

1 [2006 東京大]

有機化合物の構造は、一般に次のような手順で決定される。まず、元素分析によって a [ ] を決定する。次に、沸点上昇度または凝固点降下度を測定して b [ ] を決定し、 a [ ] と b [ ] から分子式を決める。分子式が決定できても、化合物の構造が決定できたことにはならない。炭素原子の結合の仕方は多様であり、結合の仕方が異なる複数の分子が存在しうるのである。これらの化合物は、互いに c [ ] の関係にあるという。 c [ ] を区別するためには、様々な化学的および物理的性質の違いを利用する。

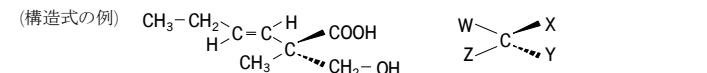
ここに分子式  $C_3H_4O_2$  の 3 種類の化合物 A, B, C がある。①これらの化合物をエーテルに溶解し十分量のナトリウムを加えたところ、1 mol の A と B からはそれぞれ 1 mol の水素が発生したのに対し、1 mol の C からは 1/2 mol の水素が発生した。また、化合物 A, B, C を水に溶解し、塩基性条件下でヨウ素を加えて加熱すると、B からのみ黄色沈殿が生成した。次に、化合物 A, B, C を適当な条件で酸化剤と反応させたところ、それぞれから生じた化合物 D, E, F はすべて酸性を示した。分子式はそれぞれ D:  $C_3H_4O_4$ , E:  $C_3H_4O_3$ , F:  $C_3H_6O_3$  であった。さらに、化合物 F は酸触媒の存在下で水を加えて加熱しても変化しなかったことから、エステルではないことがわかった。

- (1) a [ ] ~ c [ ] に適当な語句を入れよ。
- (2) 化合物 A 1.0 g を完全燃焼させると、何 g の二酸化炭素が生成するか。有効数字 2 桁で答えよ。 H=1.0, C=12.0, O=16.0 [ ] g
- (3) 下線 ①のように、ナトリウムと反応して水素を発生する官能基にはどのようなものがあるか。名称を一つあげよ。 [ ]
- (4) 化合物 A, B, C の構造式を示せ。



2 [2008 東京大]

次の文章を読み、問いに答えよ。なお、(3) の構造式は例にならって記せ。

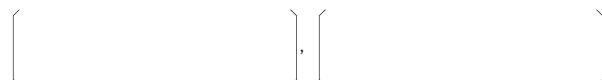


W, C, Z が紙面上にあるとき、X は紙面の手前に、Y は紙面の向こう側にある。

炭素、水素、および酸素のみからなり、互いに異性体である酢酸エステル A~L がある。

- (i) 化合物 A について元素分析を行った結果、炭素 63.1%、水素 8.8% であった。 H=1.0, C=12.0, O=16.0
- (ii) 1 mol の化合物 A~K は触媒存在下、それぞれ 1 mol の重水素分子と過不足なく反応するが、化合物 L は同条件下、重水素分子と反応しない。A から生じた反応生成物の、A に対する質量増加率は 3.5% であった。なお、重水素の相対質量は 2.0 とする。
- (iii) A~K を適当な条件で加水分解すると、A~E はアルコールを、F~H はアルデヒドを、そして、I~K はケトンを与える。F~K の加水分解では、途中で不安定なアルコール中間体を経て、アルデヒドまたはケトンに異性化するものとする。
- (iv) B は不斉炭素原子を一個もつが、A および C~L は不斉炭素原子をもたない。
- (v) C と D は互いにシス・トランス異性体の関係にある。同様に、F と G、並びに J と K もシス・トランス異性体の関係にある。
- (vi) E と H を触媒存在下、水素と反応させると、同一生成物が得られる。
- (vii) L を加水分解して得られるアルコールを酸化するとケトンが得られる。

- [問] (1) 化合物 A の組成式を求めよ。 [ ]
- (2) 化合物 A の分子式を示せ。 [ ]
- (3) 化合物 B には互いに鏡像の関係にある異性体がある。それら 2 つの鏡像異性体(光学異性体)の構造式を示せ。



- (4) 化合物 C と D のうち、トランス異性体の構造式を示せ。



- (5) 化合物 H の構造式を示せ。 [ ]
- (6) 化合物 I の構造式を示せ。 [ ]
- (7) 化合物 L の構造式を示せ。 [ ]

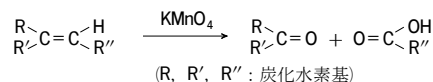
3 [2011 東京大]

