

IV-1

分子式が $C_{12}H_{18}O_4$ で表される 2 価カルボン酸 A に $KMnO_4$ を作用させると、A とは異なる 2 価カルボン酸 B のみが生成した。つぎの問に答えよ。ただし、A は三重結合を含まず、また、炭素-炭素二重結合の炭素原子に直接結合する 4 つの原子のうち、少なくとも 1 つは水素原子であるものとする。

【解説】 問 1

【情報】

- ① 化合物 A はジカルボン酸である。
 ② 分子式から不飽和数は 4 である。

【推論】

- ③ 分子中に炭素間二重結合を 2 つもつ。

【検証】

- ④ 二重結合 1 つと環状構造 1 つでは、ジカルボン酸 B のみが得られることと矛盾する。
 (環状構造 2 つは言うに及ばず)

不飽和度 $\left(\text{不飽和度} = \frac{1}{2}(2n+2-m) \right)$

不飽和度=0	単結合のみをもつ。
不飽和度=1	次の①、②のいずれか。 ① 二重結合 (C=C または C=O) を 1 つもつ。 ② 環状構造を 1 つもつ。
不飽和度=2	次の①~④のいずれか。 ① 二重結合 (C=C または C=O) を 2 つもつ。 ② 環状構造を 2 つもつ。 ③ 二重結合 (C=C または C=O) と環状構造を 1 つずつもつ。 ④ 三重結合 (C≡C) を 1 つもつ。

分子式が $C_{12}H_{18}O_4$ で表される 2 価カルボン酸 A に $KMnO_4$ を作用させると、A とは異なる 2 価カルボン酸 B のみが生成した。つぎの問に答えよ。ただし、A は三重結合を含まず、また、炭素-炭素二重結合の炭素原子に直接結合する 4 つの原子のうち、少なくとも 1 つは水素原子であるものとする。

【解説】 問 i

【情報】

① 化合物 A はジカルボン酸である。

② 分子式から不飽和度は 4 である。

【推論】

③ 分子中に炭素間二重結合を 2 つもつ。

【検証】

④ 二重結合 1 つと環状構造 1 つでは、ジカルボン酸 B のみが得られることと矛盾する。
(環状構造 2 つは言うに及ばず)

$$\text{不飽和度} \left(\text{不飽和度} = \frac{1}{2}(2n+2-m) \right)$$

不飽和度=0	単結合のみをもつ。
不飽和度=1	次の①、②のいずれか。 ① 二重結合 (C=C または C=O) を 1 つもつ。 ② 環状構造を 1 つもつ。
不飽和度=2	次の①~④のいずれか。 ① 二重結合 (C=C または C=O) を 2 つもつ。 ② 環状構造を 2 つもつ。 ③ 二重結合 (C=C または C=O) と環状構造を 1 つずつもつ。 ④ 三重結合 (C≡C) を 1 つもつ。

分子式が $C_{12}H_{18}O_4$ で表される 2 価カルボン酸 A に $KMnO_4$ を作用させると、A とは異なる 2 価カルボン酸 B のみが生成した。つぎの問に答えよ。ただし、A は三重結合を含まず、また、炭素-炭素二重結合の炭素原子に直接結合する 4 つの原子のうち、少なくとも 1 つは水素原子であるものとする。

【解説】 問 i

【情報】

- ① 化合物 A はジカルボン酸である。
 ② 分子式から不飽和数は 4 である。

【推論】

- ③ 分子中に炭素間二重結合を 2 つもつ。

【検証】

- ④ 二重結合 1 つと環状構造 1 つでは、ジカルボン酸 B のみが得られることと矛盾する。
 (環状構造 2 つは言うに及ばず)

