

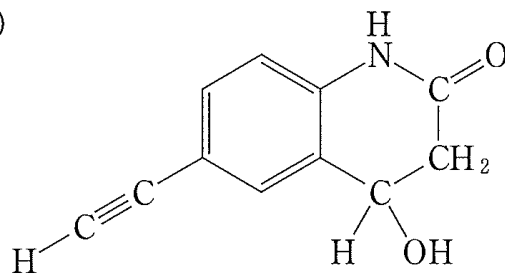
化 学

第1問

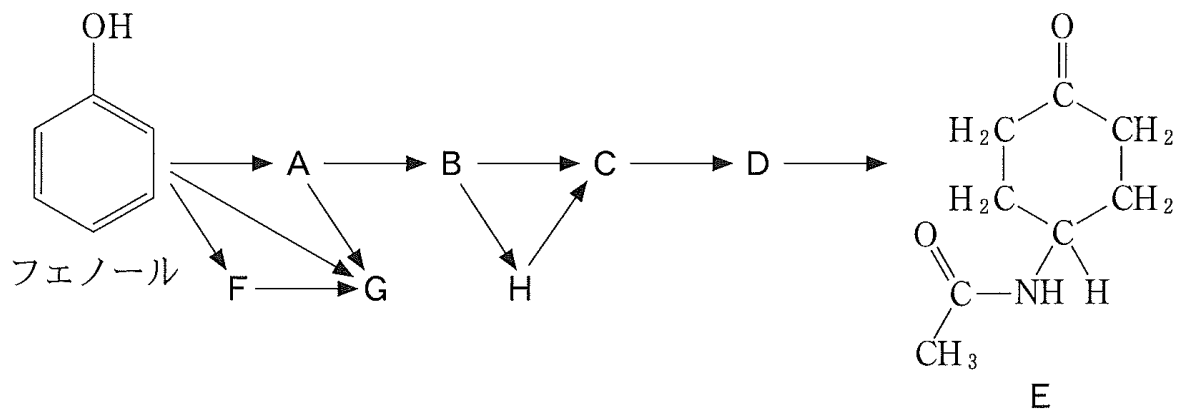
次の文章を読み、問ア～ケに答えよ。必要があれば以下の値を用いよ。構造式を示す場合は、例にならって、不斉炭素原子上の置換様式(紙面の上下)を特定しない構造式で示すこと。

元 素	H	C	N	O
原子量	1.0	12.0	14.0	16.0

(構造式の例)



フェノールでは、様々な置換反応がベンゼン環上の特定の位置で起こりやすい。この置換反応は、多様な医薬品や合成樹脂を合成する際に利用される。そこで、フェノールから下記の化合物 A, B, C および D を経由して、医薬品と関連する化合物 E を合成する計画を立て、以下の実験 1～8 を行った。



実験 1 : フェノールに、希硝酸を作用させると、互いに同じ分子式を持つ A と化合物 F の混合物が得られた。この混合物から、A と F を分離した。

実験 2 : フェノールに、濃硝酸と濃硫酸の混合物を加えて加熱し、十分に反応させると、化合物 G が得られた。A および F を、それぞれ同条件で反応させても、G が得られた。

実験 3 : A を濃塩酸中で鉄と処理した。その後、炭酸水素ナトリウム水溶液を加えたところ、二酸化炭素が気体として発生し B が得られた。

実験 4 : B に、水溶液中で X を作用させると C が得られた。

実験 5 : B に、希硫酸中で X を作用させると、C と異なる化合物 H が得られた。H は、塩化鉄(III)水溶液で呈色しなかった。

実験 6 : H に、Y の水溶液を作用させた後に、希硫酸を加えたところ、C と酢酸が得られた。C と酢酸の物質量の比は、1 : 1 であった。

実験 7 : C に、ニッケルを触媒として Z を作用させると、D が得られたが、未反応の C も残った。そこで C と D の混合物のエーテル溶液を分液ロートに移し、Y の水溶液を加えてよく振った。水層とエーテル層を分離した後、エーテル層を濃縮して D を得た。

実験 8 : D に、硫酸酸性の二クロム酸カリウム水溶液を作用させると、目的とする E が得られた。

フェノールとホルムアルデヒドの重合反応により、電気絶縁性に優れるフェノール樹脂が合成できる。塩基性触媒存在下にて処理すると、フェノールとホルムアルデヒドは、付加反応と縮合反応を連続的に起こし、フェノールの特定の位置が置換されたレゾールが生成する。レゾールを加熱すると、フェノール樹脂が得られる。

これに関連する以下の実験 9 ~ 11 を行った。

実験 9 : フェノールとホルムアルデヒドを物質量の比 2 : 3 で重合し、さらに加熱すると、フェノール樹脂が得られた。

実験 10 : 実験 9 で得られたフェノール樹脂を完全燃焼させたところ、水と二酸化炭素が生成した。

実験 11 : 示性式 $C_6H_4(CH_3)OH$ で表されるクレゾールは、三種類の異性体を持つ。塩基性触媒存在下、クレゾールとホルムアルデヒドの重合反応により三種類のクレゾールに対応する生成物を得た。三種類の生成物をそれぞれ加熱すると、一つの生成物のみがフェノール樹脂と同様の硬い樹脂になった。

〔問〕

- ア 化合物 A の構造式を示せ。
- イ 化合物 G の構造式を示せ。
- ウ 化合物 H の構造式を示せ。
- エ 化合物 D の構造式を示せ。また、D には立体異性体が、いくつ存在しうるか答えよ。
- オ X, Y および Z の物質名をそれぞれ書け。
- カ 実験 7 の分液操作で C と D が分離できる理由を述べよ。
- キ 下線部①のレゾールの例としてフェノール 2 分子とホルムアルデヒド 1 分子の反応において得られる化合物 I がある。I は、2 分子のフェノールのベンゼン環がメチレン基($-\text{CH}_2-$)によってつながれた構造を持つ。I の構造式をすべて示せ。
- ク 実験 10 において生成した水に対する二酸化炭素の重量比を有効数字 2 桁で求めよ。なお、実験 9 においては、反応が完全に進行したものとする。
- ケ 実験 11 において硬い樹脂を与えるクレゾールの異性体の構造式を示し、それが硬化した理由および他の異性体が硬化しなかった理由を述べよ。