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。この果皮の成分として、炭素原子と水素原子だけからなる化合物 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った。H=1.0, C=12.0, O=16.0, I=127.0

[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、水 3.6 mg が得られた。また、分子量の測定値は  $138 \pm 3$  であった。

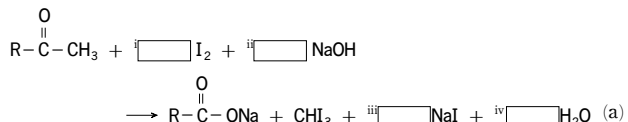
[実験 2] 化合物 A 50.0 mg に水素を付加させたところ、標準状態に換算して 16.5 mL の  $H_2$  を吸収し、飽和化合物 B を生じた(ただし、標準状態の  $H_2$  1.00 mol の体積は 22.4 L とする)。

[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。



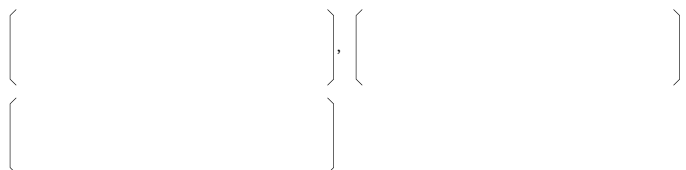
化合物 A を酸性の過マンガン酸カリウム溶液中で熱すると、生成物の 1 つとして右の部分構造式をもつモノカルボン酸(一価カルボン酸) C が得られた。

[実験 4] ヨードホルム反応は、以下の式(a)にしたがって進行するという。

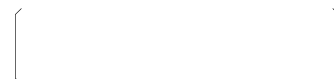


モノカルボン酸 C はヨードホルム反応を示し、モノカルボン酸 C 0.100 mol に対して、消費されたヨウ素  $I_2$  の質量は 152.4 g であった。この実験と実験 3 の結果から、モノカルボン酸 C の構造が決定できた。

- (1) 化合物 A の分子式を求めよ。 [ ]
- (2) 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 通りの組合せが考えられる。それぞれを記せ。 [ ] , [ ]
- (3) 式(a)の係数 i [ ] ~ iv [ ] を記せ。
- (4) 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 種類にしばられる。これらの構造式を示せ。ただし、光学異性体は同一の化合物とみなす。



(5) 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、(4) 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。



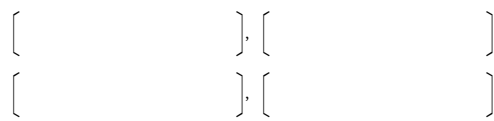
4 [1995 東京大]

化合物 A, B, C および D に関する (a)~(f) の記述を読み、設問 (1)~(4) に答えよ。

H=1.0, C=12.0, O=16.0

- (a) 化合物 A の組成は炭素 75.79 %, 水素 7.37 %, 酸素 16.84 % であり、分子量は 190 であった。
- (b) 化合物 A を過剰の水酸化ナトリウム水溶液と加熱して反応させ、続いて塩酸により酸性としたところ、鎖状(非環状)の脂肪族化合物 B およびベンゼン環をもつ化合物 C が得られた。
- (c) 化合物 B の分子量は 100 であり、完全燃焼させると二酸化炭素と水が物質質量比(モル比)5 : 4 で生成した。
- (d) 化合物 B は炭酸水素ナトリウム水溶液に可溶であり、また、幾何異性体も光学異性体(鏡像異性体)も存在しなかった。
- (e) 触媒を用いて化合物 B に水素を付加させると、不斉炭素原子をもつ化合物が生成した。
- (f) 化合物 C は塩化鉄(III)水溶液によって青色に呈色し、鉄粉の存在下で臭素と反応させると、2 個の臭素が置換した化合物 D が生成した。D には、ベンゼン環に置換する 2 個の臭素の位置の違いにより 4 種類の異性体が存在する。

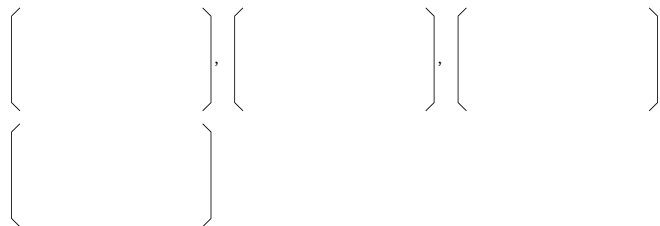
- (1) 化合物 A の分子式を示せ。 [ ]
- (2) (d) までの記述から、化合物 B に可能な化合物として 4 種類が考えられる。これら 4 種類の化合物の構造式をすべて記せ。



