

# 無機化学 期末試験 (2015)

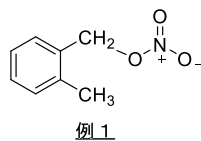
試験時間：90分

100点満点 (得点を0.8倍し、レポート、小テストとあわせて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. 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. すべて選べ, などの問題は, (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.

5. 採点結果は, 8月3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 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低い化合物はどれか. 理由とともに答えよ.



問2. ボランの二量体であるジボランは反応性に富む物質である. 沸点 $-92.6^\circ\text{C}$ の気体で,  $\text{BF}_3$ を出発原料として合成できる.  $\text{BF}_3$ を出発原料として合成するときの反応式を記せ.

問3. 合成ケイ酸アルミニウムの組成式は  $\text{Al}_4(\text{Si}_3\text{O}_8)_3$  と表される. 服用すると, 胃酸を徐々に中和し, その結果生じた物質は, 胃壁保護作用, 胃への収斂 (しゅうれん) 作用を示す. この時の反応式を, 胃酸を  $\text{HCl}$  として記せ. また, 反応式中, 胃への収斂作用を示す化合物に下線をつけよ.

問4. 次の文章(i), (ii)それぞれの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 (選択肢は共通). ただし, \_\_\_\_\_部には誤りは無いものとする.

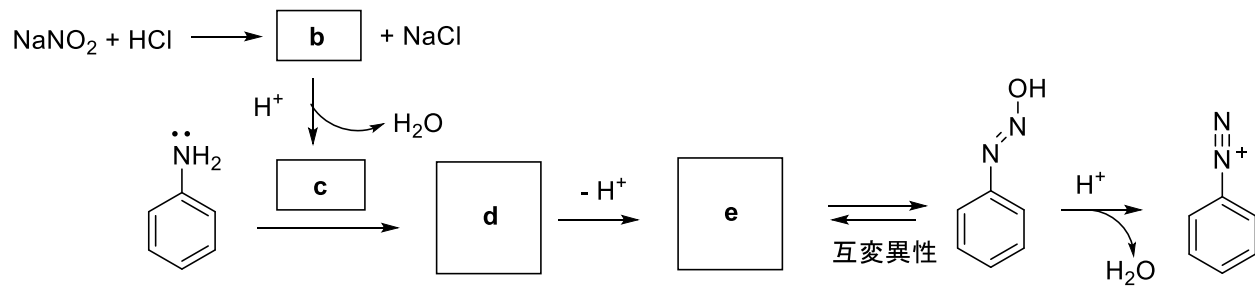
	a	b	c	d
(i)				
a. ナトリウムを燃焼させて酸素と反応させると主生成物として過酸化物である $\text{Na}_2\text{O}_2$ が, カリウムを燃焼させて酸素と反応させると主生成物として超酸化物である $\text{KO}_2$ が生成する.	1 正	正	正	誤
b. ナトリウムを液体アンモニアに溶解した溶液は, ナフタレンを還元する能力を有する.	2 正	誤	正	正
c. $\text{Li}^+$ は抗躁作用を有するが, 血中濃度の上昇による副作用を抑えるために, 易溶性の炭酸リチウムが日本薬局方に収載されている.	3 正	正	誤	正
d. ヒ素の毒性は高いが, 医療分野では, 急性前骨髄球性白血病治療薬として三酸化二ヒ素 ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ) が使用されている.	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		

- (ii)
- a. 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あるが, 実際には, その一部は, 細菌によって硫化水素やペンタチオン酸  $\text{H}_2\text{S}_5\text{O}_4$  等に変換され, 不活性化されてしまう.
  - b. すべてのアルカリ金属の炭酸塩は熱に安定である.
  - c. ヨウ素 ( $\text{I}_2$ ) 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.
  - d. 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 ( $\text{KI}$ ) の形で製剤したものである.

