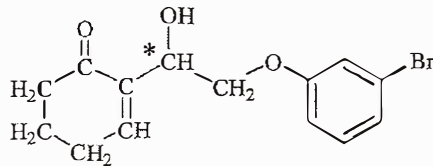


化 学

第 1 問

次の I, II の各問に答えよ。構造式は例にならって示せ。構造式を示す際には不斉炭素原子に*を付けること。ただし、立体異性体を区別して考える必要はない。

(構造式の例)

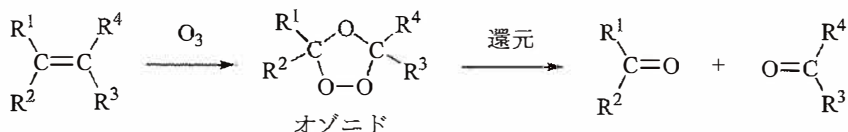


I 次の文章を読み、問ア～カに答えよ。

分子式 $C_6H_{12}O$ で表される化合物 A～F は、いずれも不斉炭素原子を一つだけもっている。それぞれの構造を決定するために、以下の実験を行った。

- 実験 1 : 金属ナトリウムを加えると、A と D からは水素が発生しなかったが、B, C, E, F からは発生した。
- 実験 2 : 白金触媒を用いた水素の付加を試みると、A と B への水素付加は起きなかったが、C, D, E, F からは分子式 $C_6H_{14}O$ の生成物が得られた。水素付加反応によって、C と D からは不斉炭素原子をもたない化合物が得られ、E と F からは同一の化合物が得られた。
- 実験 3 : ニクロム酸カリウムを用いて酸化を試みると、A, C, D は酸化されなかったが、B からはケトン、E と F からはカルボン酸が得られた。
- 実験 4 : ヨードホルム反応を示したのは B ①のみであった。
- 実験 5 : カルボニル基の有無を確認することができる赤外吸収スペクトルを測定した結果、A～F にカルボニル基の存在は認められなかった。
- 実験 6 : 下線部②の結果を受け、図 1—1 に示すオゾン分解実験を行った。E をオゾン分解すると、化合物 G とアセトアルデヒドが得られた。
- 実験 7 : G に存在するカルボニル基を還元すると、不斉炭素原子をもたない化合物が得られた。

実験 8 : F をオゾン分解すると化合物 H が得られた。H の分子式は $C_5H_{10}O_2$ であったが、図 1-1 の例から予測されるカルボニル化合物ではなかった。H は二つの不斉炭素原子をもっており、銀鏡反応を示した。



(R^{1-4} : 水素もしくはアルキル基など)

図 1-1 オゾン分解の例

注 1) 炭素間二重結合を形成する炭素原子に酸素原子が直接結合した構造は考慮しない。

注 2) 反応中に二重結合の移動は起こらないものとする。

[問]

ア 化合物 A として考えられる構造異性体のうち、五員環をもつものすべての構造式を示せ。

イ 化合物 B として考えられる構造異性体のうち、四員環をもつものは一つである。その構造式を示せ。

ウ 化合物 C として考えられる構造異性体は一つである。その構造式を示せ。

エ 下線部①を考慮すると、化合物 D として考えられる構造異性体は一つである。その構造式を示せ。

オ 実験 6 と 8 において生成した化合物 G と H の構造式をそれぞれ示せ。

カ 以下の空欄 ~ にあてはまる適切な語句を答えよ。

化合物 C の沸点は化合物 D の沸点より高い。その主な理由は、D には存在しない 基が分子間の 結合を形成するからである。一方、C の沸点は化合物 E の沸点より低い。C と E はともに 基をもっている。この沸点差を説明するためには、分子間の 結合の強さを比較する必要がある。そこで、 基周辺の空間的な状況に着目する。すなわち、C は E と比較して 基周辺が空間的にこみ合っているため、分子間の 結合の形成がより いると理解できる。これが、C の沸点が E の沸点より低い主な理由の一つである。