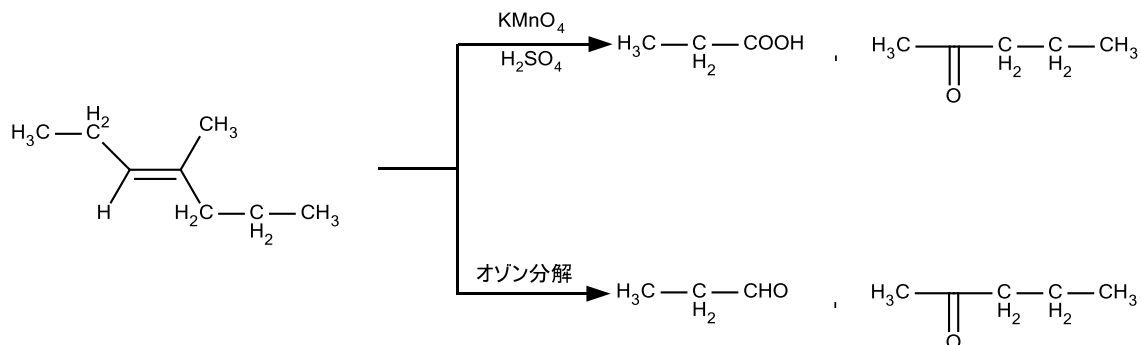


- (a) 炭素-炭素二重結合は、硫酸酸性過マンガン酸カリウム水溶液の作用あるいはオゾン分解により、次の例に示すように酸化的に切断される。



1.0 mol の化合物 A を完全燃焼させるのに、酸素が 8.50mol 必要であった。この化合物 A の元素分析を行ったところ、質量パーセント組成は炭素 87.8%、水素 12.2%であった。

化合物 A には同じ分子式で表される構造異性体 A、B、C、D が存在する。化合物 A に硫酸酸性過マンガン酸カリウム水溶液を作用させて得られる化合物を、ヘキサメチレンジアミンと縮合重合させると、6,6-ナイロンが得られた。不斉炭素原子を 1 個有する化合物 B に、水銀(II)塩を触媒として、希硫酸中で水を付加させて得られる生成物は、カルボニル基を有する構造異性体に直ちに变化し、ヨードホルム反応に陽性を示した。メチル基を 2 個もつ化合物 C に白金触媒の存在下で水素 2 分子を付加させると、メチル基を 4 個もつアルカンが得られた。また、化合物 C は、付加重合反応により二重結合を主鎖に含む高分子化合物 E になった。化合物 D のオゾン分解により得られる化合物 F にアンモニア性硝酸銀水溶液を加えると、銀鏡反応が進行した。また、化合物 F を還元したところ、二価アルコール G が得られた。化合物 G に濃硫酸を加えて分子内の縮合反応を行って得られた化合物は、 α -グルコースのすべてのヒドロキシ基が水素原子に置き換わった化合物と同一であった。

問 1 下線部の事実をもとに化合物 A の分子式を決定せよ。導出過程も含めて解答欄の枠内で記せ。

問 2 化合物 A、B、D、E および G の構造式を記せ。

- (b) 不斉炭素原子を 1 個もつ化合物 H (分子式 $\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{O}_8$ 、分子量 480) に白金触媒の存在下水素を付加させると、不斉炭素原子をもたない化合物 I (分子、 $\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{O}_8$) が得られた。一方、化合物 H に含まれる 4 個のエステル結合を完全に加水分解すると 4 種類の化合物 J、K、L、M が得られた。化合物 J は一価カルボン酸であり、触媒を用いてトル

エンを空気酸化しても得られる。分子式 C_3H_8O の化合物 **K** は酸化によりカルボニル基を有する化合物 **N** になった。化合物 **N** の水溶液は中性であった。化合物 **N** をフェーリング液に加えて沸騰水中で温めても赤色沈殿は生成しなかった。化合物 **L** は粘性の高いアルコールであり、高級脂肪酸とのエステルは油脂と呼ばれる。分子式 $C_7H_8O_4$ の化合物 **M** は同一炭素に 2 個のカルボキシル基が結合した二価カルボン酸である。化合物 **M** のカルボキシル基を 2 個とも水素原子に置き換えると、五員環構造を有するアルケン（シクロペンテン）になる。

問 3 化合物 **J** と **L** の化合物名を記せ。

問 4 化合物 **K** および **N** に関する記述として正しいものを (ア) ~ (オ) の中からすべて選び、記号で答えよ。

- (ア) 化合物 **K** と **N** をそれぞれ完全燃焼させると、生成する二酸化炭素と水の物質量の比はともに 3:4 となる。
- (イ) 化合物 **K** に金属ナトリウムを加えると水素が発生し、炭酸水素ナトリウム水溶液を加えると二酸化炭素が発生する。
- (ウ) 化合物 **K** とエチルメチルエーテルは互いに構造異性体の関係にあり、前者の沸点は後者の沸点よりも高い。
- (エ) 1 リットルの水に 0.1mol の化合物 **K** と 0.1mol のアニリン塩酸塩を一緒に溶かすと、その溶液は中性となる。
- (オ) 化合物 **K** と **N** はともにヨードホルム反応に陽性を示す。

問 5 48.0 g の化合物 **H** を完全に加水分解すると、化合物 **J** は何 g 生成するか。有効数字 2 けたで答えよ。

問 6 化合物 **H** の構造式を記せ。

(京大 2012 年 III)