- (3) (e) の記述から、化合物 B の構造式は (2) で挙げた中のどれになるか。



- (4) (f) に述べられた 4 種類の異性体の構造式をすべて記せ。

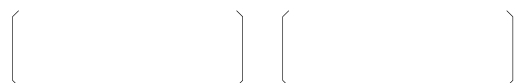


5 [2010 京都大]

分子内に二つ以上の官能基をもつ有機化合物の反応では、その官能基の反応速度の差を利用して、特定の官能基を反応させることができる。たとえば、第一級、第二級および第三級アルコール部位をもつ多価アルコールと同じ物質量の無水酢酸との反応では、第一級アルコール部位の反応が速いため、第一級アルコール部位のヒドロキシ基を選択的にアセチル化することが可能である。

化合物 A (分子式  $C_{26}H_{22}O_4$ ) を完全に加水分解したところ、物質量の比 2 : 1 で化合物 B と化合物 C の混合物が得られた。化合物 B は、化合物 D の水素原子の一つがカルボキシ基に置き換わった芳香族カルボン酸である。化合物 D は昇華しやすい固体であり、これを酸化すると化合物 E が生じた。化合物 E は、分子内での脱水反応により酸無水物 F に変換される。化合物 E は、*o*-キシレンを過マンガン酸カリウムで酸化することでも得られる。一方、化合物 C の組成式は  $C_2H_6O$  であり、化合物 C は不斉炭素原子を一つ有する。1 mol の化合物 C を過剰量のナトリウムと反応させると  $\square$  mol の水素が生成した。化合物 C を同じ物質量の無水酢酸と反応させると、化合物 G が選択的に得られた。化合物 G を酸化すると分子量が 2 減少した化合物 H が得られ、化合物 H を加水分解すると化合物 I と酢酸が生じた。化合物 I に水酸化ナトリウム水溶液とヨウ素を加えて温めると黄色沈殿(ヨードホルム)が生じた。H=1.0, C=12, O=16

- (1) 化合物 B については、2 種類の異性体の可能性が考えられる。その二つの構造式を記せ。



- (2) 化合物 C, G, I の構造式をそれぞれ記せ。なお、鏡像異性体は区別しなくてよい。



- (3)  $\square$  に適切な数字を記せ。

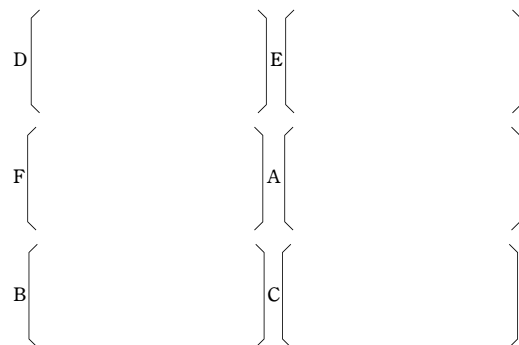
- (4) 1 mol の化合物 F と 1 mol のメタノールが反応することで生成する化合物の構造式を記せ。



6 [2004 東京大]

化合物 A~C は組成式  $C_7H_{10}O_2$  をもつ分子量 300 以下のグリセリンと芳香族カルボン酸からなるエステルで、互いに構造異性体である。また、いずれも一つの不斉炭素原子をもっている。化合物 A~C をアルカリ性条件下で加水分解すると、それぞれ芳香族カルボン酸 D~F の塩がグリセリンと共に生じた。D~F を過マンガン酸カリウムで酸化すると、いずれからもテレフタル酸が得られた。この酸化反応は、芳香環に直接結合している炭素が三つのアルキル基をもつ場合、進行しないことがわかっている。化合物 D には不斉炭素原子があったが、E と F にはなかった。また、化合物 D と E には化学的に等価な炭素原子(化学反応では区別がつかない炭素原子)がそれぞれ 2 組、F には 3 組あった。次の問いに答えよ。

- (1) 化合物 A~C の分子式を示せ。 [ ]
- (2) 化合物 D~F の分子式を示せ。 [ ]
- (3) 化合物 D~F, および化合物 A~C の構造式をそれぞれ示せ(不斉炭素原子には\*印をつけよ)。



7 [2013 東京工業大]

化合物 A は、炭素、水素、窒素、酸素からなる分子量 331 の化合物であり、アミノ基とカルボキシ基が同じ炭素原子上に結合した構造をもつ。また、A は複数のエステル結合をもつ。