不飽和度 $\left(\text{不飽和度} = \frac{1}{2}(2n+2-m) \right)$

不飽和度=0	単結合のみをもつ。
不飽和度=1	次の①、②のいずれか。 ① 二重結合 (C=C または C=O) を 1 つもつ。 ② 環状構造を 1 つもつ。
不飽和度=2	次の①~④のいずれか。 ① 二重結合 (C=C または C=O) を 2 つもつ。 ② 環状構造を 2 つもつ。 ③ 二重結合 (C=C または C=O) と環状構造を 1 つずつもつ。 ④ 三重結合 (C≡C) を 1 つもつ。

分子式が $C_{12}H_{18}O_4$ で表される 2 価カルボン酸 A に $KMnO_4$ を作用させると、A とは異なる 2 価カルボン酸 B のみが生成した。つぎの間に答えよ。ただし、A は三重結合を含まず、また、炭素-炭素二重結合の炭素原子に直接結合する 4 つの原子のうち、少なくとも 1 つは水素原子であるものとする。

【解説】 問 i

【情報】

- ① 化合物 A はジカルボン酸である。
 ② 分子式から不飽和数は 4 である。

【推論】

- ③ 分子中に炭素間二重結合を 2 つもつ。

【検証】

- ④ 二重結合 1 つと環状構造 1 つでは、ジカルボン酸 B のみが得られることと矛盾する。
 (環状構造 2 つは言うに及ばず)

不飽和度 (不飽和度 = $\frac{1}{2}(2n+2-m)$)

不飽和度=0	単結合のみをもつ。
不飽和度=1	次の①、②のいずれか。 ① 二重結合 (C=C または C=O) を 1 つもつ。 ② 環状構造を 1 つもつ。
不飽和度=2	次の①~④のいずれか。 ① 二重結合 (C=C または C=O) を 2 つもつ。 ② 環状構造を 2 つもつ。 ③ 二重結合 (C=C または C=O) と環状構造を 1 つずつもつ。 ④ 三重結合 (C≡C) を 1 つもつ。

カルボキシ基 2 つを除くと
 残る不飽和数は 2 である。

分子式が $C_{12}H_{18}O_4$ で表される 2 価カルボン酸 A に $KMnO_4$ を作用させると、A とは異なる 2 価カルボン酸 B のみが生成した。つぎの問に答えよ。ただし、A は三重結合を含まず、また、炭素-炭素二重結合の炭素原子に直接結合する 4 つの原子のうち、少なくとも 1 つは水素原子であるものとする。

【解説】 問 i

【情報】

- ① 化合物 A はジカルボン酸である。
 ② 分子式から不飽和数は 4 である。

【推論】

- ③ 分子中に炭素間二重結合を 2 つもつ。

【検証】

- ④ 二重結合 1 つと環状構造 1 つでは、ジカルボン酸 B のみが得られることと矛盾する。
 (環状構造 2 つは言うに及ばず)

不飽和度 $\left(\text{不飽和度} = \frac{1}{2}(2n+2-m) \right)$

不飽和度=0	単結合のみをもつ。
不飽和度=1	次の①、②のいずれか。 ① 二重結合 (C=C または C=O) を 1 つもつ。 ② 環状構造を 1 つもつ。
不飽和度=2	次の①~④のいずれか。 ① 二重結合 (C=C または C=O) を 2 つもつ。 ② 環状構造を 2 つもつ。 ③ 二重結合 (C=C または C=O) と環状構造を 1 つずつもつ。 ④ 三重結合 (C≡C) を 1 つもつ。

分子式が $C_{12}H_{18}O_4$ で表される 2 価カルボン酸 A に $KMnO_4$ を作用させると、A とは異なる 2 価カルボン酸 B のみが生成した。つぎの問に答えよ。ただし、A は三重結合を含まず、また、炭素-炭素二重結合の炭素原子に直接結合する 4 つの原子のうち、少なくとも 1 つは水素原子であるものとする。

