

# 2023 ズバリ! 的中



# 化学

## 東北大学

ナトリウムフェノキシドから二段階の反応で生成する  
化合物の構造式を回答する問題がズバリ的中

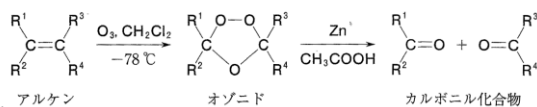
### 入試問題

後期日程  
3 問7

### 河合塾

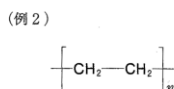
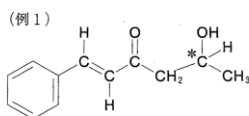
直前講習  
東北大化学テスト  
第2講 3 問2

3 アルケンなどのC=C結合を含む化合物を低温でオゾンO<sub>3</sub>と反応させると、C=C結合が完全に切断されて、オゾンドと呼ばれる不安定な環状化合物を生成する。さらに亜鉛と酢酸を加えて還元すると、酸素を含む環が開裂し、カルボニル化合物(アルデヒドやケトン)が生成する。この一連の反応をオゾン分解という(下図)。ベンゼン環の結合は切断されない。この反応は、C=C結合を含む未知化合物の構造決定に用いることができる。



R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> および R<sup>4</sup> は炭素、水素などからなる基または水素

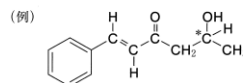
炭素、水素、酸素原子のみからなる分子式C<sub>33</sub>H<sub>36</sub>O<sub>4</sub>の化合物Aがある。実験1から実験10に関する記述を読み、問1から問11に答えよ。なお、特に指定のない限り鏡像異性体を区別しない。構造式や不斉炭素原子の表示(\*)を求められた場合には、(例1)にならって書け。ただし、高分子化合物の構造を求められた場合には、(例2)にならって書け。



実験1 化合物A 1 molをオゾン分解すると化合物B、CおよびDがそれぞれ1 molずつ得られた。

実験2 化合物B、CおよびDを分離後に、銀鏡反応を試みたところ、化合物Cのみが銀鏡反応を示し、化合物BおよびDは銀鏡反応を示さなかった。

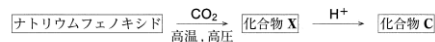
3 炭素、水素、窒素、酸素からなる分子量500以下の化合物Aがある。Aは不斉炭素原子を2つもつ芳香族化合物であり、さらに、Aにはエステル結合が2つ、アミド結合が1つ、ベンゼン環に直接結合したヒドロキシ基が1つ含まれる。下の実験1から実験7に関する記述を読み、問1から問9に答えよ。なお、これらの実験では立体異性体は区別しない。構造式や不斉炭素原子の表示(\*)を求められた場合には、次の例にならって書け。



実験1 化合物Aに水酸化ナトリウム水溶液を加え、加熱して完全に加水分解した。この反応液にジエチルエーテルを加えてよくふりませたところ、ジエチルエーテル溶液には化合物Bが含まれていた。一方、水溶液には化合物Cの塩、化合物Dの塩、化合物Eの塩が含まれていた。

実験2 化合物Bの分子式はC<sub>8</sub>H<sub>11</sub>Nであり、Bはアミノ基をもつ芳香族化合物である。また、Bは不斉炭素原子を1つだけもつ。

実験3 化合物Cは医薬品の原料として用いられている化合物であり、ナトリウムフェノキシドを用いて次のように合成される。



化合物Cをアセチル化した化合物は、アスピリンとよばれ、解熱鎮痛剤として広く用いられている。

実験4 化合物Dは炭素、水素、酸素のみからなる芳香族化合物であり、その元素分析の値は、炭素78.7%、水素8.20%、酸素13.1%であった。また、Dの分子量を測定したところ、122であった。

実験3 化合物B、CおよびDを分離後に、ヨードホルム反応を試みたところ、化合物BおよびDはヨードホルム反応を示し、化合物Cはヨードホルム反応を示さなかった。

実験4 化合物Bは分子量200以下の芳香族化合物であり、不斉炭素原子を1つもっていた。化合物B 74 mgを完全に燃焼させたところ、二酸化炭素220 mgと水54 mgのみが生じた。

実験5 化合物Cは2個の同じ置換基をもつ芳香族化合物であり、不斉炭素原子をもっていなかった。化合物Cは適切な酸化剤を加えて酸化すると化合物Eになった。化合物Eは、互いに*para*(パラ)位に2個の置換基をもつ芳香族化合物であり、分子式 $C_8H_{10}$ の芳香族化合物Fを適切な酸化剤を用いて酸化した場合にも得られる。

実験6 化合物Eは、エチレングリコールと縮重合してエステル結合をもつ高分子化合物Gを生成した。

実験7 化合物Dは、分子式 $C_{15}H_{18}O_5$ の化合物で、不斉炭素原子を2つもっていた。化合物D 1 molに水酸化ナトリウム水溶液を加えて加熱し、完全に加水分解した。そのうち、希塩酸で酸性にすると、化合物H、Iおよびメタノールがそれぞれ1 molずつ生成した。化合物Hは不斉炭素原子を2つもっていたが、化合物Iは不斉炭素原子をもっていなかった。

実験8 化合物E、HおよびIの溶液にそれぞれ炭酸水素ナトリウムを加えると反応して気体が発生し、化合物A～DおよびFは気体が発生しなかった。

実験5 化合物Dのベンゼン環の水素原子1個を臭素原子に置き換えた化合物には、2種類の化合物が考えられた。

実験6 化合物Dを適当な方法で酸化すると、ベンゼン環に結合した炭化水素基のみが酸化され、芳香族化合物Fが得られた。Fは炭酸水素ナトリウムと反応し、1 molのFから2 molの二酸化炭素が生じた。また、Fのベンゼン環に結合した置換基どうしは、互いに隣り合っていなかった。

実験7 化合物Eを適切な還元剤を用いて還元すると、Eと同じ炭素数をもつ化合物Gが得られた。Gは $\beta$  油脂を構成する3価のアルコールであった。

問1 化合物Bの構造式を書け。不斉炭素原子には\*印をつけよ。

問2 実験3に関連して、以下の問いに答えよ。

- (1) 化合物Cの構造式を書け。
- (2) ナトリウムフェノキシドが二酸化炭素と反応し、化合物Xが生じる反応を化学反応式で書け。ただし、ナトリウムフェノキシドと化合物Xは構造式で書け。
- (3) 下線部a)の化合物の性質として正しいものを下記よりすべて選び、解答欄の記号を○で開め。
  - 常温・常圧において、固体である。
  - 塩化鉄(III)水溶液によって、紫色の呈色が見られる。
  - 水酸化ナトリウム水溶液に溶解する。
  - さらし粉水溶液によって、赤紫色の呈色が見られる。

実験9 化合物Iに塩化鉄(III)水溶液を加えると、反応して赤紫色に呈色した。化合物A～Hはこの呈色反応は示さなかった。

実験10 化合物Iは、ナトリウムフェノキシド(J)に高温高压のもとで二酸化炭素を反応させたのち、希硫酸を作用させる方法でも生成した。

⋮

問7 実験10に記した、化合物Iを二段階でつくる反応過程は、図1のように示すことができる。化合物Kの構造式を解答欄(あ)に書き、また、化合物Iの構造式を解答欄(い)に、名称を解答欄(う)に書き。

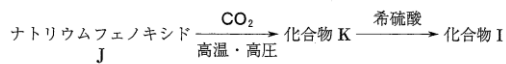


図1