、以下の問いに答えよ。

問1. ホウ酸が酸性を示す理由を説明せよ。

問2. ホウ素の水素化物としてジボランはよく知られている。ジボランは、三中心二電子結合を有し、その構造はユニークである。右図に示したジボランの構造式において2つのB-H結合の結合長 a, b を比較すると、a b である。空欄に>, <, =のいずれかを埋め、結合長 a, b の大小関係を示せ。



問3. ジボランは非常に反応性に富んでいる化合物である。水とは瞬時に反応する。ジボランと水の反応を反応式で示せ。

④ 窒素酸化物に関する問題

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。右の図は、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. 原子AとBのどちらが酸素原子か、記号で答えよ。

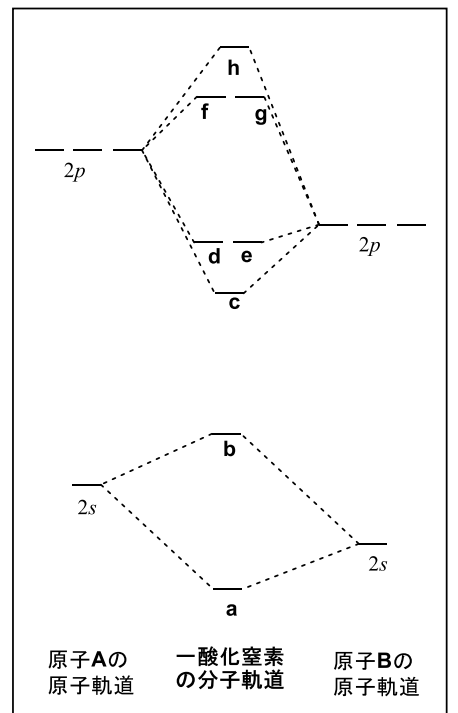
問2. 図の分子軌道に、電子を異なるスピン状態に対して↑, ↓を書き入れることで、一酸化窒素の基底状態での電子配置を解答用紙の準位図に記せ。

問3. 軌道 a~hのうち、結合性、反結合性を問わず、すべてのσ軌道を選び、記号で答えよ。

問4. 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1個の不対電子を有し、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			



問5. 濃硝酸と濃硫酸の混酸から、さらに強力なニトロ化剤となる化学種が生成して、ベンゼンなどの安定な化合物を簡

単にニトロ化する。濃硫酸と濃硝酸との反応を反応式で記せ。

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

以下のI, IIの設問に答えよ。

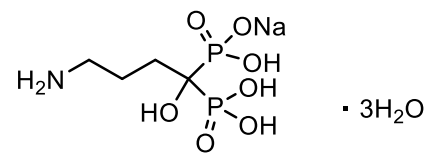
I. 67歳女性の骨粗しょう症患者に対し、処方に基づき以下のような服薬指導をおこなった。

(処方)

アレンドロン酸ナトリウム水和物 35 mg 1錠
1日1回 起床時(毎週月曜日のみ) 6日分

[服薬指導]

- A. 服用後は少なくとも30分は横にならない。
- B. コップ1杯の水(約180 mL)で飲む。
- C. ミネラルウォーターや牛乳で飲まない。



アレンドロン酸ナトリウム水和物

アレンドロン酸ナトリウム水和物はビスホスホネート系の骨粗しょう症治療薬である。

問1. Cの注意をした理由は、カルシウムイオンやマグネシウムイオンが薬剤の吸収を抑制するからである。なぜ、これらのイオンが吸収を遅らせるのか、最もふさわしい理由を選び、番号で答えよ。

- 1. これら1価のイオンはアレンドロン酸とキレートを形成するため。
- 2. これら2価のイオンはアレンドロン酸とキレートを形成するため。
- 3. これらのイオンにより、ホスホン酸が遊離し、薬剤が塩を形成するため。
- 4. これらのイオンによりホスホン酸が遊離し、薬剤がミセルを形成するため。
- 5. これらのイオンにより、ホスホン酸が遊離し、沈殿してしまうため。