【解説】 問 i

【情報】

- ① 化合物 A はジカルボン酸である。
 ② 分子式から不飽和数は 4 である。

【推論】

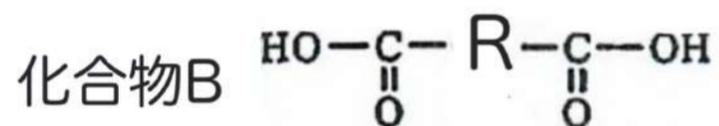
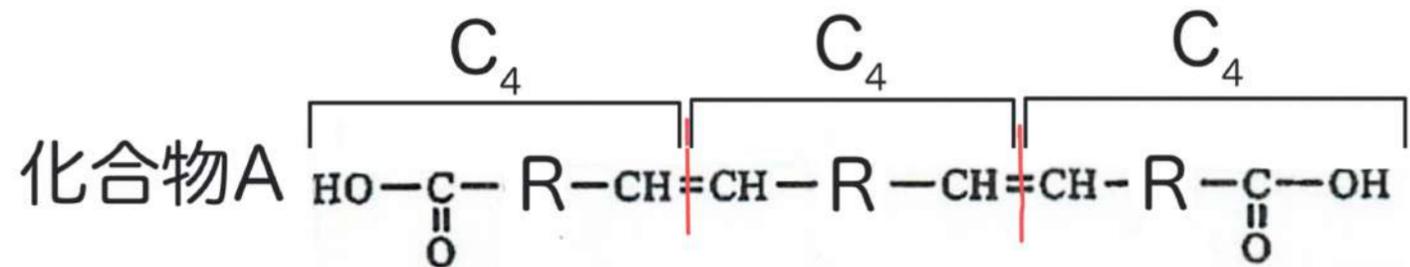
- ③ 分子中に炭素間二重結合を 2 つもつ。

【検証】

- ④ 二重結合 1 つと環状構造 1 つでは、ジカルボン酸 B のみが得られることと矛盾する。
 (環状構造 2 つは言うに及ばず)

不飽和度 $\left(\text{不飽和度} = \frac{1}{2}(2n+2-m) \right)$

不飽和度=0	単結合のみをもつ。
不飽和度=1	次の①、②のいずれか。 ① 二重結合 (C=C または C=O) を 1 つもつ。 ② 環状構造を 1 つもつ。
不飽和度=2	次の①~④のいずれか。 ① 二重結合 (C=C または C=O) を 2 つもつ。 ② 環状構造を 2 つもつ。 ③ 二重結合 (C=C または C=O) と環状構造を 1 つずつもつ。 ④ 三重結合 (C≡C) を 1 つもつ。



【推論の継続】

- ① KMnO_4 開裂で 1 分子の A からジカルボン酸 B が 3 分子生じると考えられる。
- ② よって、B は炭素数 4 の飽和ジカルボン酸である。
- ③ したがって、A と B の構造は以下の 2 通りが考えられる。
それぞれを、A1, B1 / A2, B2 とする。

A1;