2 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. 硝酸は酸性条件下で芳香族のニトロ化剤として用いられる. 濃硝酸と濃硫酸の混酸から, さらに強力なニトロ化剤として, a が生成して, ベンゼン等の安定な化合物を簡単にニトロ化する. Sodium nitrite は芳香族第一級アミンと反応してジアゾニウムイオン塩を生成するジアゾ化剤として用いられる. この反応は第一級アミンの *N*-ニトロソ体が不安定なため下式のように進行する.



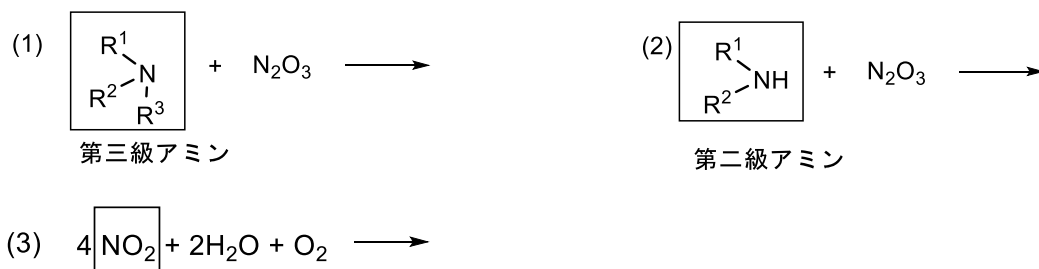
空欄 a には適切な化学種（イオン式か、名前のどちらか）を、空欄 b, c, d については、b は分子式で、c はイオン式で、d は例 1 にならって構造式で埋めよ。（e は解答の必要なし）

問 2. 一酸化窒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。

- a 一酸化窒素は反常磁性化合物であり、ニトロシルカチオン( $\text{NO}^+$ )は常磁性化合物である。  
 b 一酸化窒素中の窒素の酸化数は+II であり、常温で気体である。  
 c 一酸化窒素の結合次数(BO)は  $\text{BO} = 2.5$  であり、ニトロシルカチオン( $\text{NO}^+$ )の結合次数(BO)は  $\text{BO} = 2$  である。  
 d 一酸化窒素には麻酔性が有り、医療現場で使われている。

	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 3. 次の反応(1)~(3)が進行するかどうかを判断し、進行する場合には生成物を、進行しない場合には N.R. と記せ。(N.R. = no reaction). 反応が進行する場合の生成物は、反応式左辺の  で囲った化合物の変化形のみ記せ。また、係数が付く場合には、係数を併せて記せ。



③ 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。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。

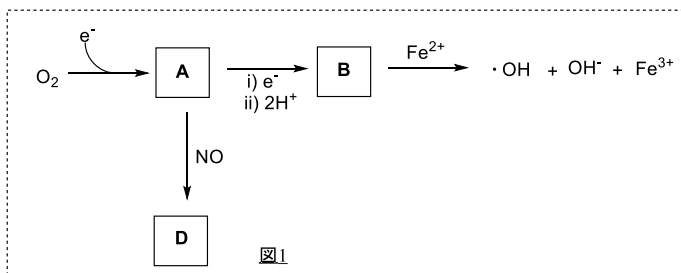
- (1) sulfuric acid (2) sodium thiosulfate (3) orthophosphoric acid (4) phosphonic acid  
 (5) sulfur dioxide (6) hypochlorous acid (7) potassium sulfite

問 2. 次の文章の (ア) ~ (エ) を指示に従い埋めよ。

問 1 化合物(2)の sodium thiosulfate は、シアン化物イオン( $\text{CN}^-$ )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、sodium thiosulfate 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。Sodium thiosulfate とヨウ素( $\text{I}_2$ )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。  
 反応式 (エ)

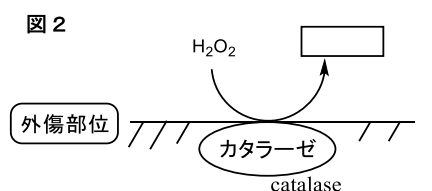
④ SB0 : 活性酸素種の構造、電子配置と性質を説明できる。活性窒素種

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. 酸素分子( $\text{O}_2$ )と化学種 A, B の 3 種の化学種の酸素-酸素原子間の結合距離を比較し、距離の長い順に記せ。