A を完全に加水分解したところ、1 mol の A から化合物 B, C, D のみがそれぞれ 1 mol ずつ得られた。一方、A を穏やかな条件で加水分解したところ、B, C, D 以外に、エステル結合が一部保たれたままの化合物がいくつか得られた。そのうちの 2 つは、分子量 191 の化合物 E と分子量 202 の化合物 F であった。

化合物 E を完全に加水分解すると B と C のみが、また F を完全に加水分解すると C と D のみが生成した。ここで、1 mol の E を完全に加水分解するためには、1 mol の水が、また 1 mol の F を完全に加水分解するためには、2 mol の水が必要であった。

得られた化合物 C は二価アルコールであり、これを酸化すると C と同じ炭素数を持ち、還元性を示す二価カルボン酸 G に変換された。

一方、化合物 B はアミノ酸の一種であり、1 つの不斉炭素原子をもっていた。このアミノ酸の一方の光学異性体は小麦に多く含まれ、そのナトリウム塩はうまみ成分としても知られている。(H=1.0, C=12, N=14, O=16)

問 1 33.1 mg の化合物 A を完全燃焼させたところ、61.6 mg の二酸化炭素と 18.9 mg の水、および窒素酸化物のみが生成した。このうち窒素酸化物を、銅を用いてすべて還元したところ、窒素原子を含む物質として単体の窒素のみが 1.40 mg 生じた。化合物 A に含まれる酸素の割合は、質量パーセントでいくらか。解答の数値は、整数で示せ。 [ ]%

問 2 6.62 g の化合物 A を完全に加水分解すると、最大で何 g の化合物 D が得られるか。解答の数値は有効数字 2 桁で示せ。 [ ]g

問 3 化合物 D は炭素、水素、酸素からなり、第二級アルコール構造をあわせもつ二価カルボン酸であった。また、D は不斉炭素原子を含んでいなかった。D の構造式を記せ。

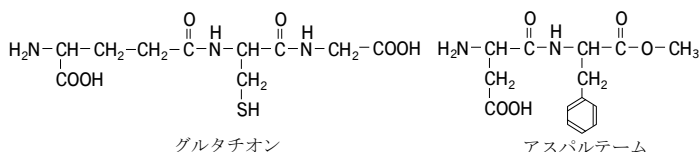


問 4 次の記述のうち、誤っているものはどれか。1 つまたは 2 つ選べ。 [ ]

1. 化合物 A に含まれる不斉炭素原子の数は 2 つである。
2. 化合物 B の等電点の値は、グリシンの等電点の値より大きい。
3. 化合物 C をテレフタル酸と縮合重合させて得られる高分子化合物は、ペットボトルの素材として利用されている。
4. 化合物 F は単体のナトリウムと反応し、水素を発生する。
5. 化合物 G を酸性水溶液中にて過マンガン酸カリウムと反応させると、無色、無臭の気体が発生する。

8 [2007 東京大]

アミノ酸のアミノ基とカルボキシ基は、脱水縮合してペプチド結合を生じる。一般に、分子内にペプチド結合をもつ化合物をペプチドという。多くのペプチドは、側鎖がもつ官能基の種類と配置の仕方によって、特徴ある性質を示す。たとえば、以下に示す構造をもち動物に広く分布するグルタミン酸は細胞の中で還元剤としてはたらく。また、人工甘味料アスパルテームは砂糖の約 200 倍の甘味を有する。この 2 種類のペプチドに関する以下の記述を読み、問いに答えよ。H=1.0, C=12, N=14, O=16

