

第1問

次の文章(a), (b)を読んで, 問1～問7に答えよ。

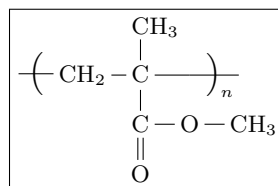
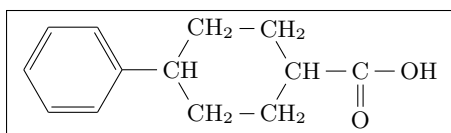
- (a) 分子式 $C_5H_{10}O_3$ の化合物 A に無水酢酸を加えて (あ) 化すると, 分子式 $C_7H_{12}O_4$ の化合物 B が得られた。化合物 A および化合物 B を, 水酸化ナトリウム水溶液中で加熱して (い) 化すると, とともに分子式 $C_4H_7O_3Na$ の化合物 C が得られた。化合物 C の水溶液に硫酸を加えて酸性にすると, 分子式 $C_4H_6O_2$ をもつ五員環の環状構造の化合物 D が得られた。

化合物 E は分子式 $C_5H_8O_2$ の六員環化合物で, 化合物 D と同じ官能基を持つ。化合物 E の環を開いて重合させると, 重合体 F が得られた。このような開環重合反応は, カプロラクタムを重合させてナイロン6をつくる反応でも見られる。

問1 文中の (あ), (い) に適した語句を記入せよ。

問2 化合物 A～D の構造式を記せ。構造式を記入例にならって記せ。

構造式の記入例：



問3 重合体 F の構造式を記せ。

問4 ナイロン6の構造式を記せ。

(b) 分子式 $C_8H_{10}O$ のヒドロキシ基をもつ化合物 G, H, I, J がある。化合物 G, H, I はベンゼンの一置換体または二置換体であり, J はベンゼンの三置換体である。化合物 G を二クロム酸カリウムの硫酸酸性水溶液を用いて, おだやかに酸化したところ, 化合物 K が得られた。化合物 K は銀鏡反応を示した。化合物 H, および H を酸化して得られるケトンは, ともにヨードホルム反応を示した。化合物 G と H をそれぞれ脱水したところ, どちらからも同じ化合物 L が生じた。化合物 I と J は, ともに塩化鉄 (III) 水溶液を加えると, 青紫色の呈色反応を示した。

問 5 化合物 G, H, I, K, L の構造式を記せ。ただし, I については可能な異性体の構造式をすべて記せ,

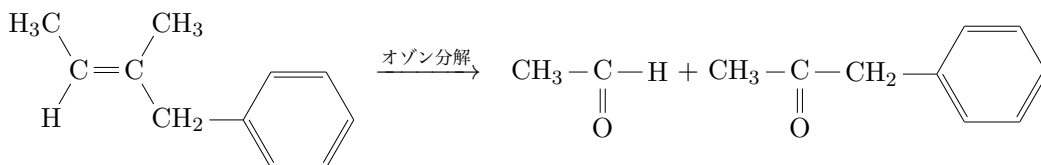
問 6 化合物 J には, いくつの異性体が存在するか, 答えよ。

問 7 銀鏡反応に用いられる試薬は何か。

第2問

次の(a), (b)について、問1～問9に答えよ。解答はそれぞれ所定の解答欄に記入せよ。

- (a) 炭素—炭素の二重結合は、オゾン分解により、次の反応例に示すように酸化的に切断される。原子量は $H = 1.0$, $C = 12.0$, $O = 16.0$ とし、標準状態の気体 1 mol の体積は 22.4 リットルとする。構造式は次の例にならって記せ。



カルボニル基を3つもち、不斉炭素をもたず、分子式 $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_6$ で示される化合物 A 10.0 g に白金触媒により常圧で十分 amounts の水素 (H_2) を反応させると、標準状態において 0.732 リットルの水素が消費されて化合物 B が生じた。一方、1 mol の化合物 A を水酸化ナトリウム水溶液で完全に加水分解し、中和したところ、化合物 C, D, E がそれぞれ 1 mol, 2 mol, 1 mol 生成した。化合物 C は粘性の高い液体であり、天然の油脂を加水分解して得られる分子量 92.0 の化合物と同じ物質であった。また、化合物 D および化合物 E は銀鏡反応を示さなかった。化合物 E をオゾン分解するとベンズアルデヒドと化合物 F が得られた。