問 2. 図 2 に示すように、外傷部位をオキシドールで消毒する際、過酸化水素はカタラーゼにより不均化反応を受ける。この不均化反応を化学反応式で記せ。



問 3. 活性窒素種 D は、チロシンのフェノール部位や、グアニンをニトロ化する。活性窒素種 D の構造を例 1 にならって記せ。

問 4. 活性酸素種の 1 つである一重項酸素  $^1\text{O}_2$  は、実験室的には次亜塩素酸イオンと過酸化水素との反応で生成させることができる。この反応を反応式で記せ。

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 の結合次数(BO)は  $\text{BO} = 2$  である。  
 b 化学種 A は常磁性である。  
 c 化学種 A は、酸化剤としてだけでなく、還元剤としての性質も持ち併せている。  
 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 SB0 : 代表的な配位原子、配位子、キレート試薬を列挙できる。配位結合を説明できる。

問 1. 次の配位子のうち、配位原子として窒素原子を含む配位子はどれか、すべて選べ、また、選択した配位子における、すべての配位原子と最大配位数を答えよ、配位原子の記述方法は、例えば、窒素原子と酸素原子 1 つずつの二座配位子だったら、(N, O) と答えよ。また、配位数は、数字で答えよ。

- (1) gly (2) dppe (3) en (4) bpy

問 2. 次の錯体のうち、キレート化合物をすべて選べ。

- (1)  $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$  (2)  $[\text{Co}(\text{en})_2]\text{Cl}_3$  (3)  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (4)  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$

問 3. 次の 5 つの単座配位子を、強い配位子場（共有結合性が大きい）の順に並べよ。（解答は番号で）

- $\text{I}^-$   $\text{Cl}^-$   $\text{H}_2\text{O}$   $\text{CN}^-$   $\text{NH}_3$

問 4. 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。Mn<sup>3+</sup> 錯体（正八面体、 $d^4$  錯体）において、4 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。

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

シスプラチンは細胞膜を通過し、細胞内で、①2回のアクア化を経て②活性中間種となる。その活性中間種がDNAの塩基と配位子交換して結合することにより抗腫瘍活性を発現する。

問1. 下線部①で、一回目のアクア化が起こるときの配位子交換反応の機構を説明せよ。

問2. 下線部②の活性型中間体の構造を記せ。

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。

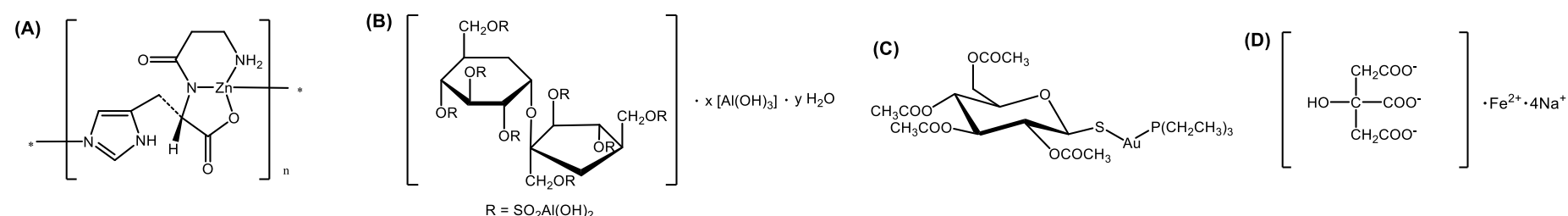
7 SBO : 錯体の反応性を説明できる。配位結合を説明できる。

次のa~dの文章の正誤を判断し、正しければ○を、誤りがあれば×とし、誤りの部分を正せ。

- a. ヘモグロビン中の鉄イオンとデオキシヘモグロビン中の鉄イオンでは、ヘモグロビン中の鉄イオンのほうが有効イオン半径が大きい。
- b. すべての金属錯体において *d-d* 遷移は観測される。
- c. ビタミン B<sub>12</sub> (シアノコバラミン) は、ポルフィリン類似のコリン環を有し、その構造中にコバルトイオンを含んでいる。
- d. プレオマイシンの抗腫瘍活性発現には、二価の鉄イオン(Fe<sup>2+</sup>)が関与する。