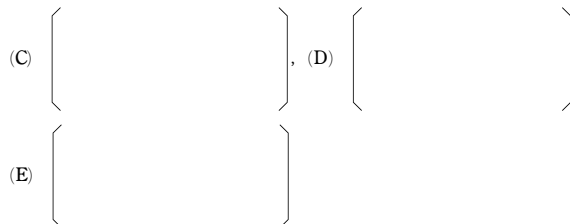


- (a) グルタミン酸とアスパルテームの等モル混合物を適当な酸で完全に加水分解すると、6 種類の化合物 A, B, C, D, E, F が得られた。ただし、このうち不斉炭素原子をもつアミノ酸はすべて天然型で、反応によって不斉炭素原子上の配置やアミノ酸の側鎖は影響を受けないものとする。
- (b) 化合物 A と B は鏡像異性体(光学異性体)をもたず、その水溶液に平面偏光を通しても偏光の振動面を回転させる性質をもたなかった。一方、化合物 C~F の水溶液は、偏光の面を回転させる性質をもっていた。
- (c) 化合物 A だけが常温・常圧で液体であった。
- (d) 化合物 C に濃硝酸を加えて加熱した後、水酸化ナトリウム水溶液を加えて塩基性になると橙黄色に変色した。
- (e) 化合物 D を構成成分とするタンパク質水溶液に、水酸化ナトリウムを加えて加熱した後、酢酸鉛(II)水溶液を加えると黒色沈殿を生じた。
- (f) 化合物 B~F の各水溶液に、電極をさして電圧を加え、電気泳動を行った。各水溶液の pH を変化させて化合物が移動しなくなるときの pH を調べた。E と F の場合、その pH は B, C, D のいずれの場合よりも小さかった。
- (g) 化合物 E 1.00 g を完全燃焼させると 1.32 g の二酸化炭素が生成した。

(1) (f) の電気泳動の実験で、化合物が移動しなくなった pH における化合物 B の構造式を示せ。



(2) 化合物 C, D, E の構造式を示せ。



9 [2014 東京大]

ナイロン 66 (6,6-ナイロン) は、ジカルボン酸 X とジアミン Y の縮合重合によって得られる。実験室でナイロン 66 をつくる場合には、X の代わりに酸塩化物<sup>(\*)</sup> Z を使うと加熱や加圧が不要となり、以下の操作 (i)~(iii) を行うことで簡単に合成することができる。

- (i) ビーカーに溶媒 S1 を入れ、化合物 Z を溶かす。
  - (ii) 別のビーカーに溶媒 S2 を入れ、①水酸化ナトリウムと化合物 Y を溶かす。
  - (iii) (i) で調製した溶液に (ii) で調製した溶液を静かに注ぐと、(ii) の溶液が上層となり、2 つの液の境界面にナイロン 66 の薄膜が生成する。これをビンセットでつまんで引き上げ、試験管などに巻き付けて、ナイロン 66 の繊維を得る。
- 一方、工業的には X と Y を直接縮合重合してナイロン 66 を合成する。実用のために力学的強度を上げるには、ポリマーの重合度を十分に高くする必要がある。
- ②重合度の高いナイロン 66 を工業的に生産するには、X と Y の物質量の比が重要である。そのため、まず最初に、物質量の等しい X と Y からなる塩を作る。その後、270 °C 程度にまで加熱して、熔融状態で脱水縮合反応を進行させ、ナイロン 66 を得る。

注) 酸塩化物：ここでは、カルボン酸の -COOH を -COCl に置換した化合物をさす。

(ア) Z の構造式を記せ。



(イ) 下線部 ① について、水酸化ナトリウムを加える理由として最も適当なものを下記の選択肢より 1 つ選べ。 [ ]

- (1) カルボキシ基を中和することで縮合を加速する。
- (2) 縮合速度を抑えることで重合度の高いポリマーを合成する。
- (3) 縮合速度を抑えることでポリマーの強度を適切に調整する。
- (4) 塩化水素を中和することで縮合速度が低下することを防ぐ。
- (5) 酸塩化物をカルボン酸に加水分解することで縮合を加速する。
- (6) 水酸化ナトリウムの溶解熱を利用して縮合を加速する。

(ウ) S1 と S2 の組み合わせとして最も適当なものを 1 つ選べ。 [ ]

- (1) S1: ジクロロメタン, S2: 水
- (2) S1: 水, S2: ジクロロメタン
- (3) S1: アセトン, S2: 水
- (4) S1: 水, S2: アセトン
- (5) S1: ジエチルエーテル, S2: 水
- (6) S1: 水, S2: ジエチルエーテル
- (7) S1: エタノール, S2: ジエチルエーテル
- (8) S1: ジエチルエーテル, S2: エタノール

(エ) 下線部 ② について、X と Y の物質量が等しくない場合を考える。最初に存在していた X と Y がもつカルボキシ基とアミノ基の総数をそれぞれ  $N_x$ ,  $N_y$  とする。ここで  $N_x/N_y = r$  ( $0 < r < 1$ ) とする。カルボキシ基がすべて反応したとき、反応後の全分子数を  $N_x$  と  $r$  を用いて表せ。



(オ) 合成したナイロン 66 の重合度の平均値(平均重合度)は、(最初の全分子数)/(反応後の全分子数)で計算できるものとする。(エ)の条件において、平均重合度を  $r$  を用いて表せ。