問1 化合物 B の分子式を記せ。

問2 化合物 C の名称を記せ。

問3 化合物 D および F の構造式を記せ。

問4 化合物 E として考えられる構造は2つある。その2つの構造式を記せ。

問5 化合物 A に水素を反応させて生じた化合物 B の構造式を記せ。

(b) 乳酸は不斉炭素原子を1つもつヒドロキシ酸であり、L-乳酸とD-乳酸の2つの鏡像異性体が存在する。特にL-乳酸はトウモロコシなどの植物から大量に得られることから、L-乳酸を重合させたポリ-L-乳酸はバイオプラスチックとして盛んに研究されている。しかし、L-乳酸を直接重合しても、高い重合度のポリ-L-乳酸は得られなかった。そこで、図1のようにL-乳酸2分子を脱水縮合させることで環状構造をもつL-ラクチドを合成し、開環重合を行ったところ、高い重合度のポリ-L-乳酸が得られた。

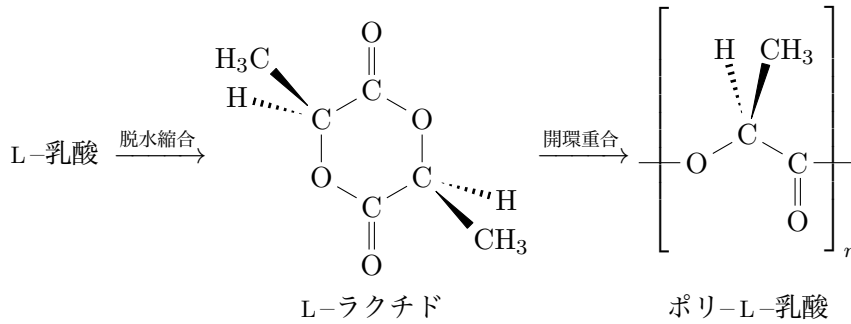


図1

問6 L-ラクチドは、図1に示すような立体構造をもつ。図1に示す結合のうち、 \blacktriangleright で示す結合は紙面の手前側に、 \cdots は紙面の奥側に伸びていることを表す。図2にL-乳酸の鏡像異性体であるD-乳酸の立体構造を示す。 および に入る原子または原子団を化学式で答えよ。

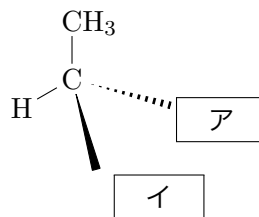


図2 D-乳酸

問7 ラクチドの立体異性体は全部で3つある。L-ラクチドを除く、残り2つのラクチドの異性体の立体構造を、図1のL-ラクチドの例にならって構造式で示せ。

問8 L-ラクチドとその鏡像異性体であるD-ラクチドの等量混合物を用いて開環重合したところ、L-乳酸部位とD-乳酸部位が不規則に配列したポリ-DL-乳酸が得られた。このポリ-DL-乳酸と先に得られたポリ-L-乳酸のかたさを比較した結果、ポリ-L-乳酸の方がかたかった。ポリ-L-乳酸のほうがかたかった理由について、「分子鎖の配列」、「結晶部分の割合」という2つの語句を用いて、30字以内で記述せよ。

問9 以下の文章中の{ウ}～{オ}について、{ }内の適切な語句を選び、その番号をそれぞれ解答欄に記入せよ。

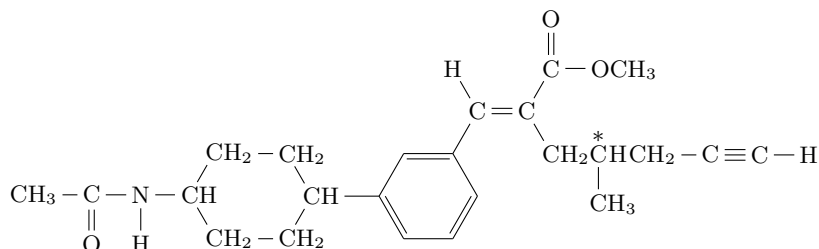
D-ラクチドを開環重合してポリ-D-乳酸を合成した。このポリ-D-乳酸の密度は{ウ：1. D-乳酸, 2. ポリ-L-乳酸, 3. ポリ-DL-乳酸}と同じであった。ポリ-D-乳酸とポリ-L-乳酸では、水酸化ナトリウム水溶液による加水分解のされやすさは{エ：1. 同じであった, 2. 異なっていた}。また、ポリ-D-乳酸とポリ-L-乳酸では、土壌中の微生物がもつ酵素による生分解のされやすさは、大部分の酵素において、{オ：1. 同じであった, 2. 異なっていた}。

