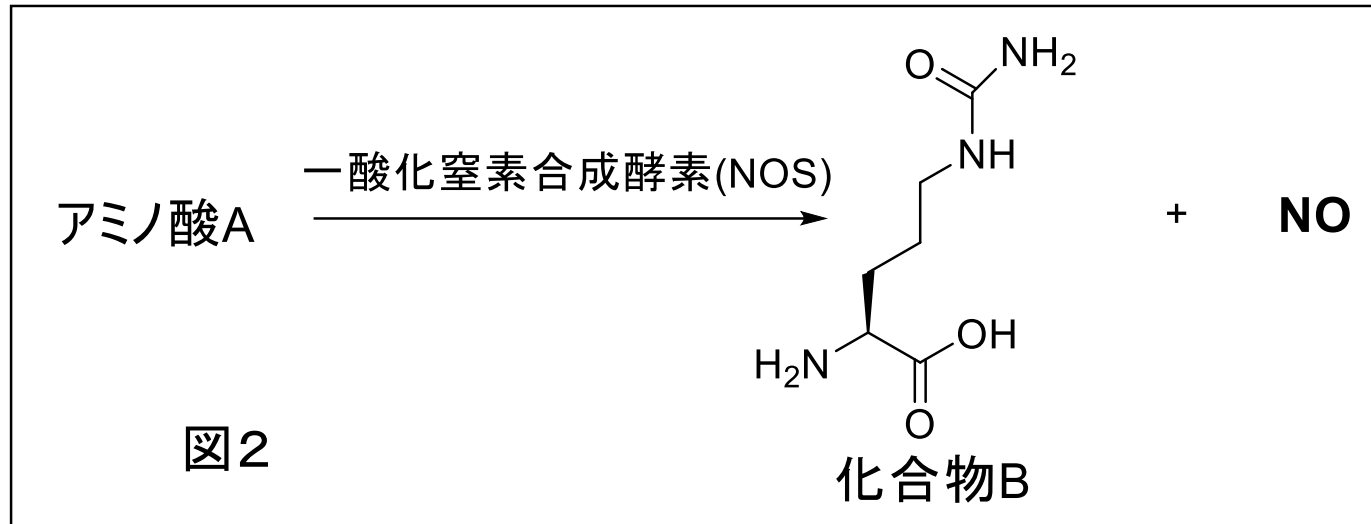


問1. 一酸化窒素(NO)に関する以下の文章a~eのうち, 正しい文章を全て選べ.
 なお, 下線部には, 誤りはないものとする. 下の図2は生体内での一酸化窒素の生成経路を示すものである. (完全解) ただし, _____部には誤りはないものとする.



- a. 図2におけるアミノ酸AはL-グルタミンである。
- b. 一酸化窒素は2つの不対電子をもち, 常磁性を示す。
- c. 図2における一酸化窒素の酸素原子は, 酸素分子(O₂)由来である。
- d. グリセリンのトリ硝酸エステルであるニトログリセリンは, 生体内で, 血管拡張作用を示す一酸化窒素を産生することより, 狭心症の治療薬として用いられる。
- e. 図2における化合物BはL-オルニチンである。

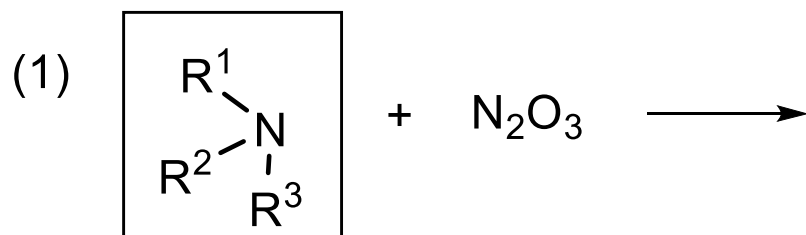
問2. 3つの窒素酸化物イオン(NO_2^- , NO^+ , NO_3^-)について, 以下の問に答えよ.

