

平成 16 (2004) 年度

慶應義塾大学入学試験問題

医 学 部

理 科

- 注 意
1. 受験番号と氏名を解答用紙に必ず記入してください。
 2. 受験番号は、所定欄のわく内に一字一字記入してください。
 3. 解答は、必ず解答用紙の所定の欄に記入してください。
 4. 問題用紙の余白は計算および下書き用です。
 5. この冊子の総ページ数は24ページです。試験開始の合図とともにすべてのページが揃っているか確認してください。ページが抜けていたり重複していたら直ちに監督者に申し出てください。

化学

解答は解答用紙の所定の欄に記入すること。

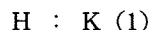
必要なら、原子量として次の値を用いよ：C, 12.0；H, 1.0；O, 16.0；N, 14.0.

I 次の文を読み、問いに答えよ。

窒素の単体は大気の約 80 % を占めており、我々にとって非常に身近な存在であり、常温では化学的に安定である。しかし、高温では種々の反応を行い、さまざまな化合物をつくる。例えば、酸素とは色々な酸化数の化合物をつくる。窒素酸化物の一つである 一酸化窒素は空気中では直ちに酸化され、二酸化窒素になる。 ^(a) 二酸化窒素は、低温では二量体（2 分子間で結合したもの）になる。 ^(b) この反応は可逆反応であり、二量体 1 mol が生成するときには、57.2 kJ の熱が放出される。

今、純粋なこの二量体 0.276 g を先を封じた無色透明なガラス製の注射器の中に入れ、27 °C、1.0 atm に保った。 ^(c) その後、ピストンの位置を固定して、この注射器を氷水の入ったビーカーに浸けた。 ^(d)

1. 窒素原子の電子配置を示せ。例えば、水素原子の場合であれば、次のように記す：



2. 窒素分子の電子式と構造式を示せ。
3. 下線部 (a) の反応式を示せ。また、酸化される元素の元素記号とその元素の酸化数の変化を示せ。
4. 下線部 (b) で二量体 1 mol が生成するときの熱化学方程式を示せ。
5. 下線部 (c) の条件では、二量体の 20 % が二酸化窒素になる。平衡状態に達したときの内容積は何 ml か。また、この反応の 27 °C における平衡定数を求めよ。これらの計算過程も簡潔に記せ。なお、気体は理想気体と仮定せよ。
6. 下線部 (d) の操作により観察される試料の色の変化について、理由とともに簡潔に説明せよ。なお、注射器の内容積の温度による変化は無視せよ。

II 次の文を読み、問いに答えよ。

化合物 A, B, C は、炭素、水素、酸素からなるベンゼン二置換体である。化合物 A は、塩化鉄(III)による呈色反応を示した。化合物 A を酸性条件下で加水分解すると化合物 B とエタノールを生じた。化合物 B を無水酢酸と混合し、少量の濃硫酸を加えて反応させると化合物 C を生じた。145.6 mg の化合物 C を完全燃焼させると、二酸化炭素が 330.0 mg、水が 67.5 mg 得られた。なお、化合物 C の分子量は、200 以下であった。

1. 化合物 C の組成式を求めよ。なお、計算過程も簡潔に説明せよ。
2. 化合物 C の分子式を求めよ。
3. 化合物 B の構造式を描け。可能な構造式が複数個考えられる場合にはそれらをすべて描け。
4. 化合物 B の異性体のうち、ベンゼン一置換体であり、分子内に環構造としてはベンゼン環のみを含み、かつ不斉炭素原子を有する化合物は考えられるか。考えられる場合には、その構造式を描き、不斉炭素原子に * 印を付けよ。可能な構造式が複数個考えられる場合には、それらをすべて描け。なお、光学異性体は区別して描く必要はない。また、そのような化合物が原理的にあり得ない場合には、解答欄に「なし」と記せ。

III 次の文を読み、問いに答えよ。

グルカンとはグルコースから構成される多糖の総称である。天然の多糖の中でもっとも多量に存在しており、 α -グルコースが縮合重合した α -グルカンと β -グルコースが縮合重合した β -グルカンの二種類がある。

ある菌体から未知の α -グルカンを分離し、精製した。この α -グルカンは主鎖が直鎖状で、ところどころにグルコース単位1個からなる枝をもつ構造をしていた。分子量は 2.3×10^5 であった。

この α -グルカンの結合様式を調べる目的で、一定量の精製した α -グルカンをメチル化剤で徹底的にメチル化し、 α -グルカンのヒドロキシル基の水素をすべてメチル基に置換、即ち、 $-OH$ 基をすべて $-OCH_3$ 基にした。次にこのような処理をした試料のグルコース単位間のエーテル結合を希硫酸で完全に加水分解した。ただし、この加水分解条件では CH_3O- 基は変化しないものとする。加水分解後の生成物を分析すると、化合物I、II、IIIがそれぞれモル百分率（モル%）9.1%、81.8%、9.1%で得られた。ここで、化合物Iはグルコースの炭素番号2, 3, 4, 6位の4箇所のヒドロキシル基が、化合物IIは2, 3, 4位の3箇所のヒドロキシル基が、化合物IIIは2, 4位の2箇所のヒドロキシル基がメチル化されたものである。なお、この α -グルカンの主鎖の各末端に位置していたメチル化糖は少量であり、無視しうるものとする。

1. 図1にグルコースの鎖状構造を示した。図で太線で描いた結合は、手前にある結合である。図を参考にして、 α -グルコースの環状構造を図示せよ。環状構造において手前にある結合は太線で描き、炭素原子には番号も付けよ（炭素原子に付ける1~6の番号は鎖状構造における番号と対応するように付けること）。

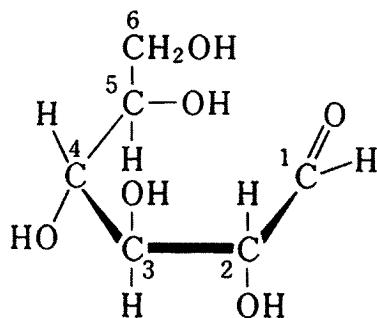


図1

2. メチル化糖の分析結果をもとに、この α -グルカンの主鎖に関わるグルコース単位間の可能なすべての結合様式とそのように考えた理由を記せ。なお、一つの α -グルコースの m 位の炭素ともう一つの α -グルコースの n 位の炭素のところで縮合している場合、その結合様式を (m, n) と記すことにする。ここで、 $m \leq n$ とする。

3. この α -グルカンにおいて、分枝点（枝分かれをしている箇所）となっているグルコース単位は、全体を構成するグルコース単位の何%と考えられるか。そのように考えた理由とともに答えよ。
4. この α -グルカン 1 mol における分枝点は何個と考えられるか。計算式を示して答えよ。
5. 上述の実験で、10.6 mg の化合物Ⅲを得た。メチル化する前の α -グルカンは理論上何 mg であったか。計算式も示せ。