第3問

次の文章を読み、問ア～オに答えよ。必要があれば以下の値を用いよ。構造式は下記の例のように示せ。

元 素	H	C	O	I
原子量	1.0	12.0	16.0	127

構造式の描き方例。*印をつけた炭素原子は不斉炭素原子を表す。

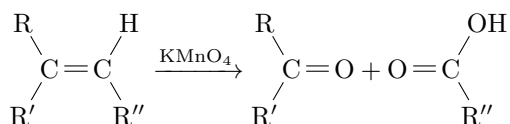


みかんの皮は、昔から漢方薬や入浴剤として使われている。その果皮の成分として、炭素原子と水素原子からなる化合物 A が得られた。化合物 A は不斉炭素原子を有し、常温常圧で無色透明の液体である。化合物 A の構造を決定するために以下のような実験を行なった。

実験 1 ある一定量の化合物 A を完全燃焼させたところ、二酸化炭素 11.0 mg と水 3.6 mg が得られた。また分子量の測定値は 138 ± 3 であった。

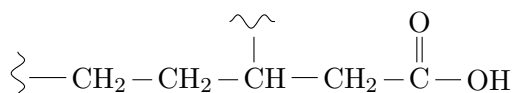
実験 2 化合物 A 50.0 mg に水素を付加させたところ、標準状態に換算して 16.5 mL の H_2 を吸収し、飽和化合物 B を生じた（ただし、標準状態の H_2 1.00 mol の体積は 22.4 L とする）。

実験 3 下記のアルケンを酸性の過マンガン酸カリウム溶液中で熱すると、ケトンとカルボン酸を生じる。

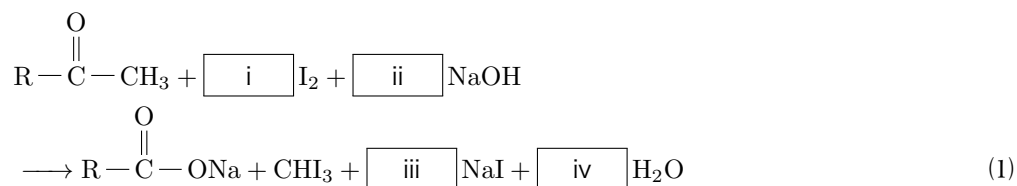


(R, R', R'': 炭化水素基)

化合物 A を酸性の過マンガン酸カリウム溶液中で熱すると、生成物の一つとして以下の部分構造を持つモノカルボン酸（一価カルボン酸）C が得られた。



実験4 ヨードホルム反応は以下の式(1)に従って進行するという。



モノカルボン酸 C はヨードホルム反応を示し、モノカルボン酸 C 0.100 mol に対して、消費されたヨウ素 I₂ の重量は 152.4 g であった。この実験と実験3の結果から、モノカルボン酸 C の構造が決定できた。

〔問〕

- ア 化合物 A の分子式を求めよ。
- イ 実験2から、化合物 A に含まれる不飽和結合の種類と数について、2通りの組み合わせが考えられる。それぞれ記せ。
- ウ 式(1)の係数 $\boxed{\text{i}}$ ~ $\boxed{\text{iv}}$ を記せ。
- エ 上記実験1~4で得られた情報から、化合物 A として考えられる構造式は3種類に絞られる。これらの構造式を記せ。ただし光学異性体は同一の化合物とみなす。
- オ 実験2で得られた飽和化合物 B は不斉炭素原子をもたないことがわかった。この情報により問エで推定された候補の中から化合物 A を特定することができた。その構造式を示せ。また化合物 A の不斉炭素原子を*で記せ。

【出典】

- | | | | | |
|-------|------|---------|---------|---|
| 第 1 問 | 京都大学 | 1992 年度 | 化学問題 | Ⅲ |
| 第 2 問 | 京都大学 | 2017 年度 | 化学問題 | Ⅲ |
| 第 3 問 | 東京大学 | 2011 年度 | 第 3 問 I | |