(a) 窒素-酸素結合長が長くなる順に並べよ.

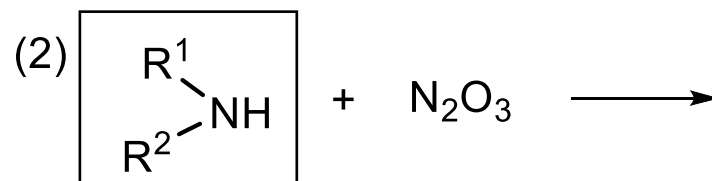
(b) 窒素-酸素結合エネルギーが増大する順に並べよ.

問3. 二酸化窒素は, 一部二量体を形成している. 二酸化窒素の構造式から二量体の構造式を予測し, 考えられるすべての構造を, おおよそその結合角が分かるように記せ.
(テキストp76 9番の解答では不十分)

問4. 次の反応(1), (2)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.



脂肪族第三級アミン



脂肪族第二級アミン

2 硝酸に関する以下の文章を読み, 問2~3に答えよ.

硝酸は, 五酸化二窒素の加水分解によっても得られるが, その工業的製法の一つに, 図2に示したようにアンモニア酸化法(オストワルト法)がある. これは, アンモニアを白金ロジウム触媒により酸化して一酸化窒素を得, さらに酸素と反応させて二酸化窒素を得た後, 二酸化窒素を水に吸収させることにより硝酸を

得るとともに、一酸化窒素を回収する方法である。 副生した一酸化窒素を空気と混ぜれば二酸化窒素となり、再び反応に使用できる。

問1. 文章中の下線部の反応は、不均化反応(disproportionation)である。この反応式を記述し、かつ、不均化反応とは何かを、この反応を例にして説明せよ。

問2. 硝酸は酸性条件下で、芳香族のニトロ化剤に用いられる。濃硝酸と濃硫酸の混酸から生成する、強力なニトロ化剤となるイオン種のルイス構造式と窒素原子の混成軌道を記せ。なお、解答の際には、おおよその分子形がわかるように記せ。また、原子間結合は、結合価標を用い、それ以外の価電子および部分電荷はすべて記せ。