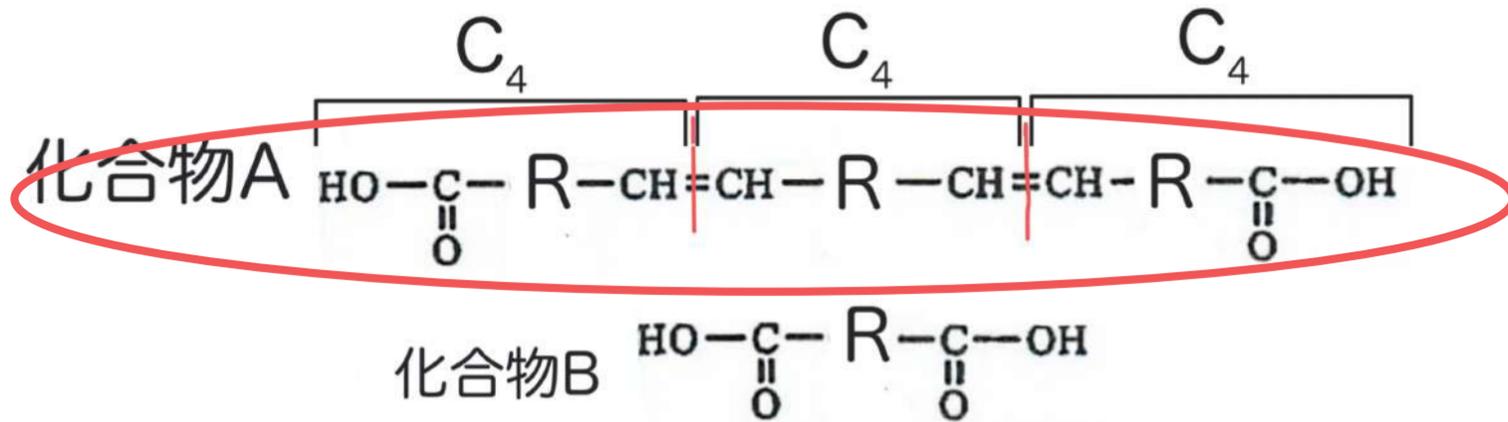
➔ B1;

× 3

A2;

➔ B2;

× 3



【推論の継続】

- ① KMnO_4 開裂で 1 分子の A からジカルボン酸 B が 3 分子生じると考えられる。
- ② よって、B は炭素数 4 の飽和ジカルボン酸である。
- ③ したがって、A と B の構造は以下の 2通りが考えられる。
それぞれを、A1, B1 / A2, B2 とする。

A1;

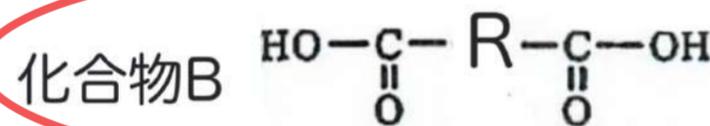
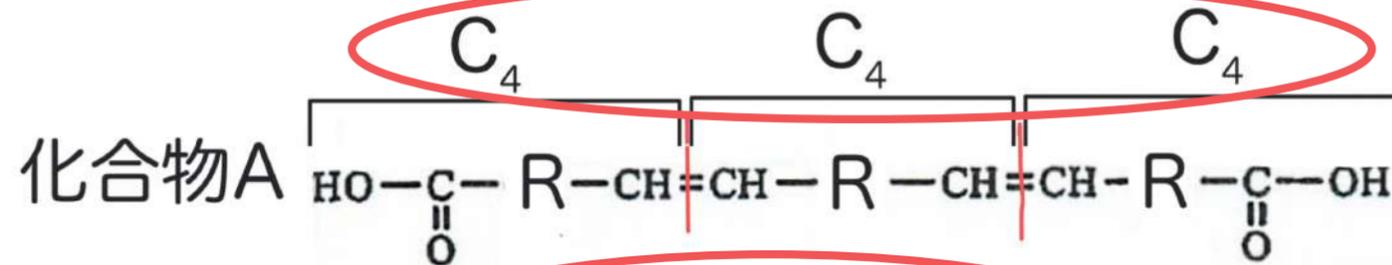
➔ B1;

× 3

A2;

➔ B2;

× 3



【推論の継続】

- ① KMnO_4 開裂で 1 分子の A からジカルボン酸 B が 3 分子生じると考えられる。
- ② よって、B は炭素数 4 の飽和ジカルボン酸である。
- ③ したがって、A と B の構造は以下の 2 通りが考えられる。
それぞれを、A1, B1 / A2, B2 とする。

A1;

