

7

次の文章を読み、問ア～オに答えよ。ただし原子量は次の値を用いよ

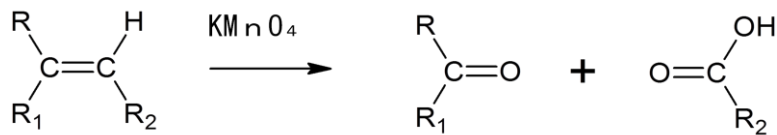
H=1.0、C=12.0、O=16.0、I=127.0

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。

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 11.0mg、水 3.6mg が得られた。また分子量の測定値は 138 ± 3 であった。

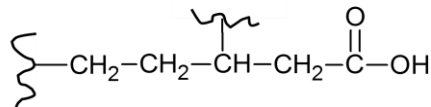
実験 2 化合物 A 50.0mg に水素を付加させたところ、標準状態に換算して 16.5mL の H_2 を吸収し、飽和化合物 B を生じた（ただし、標準状態の H_2 1mol の体積は 22.4L とする）。

実験 3 下記のアルケンを経験的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。

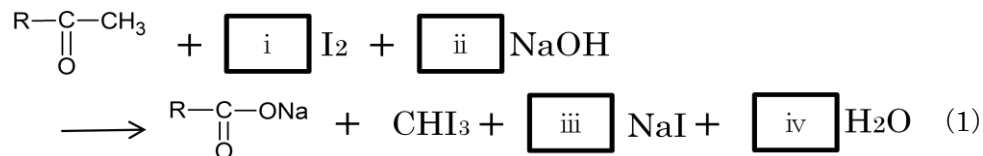


R、R₁、R₂ : 炭化水素基

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 つとして以下の部分構造式を持つモノカルボン酸（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 (1) に従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 0.100mol に対して、消費されたヨウ素 I_2 の重量は 152.4g 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。

[問]

- ア 化合物 A の分子式を求めよ。
- イ 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 通りの組み合わせが考えられる。それぞれを記せ。
- ウ 式 (1) の係数 $\boxed{\text{i}}$ ~ $\boxed{\text{iv}}$ を記せ。
- エ 上記実験 1~4 から得られた情報から、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。
- オ 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、問エ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。

(2011 年度 東大)