II. 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。

問2. 次のオキシ酸およびその塩(1)~(6)のうち、還元性を示す化合物の番号をすべて選べ。

- (1) sulfuric acid (2) sodium thiosulfate (3) orthophosphoric acid (4) phosphonic acid
- (5) metaperiodic acid (6) hypochlorous acid

問3. 次の文章の(ア)、(イ)を指示に従い埋めよ。

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、体内で酸化を受け(イ)イオン式となり、尿中に排泄される。シアン化物イオンの解毒剤としては、他に、亜硝酸イソアミルがあるが、その解毒機構は sodium thiosulfate の場合とは異なる。

6 活性酸素に関する設問

酸素分子は1電子還元されやすく、①スーパーオキシドアニオンラジカルが生成する。また、酸素分子を2電子還元するとペルオキシアニオンになり、そのプロトン化体が②過酸化水素である。

問1. 下線部①のスーパーオキシドアニオンラジカルはラジカルの性質を持ち、一酸化窒素と素早く反応する。この時に生成する化学種は、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。この化学種の構造あるいは名称を記せ。構造式の場合には、例にならって記せ。

問2. 下線部②の過酸化水素は、生体内において鉄イオンを含む酵素により分解が加速される。カタラーゼは不均化反応により過酸化水素が分解される反応を触媒する。この不均化反応の反応式を記せ。

問3. スーパーオキシドアニオンラジカルと過酸化水素において、酸素-酸素原子間の結合距離はどちらが長い。化合物名で答えよ。

問4. スーパーオキシドアニオンラジカルおよび過酸化水素の性質について、次の文章中の[]に当てはまるものを番号で答えよ。

スーパーオキシドアニオンラジカルと過酸化水素で、酸化性・還元性の両方の性質を有しているのは[]。

1. 両方の化合物である
2. スーパーオキシドアニオンラジカルのみである
3. 過酸化水素のみである
4. どちらでもない

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の構造を例にならって記せ。ただし、異性体などがある場合にはすべて記せ。

問2. 下記の錯体 1, 2 の安定性を比較すると、1の方が安定な錯体である。これは[]効果による。[]に適切な語句を入れよ。

1. [Cu(en)₂]²⁺
2. [Cu(NH₃)₄]²⁺

問3. 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。Co³⁺錯体(正八面体、d⁶錯体)において、6個のd軌道電子の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せよ。また、有効イオン半径は、高スピン状態と低スピン状態ではどちらが大きい。解答用紙の正しい方を○で囲め。

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 金属を含有する医薬品に関する問題

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種となる。シスプラチンがモノアクア化された活性種の構造は①構造式である。シスプラチンが細胞内でアクア化される理由は、②イオン式あるいはイオンの名称の濃度が細胞外より細胞内で低いためである。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。また、1, 2-架橋の形成は、モノアクア体がDNAと結合し、さらにもう一回のアクア化を経て隣接の核酸塩基との配位子交換が起こる経路も考えられる。空欄を指示に従って埋めよ。構造式は例にならって記せ。

問2. 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、すべてを記せ。

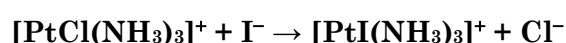
問3. 金属を含む医薬品は、最近増加し注目されてきている。以下の医薬品中に含まれる金属は何か。元素記号で答えよ。

- (1) ポラプレジック
- (2) オーラノフィン
- (3) トリセノックス
- (4) シアノコバラミン

9 配位子交換反応に関する問題

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は、どちらの機構で反応が進行するか。また、その反応機構を、反応中間体を明示して説明せよ。その際、立体構造がわかるように記述すること。



10 キレート医薬品に関する問題

次の記述中の空欄(ア)～(エ)を埋めよ。ただし、(ア)、(イ)に当てはまる化合物は下記の構造式群(A)～(F)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、Cu²⁺:(イ)= (ウ):1のキレートを形成する。(ア)はCu²⁺との錯体形成能を有するとともに、イオン半径の大きなHg²⁺やPb²⁺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。

(構造式群)