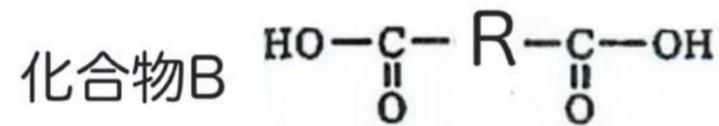
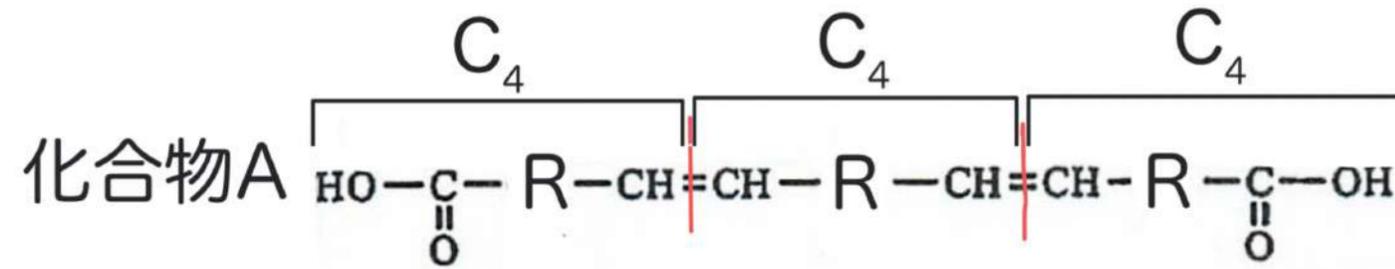
➔ B1;

× 3

A2;

➔ B2;

× 3



【推論の継続】

- ① KMnO_4 開裂で 1 分子の A からジカルボン酸 B が 3 分子生じると考えられる。
- ② よって、B は炭素数 4 の飽和ジカルボン酸である。
- ③ したがって、A と B の構造は以下の2通りが考えられる。
それぞれを、A1, B1 / A2, B2 とする。

A1;

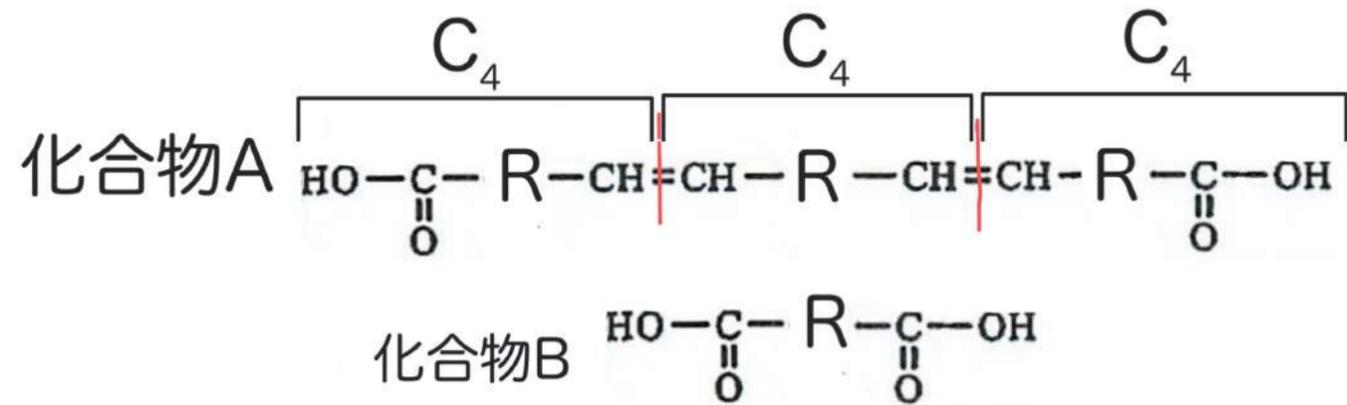
➔ B1;

× 3

A2;