8 SBO : 代表的な無機医薬品を挙げて、

問1. 以下の(A)~(D)の医薬品の薬効を<薬効群>から選んで数字で答えよ。

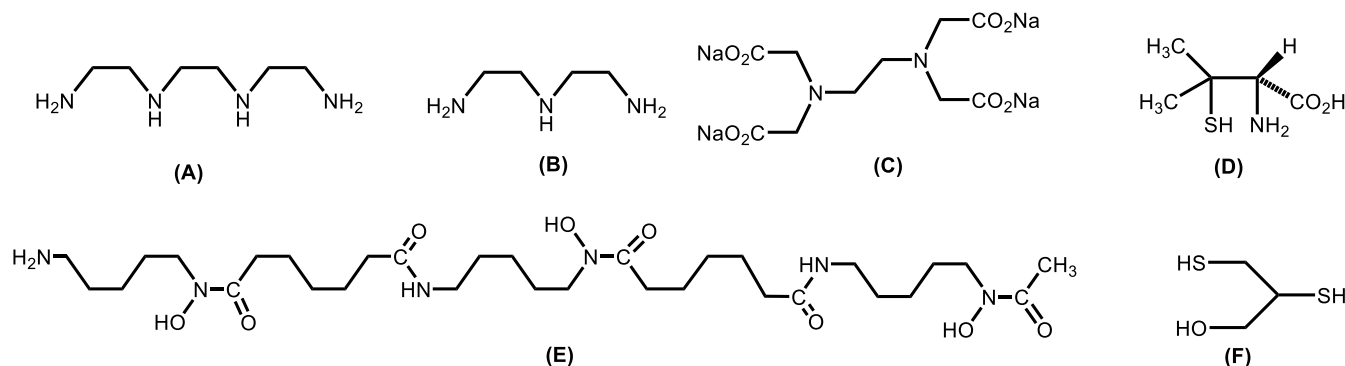


- <薬効群> 1. 消化性潰瘍治療薬 2. 鉄欠乏性貧血治療薬 3. リウマチ治療薬 4. 脳梗塞治療薬 5. 結膜炎治療薬

問2. 次の記述中の空欄(ア)~(オ)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、(オ)には適切な文章を入れよ。

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)が選択される。(イ)は四座配位子で、Cu<sup>2+</sup>:(イ) = (ウ) : 1 のキレートを形成する。(ア)はCd<sup>2+</sup>やPb<sup>2+</sup>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。また、(ア)を服用時に、水酸化アルミニウムゲルを同時に服用すると、(ア)の効果が減弱されるおそれがある。その理由は、(オ)。

(構造式群)



9 (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																																													
<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse; text-align: center;"> <tr> <td>57 La</td><td>58 Ce</td><td>59 Pr</td><td>60 Nd</td><td>61 Pm</td><td>62 Sm</td><td>63 Eu</td><td>64 Gd</td><td>65 Tb</td><td>66 Dy</td><td>67 Ho</td><td>68 Er</td><td>69 Tm</td><td>70 Yb</td><td>71 Lu</td> </tr> <tr> <td>89 Ac</td><td>90 Th</td><td>91 Pa</td><td>92 U</td><td>93 Np</td><td>94 Pu</td><td>95 Am</td><td>96 Cm</td><td>97 Bk</td><td>98 Cf</td><td>99 Es</td><td>100 Fm</td><td>101 Md</td><td>102 No</td><td>103 Lr</td> </tr> </table>																		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
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																																	