(カ) (エ)の条件において、カルボキシ基がすべて反応したときの平均重合度を 200 以上にしたい。そのためには、重合開始時において X の物質量に対する Y の物質量の過剰分を何 % 以下に抑える必要があるか。有効数字 2 桁で求めよ。 [ ]%

10 [2012 早稲田大]

次の文章を読んで、(1)~(9)に答えよ。原子量はH=1.0, C=12.0, N=14.0, O=16.0, Ag=108とする。

私たちは多くの石油製品を利用して生活している。石油は枯渇性資源なので大切に使う必要がある。二酸化炭素から光合成によって得られる炭素資源が利用できれば、石油を節約することができる。例えば、植物資源を利用して合成繊維や合成樹脂をつくるのが可能である。植物はデンプンを生産しており、デンプンを加水分解すればグルコースができる。さらに、グルコースを発酵させれば乳酸ができ、乳酸の重合によりポリ乳酸をつくることができる。ポリ乳酸は生分解性プラスチックであり、利用した後、微生物によって分解され、最終的には二酸化炭素と水になる。二酸化炭素は植物の光合成により再び炭素資源として固定化され、炭素は循環する。このような仕組みが生活の基盤となる社会を循環型社会とよぶ。

グルコースは自然界のいろいろな物質から得ることができる。また、乳酸は発酵食品にも含まれており、不斉炭素原子をもつ化合物である。図1の四面体構造を立体的な構造式で表すと、図2のようになる。ここで、実線(—)は紙面上の結合を示し、実線くさび型(◄)は紙面から手前側に出

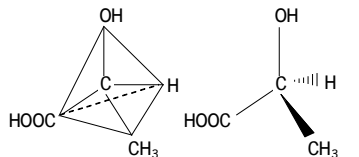


図1 四面体構造 図2 立体的な構造式

ている結合を、点線くさび型(⋯◄)は紙面から向こう側に出ている結合を示す。

- (1) 分子量666のデキストリン6.66gを酸で加水分解し、グルコースにした。このグルコースを水に溶かして得た400mLのグルコース水溶液の濃度[mol/L]を求めよ。

[ ]mol/L

- (2) アンモニア性硝酸銀水溶液にアセトアルデヒドを加えて反応させた。反応は①の化学反応式で示される。A, Bに入る適切な化学式を答えよ。なお、必要ならば, A, Bには係数も補って答えよ。



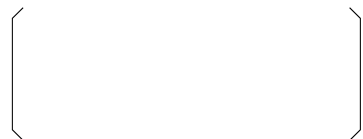
- (3) アンモニア性硝酸銀水溶液に(1)のグルコース水溶液5.00mLを加えたところ沈殿が生じた。この沈殿の質量を求めよ。 [ ]g

- (4) 下記の(イ)~(リ)の反応の中から、乳酸が反応物となって起こる反応をすべて選び、記号で答えよ。 [ ]

- (イ) 加水分解 (ロ) 還元 (ハ) キサントプロテイン反応  
 (ニ) 銀鏡反応 (ホ) けん化 (ヘ) 酸化  
 (ト) 中和 (チ) ニンヒドリン反応 (リ) フェーリング反応

- (5) 乳酸を加熱したところ、脱水反応が起こり化合物Xが得られた。1.44gの化合物Xを完全に燃焼したところ、2.64gの二酸化炭素と、0.720gの水が生成した。化合物Xの組成式を書け。 [ ]

- (6) (5)の化合物Xを加水分解したところ、乳酸だけが得られた。このとき得られたのは、図2に示す光学異性体のみであった。化合物Xの分子量が144であるとき、化合物Xの立体的な構造式を、図2にならって実線くさび型(◄)と点線くさび型(⋯◄)を使って描け。



- (7) ポリ乳酸は次のいずれに該当するか。(イ)~(へ)の中から、最も適しているものを選び、記号で答えよ。 [ ]

- (イ) アクリル樹脂 (ロ) アセテート (ハ) ビニロン  
 (ニ) ポリアミド (ホ) ポリエステル (ヘ) レーヨン

- (8) 重合度nのポリ乳酸が水酸化ナトリウム水溶液中で完全に反応したときの化学反応式を書け。 [ ]

- (9) 分子量7290のポリ乳酸100gが微生物によって完全に分解を受けた場合、発生する二酸化炭素の体積は標準状態で何Lか。また、この二酸化炭素から何gのグルコースをつくることができるか。有効数字3桁で答えよ。

二酸化炭素:[ ]L, グルコース:[ ]g