強者の戦略

有機化合物の構造決定問題〔問題編〕

研伸館の古谷です。

ここ数年、有機化学に関する問題を担当しておりますが、今年も担当させていただきます。今回は 2021 年度の東北大学（前期）の問題です。昔の東北大では構造決定の難問がよく出題されていました。近年は易しくなっているものの、長い問題文からなる、重厚感のある問題は健在です。本問は脂肪族化合物や芳香族化合物だけではなく、高分子などの話も含まれるので、有機化学全体の知識を確認するのに非常に良い問題だと思います（近年は大学問わず、構造決定の中で高分子などの知識が要求される問題が多いです）。

では、解いてみてください。終盤少し難しい部分がありますが、強者であれば完全正解を目指しましょう。また、既に学校で有機化学を習っている高校 2 年生も是非力試しにチャレンジしてみてください（高分子に関する部分は解答できなくても結構です）。

【2021 年度　東北大学　前期　大問 3】

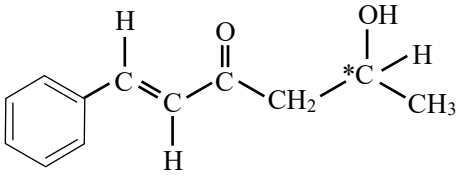
計算のために必要な場合には,以下の数値を使用せよ。

原子量：　H＝1.0　　C＝12.0　　N＝14.0　　O＝16.0　　S＝32.1

気体定数：　R＝8.31×10^3 Pa･L/(mol･K)

炭素,水素,酸素原子のみからなる分子量 300 以下の化合物 A がある。実験 1 から実験 12 に関する記述を読み,問 1 から問 12 に答えよ。なお,これらの実験ではシス-トランス異性体を区別するが,特に指定のない限り鏡像異性体を区別しない。構造式や不斉炭素原子の表示(*)を求められた場合は,次の例にならって書け。実験の過程で生じる気体は,理想気体としてふるまうものとする。

（例）



実験 1　化合物 A 105mg を完全に燃焼させたところ,二酸化炭素 242mg と水 63mg のみが生じた。

実験 2　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た後,酸性になるまで希塩酸を加えたところ,化合物 B,C,D が得られた。化合物 C は炭酸水素ナトリウムと反応して気体を生じたが,化合物 B,D は炭酸水素ナトリウムと反応しなかった。一方で化合物 B,D は金属ナトリウムと反応して,気体を生じた。化合物 B は不斉炭素原子をもっていたが,化合物 C,D は不斉炭素原子をもっていなかった。

実験 3　化合物 B に白金やニッケルを触媒として水素を作用させると,1 分子の化合物 B に対して 2 分子の水素が付加した化合物 E が得られた。化合物 E の a)分子式は $C_4H_{10}O$ であった。また,化合物 E は b)金属ナトリウムと反応して気体を発生した。

実験 4　化合物 E に硫酸酸性の二クロム酸カリウム水溶液を加えて酸化すると,分子量が 2.0 減少した化合物 F が得られた。化合物 E は不斉炭素原子をもっていたが,化合物 F は不斉炭素原子をもっていなかった。

実験 5　化合物 C を加熱すると分子量が 18.0 減少した化合物 G が得られた。

実験 6　触媒に酸化バナジウム(Ⅴ)を用いてベンゼンを酸化すると,化合物 G が得られた。また,同じ触媒を用いてナフタレンを酸化すると,同様の反応が進行して化合物 H が得られた。化合物 G と H は部分的に同じ構造をもっていた。

実験 7　加熱した濃硫酸に 15.0g の化合物 D を加えると,化合物 D は完全に分解し,0℃,1.01×10^5Pa で 5.60L の気体状の炭化水素 I と分子量 18.0 の化合物 J に変化した。この実験において,1 分子の化合物 D は 1 分子の炭化水素 I と 1 分子の化合物 J になった。

実験 8　炭化水素 I を重合すると c)合成樹脂が得られた。

実験 9　化合物 D に硫酸酸性の二クロム酸カリウム水溶液を加えて酸化すると化合物 D より分子量が 14.0 増加した化合物 K が得られた。

実験 10　化合物 K に適切な脱水剤を加えて加熱すると化合物 L が得られた。

実験 11　化合物 L はアミノ酸 M と反応して化合物 K と N を生じた。この反応において 1 分子ずつの化合物 L とアミノ酸 M から 1 分子ずつの化合物 K と N が生じた。L 型のアミノ酸 M は d)生体のタンパク質を構成する主要なα -アミノ酸約 20 種類のうち,ヒトの体内で合成されないか合成されにくいものの 1 つであった。アミノ酸 M の分子量は 165 であった。

実験 12　アミノ酸 M を成分にもつタンパク質に濃硝酸を加えて加熱すると,黄色の呈色が見られた。さらに冷却後,適切な塩基を用いて塩基性にすると濃黄色(橙黄色)への色調変化が見られた。

問 1　化合物 A の分子式を書け。

問 2　実験 3 の下線部 a),b)の条件をすべて満たす化合物の構造式をすべて書け。不斉炭素原子が存在する場合には不斉炭素原子に∗印をつけよ。

問 3　化合物 B,F の構造式を書け。不斉炭素原子が存在する場合には不斉炭素原子に∗印をつけよ。

問 4　化合物 H の名称を書け。

問 5　化合物 C の構造式を解答欄(a)に,名称を解答欄(b)に書け。

問 6　炭化水素 I の分子量を求め,その数値を整数で解答欄(a)に,炭化水素 I の分子式を解答欄(b)に,それぞれ書け。ただし,0℃,1.01×10^5Pa における 1mol の気体の体積は 22.4L とする。

問 7　実験 8 の下線部 c)の合成樹脂の名称を,略称を用いずに書け。

問 8　化合物 D の名称を書け。

問 9　化合物 L の構造式を書け。

問 10　実験 11 の下線部 d)のアミノ酸を何とよぶか。最も適切な語句を書け。

問 11　実験 12 に示したタンパク質の呈色反応を何とよぶか。最も適切な語句を書け。

問 12　化合物 N の構造式を書け。不斉炭素原子が存在する場合には不斉炭素原子に∗印をつけよ。