3

活性酸素種に関する以下の問1～3に答えよ。

図3に、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。

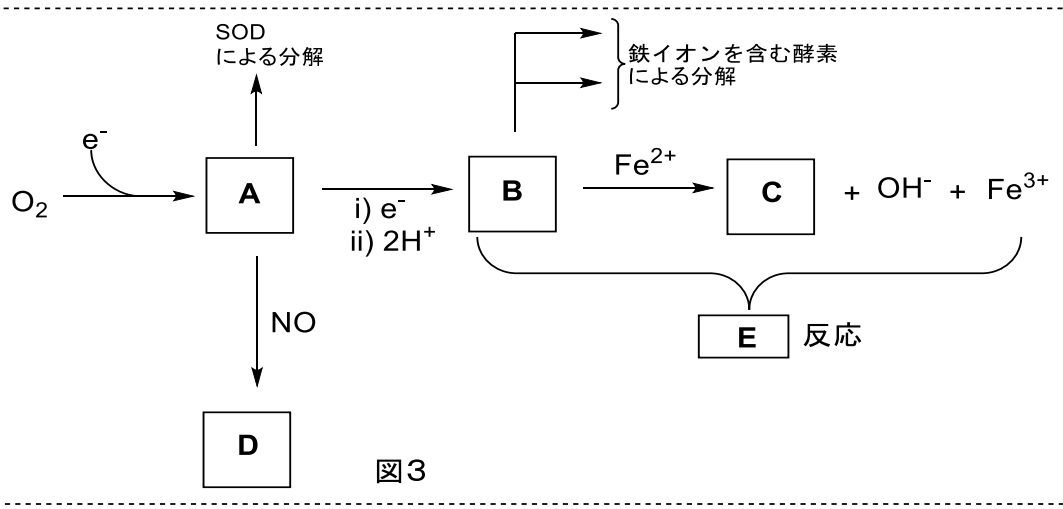
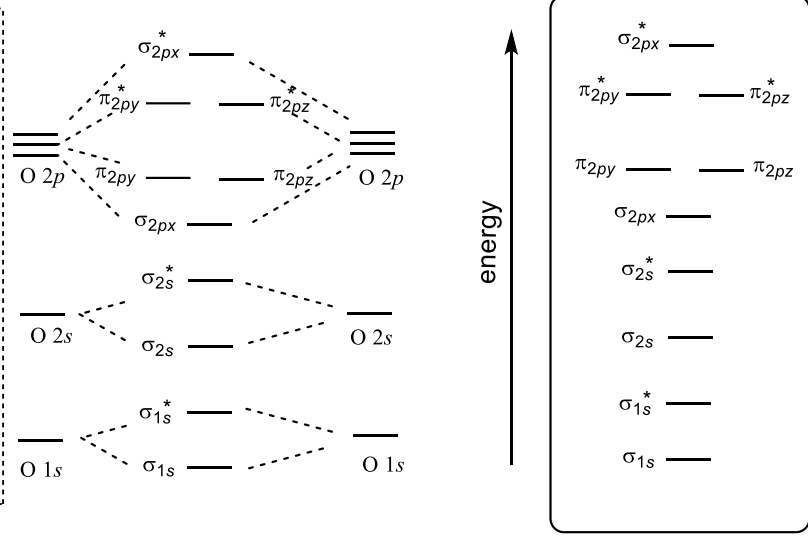


図3



A

問1. 図3において、Aに当てはまる活性酸素種の分子軌道エネルギー準位図に電子を埋めよ。解答は、解答用紙に記入すること。なお一つの電子は↑で、逆のスピンの状態を示すものは↓で示すこと。図中の— は1つの軌道を表す。

問2. 図3における化学種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。

問3. 図3において、Aと一酸化窒素(NO)より生じる活性酸素種Dの構造を記せ。

問4. 図3において、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。これら分解反応において、不均化反応によりBが分解される反応式を記し、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3におけるAおよびB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。

AとB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. Aのみである
3. Bのみである
4. どちらでもない

問7. 図3における活性酸素種以外に、一重項酸素 1O_2 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。

問8. 二酸素の化学種 O_2^+ , O_2 , O_2^- , O_2^{2-} について、酸素—酸素結合の切断が容易な順を示せ。

4

硫黄に関する以下の問いに答えよ。

問1. 以下の文章のA~Cを埋めよ。なお、解答は、指示がある場合には指示に従うこと。

硫黄の単体には殺菌作用はほとんどないが、にきびや慢性湿疹などに3~10%軟膏、懸濁液として硫黄を患部に塗布した場合、作用部位における細菌によりA(化学式)やB(化学式)に変換され、それらが抗菌作用を示す。硫黄の直鎖を構造に有するAの構造式はC(構造式)である。Bは弱酸性を示し、腐敗した卵に似た特徴的な強い刺激臭があり、目、皮膚、粘膜を刺激する有毒な気体である。

問2. 以下の文章のD~Fを埋めよ。ただし、解答は、空欄中に指示がある場合には指示に従うこと。

硫黄Sの完全燃焼により生成する二酸化硫黄 SO_2 は、酸化剤および還元剤として働くことができる。 SO_2 は水が存在する場合にはD剤として働く。 SO_2 は水にきわめてよく溶けて、その溶液は酸性を呈する。 SO_2 の水溶液としてのみ存在する H_2SO_3 においては電離平衡が成り立ち、水中でプロトン(あるいは H_3O^+)および2種の陰イオン、すなわちE(イオン式)とF(イオン式)として存在する。Fには互変異性体が存在する。

解答省略