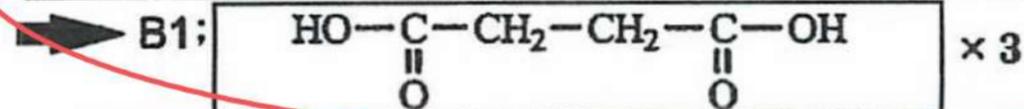
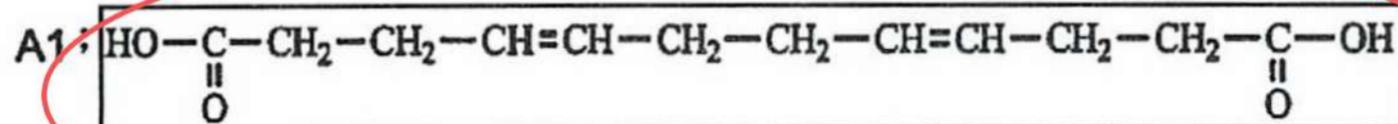
➔ B2;

× 3



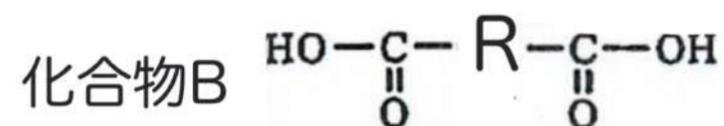
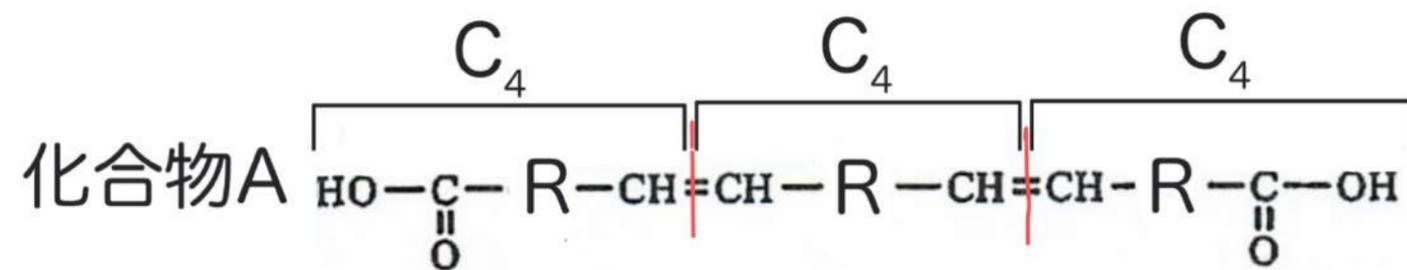
【推論の継続】

- ① KMnO_4 開裂で 1 分子の A からジカルボン酸 B が 3 分子生じると考えられる。
- ② よって、B は炭素数 4 の飽和ジカルボン酸である。
- ③ したがって、A と B の構造は以下の 2 通りが考えられる。
それぞれを、A1、B1/A2、B2 とする。



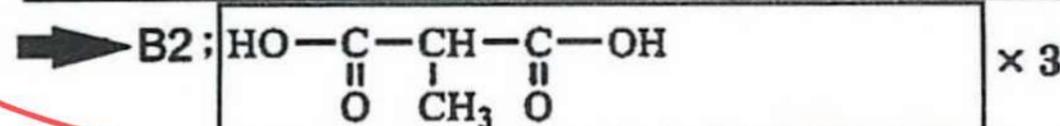
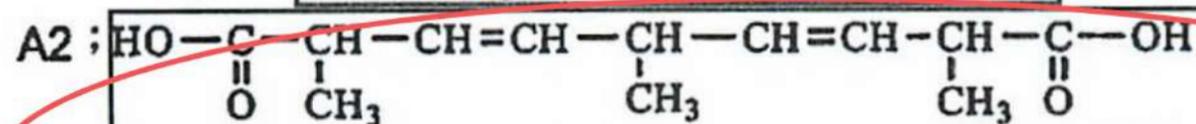
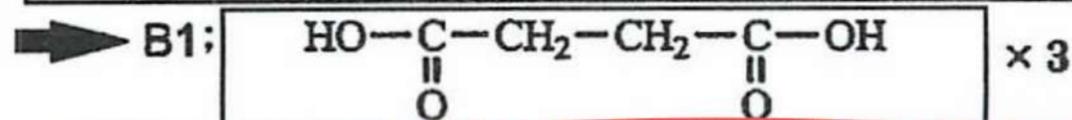
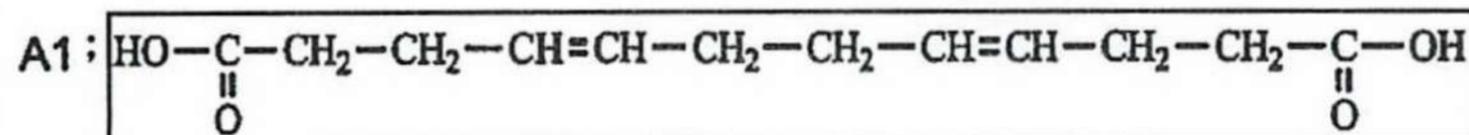
A2:

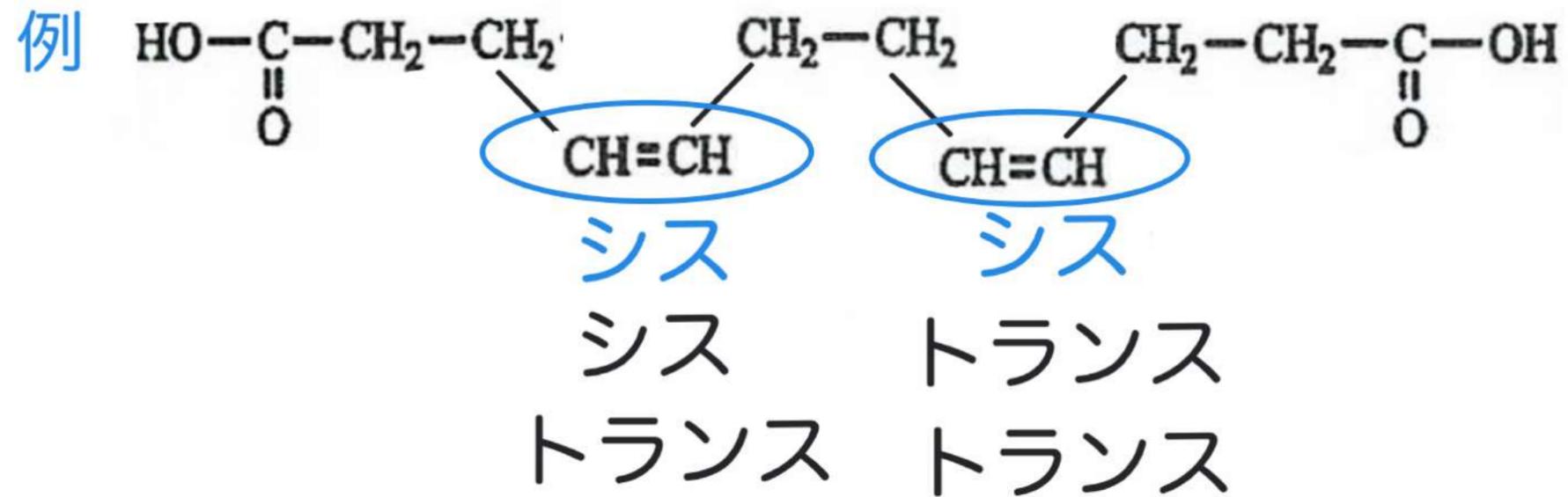




【推論の継続】

- ① KMnO_4 開裂で 1 分子の A からジカルボン酸 B が 3 分子生じると考えられる。
- ② よって、B は炭素数 4 の飽和ジカルボン酸である。
- ③ したがって、A と B の構造は以下の 2 通りが考えられる。
それぞれを、A1, B1/A2, B2 とする。

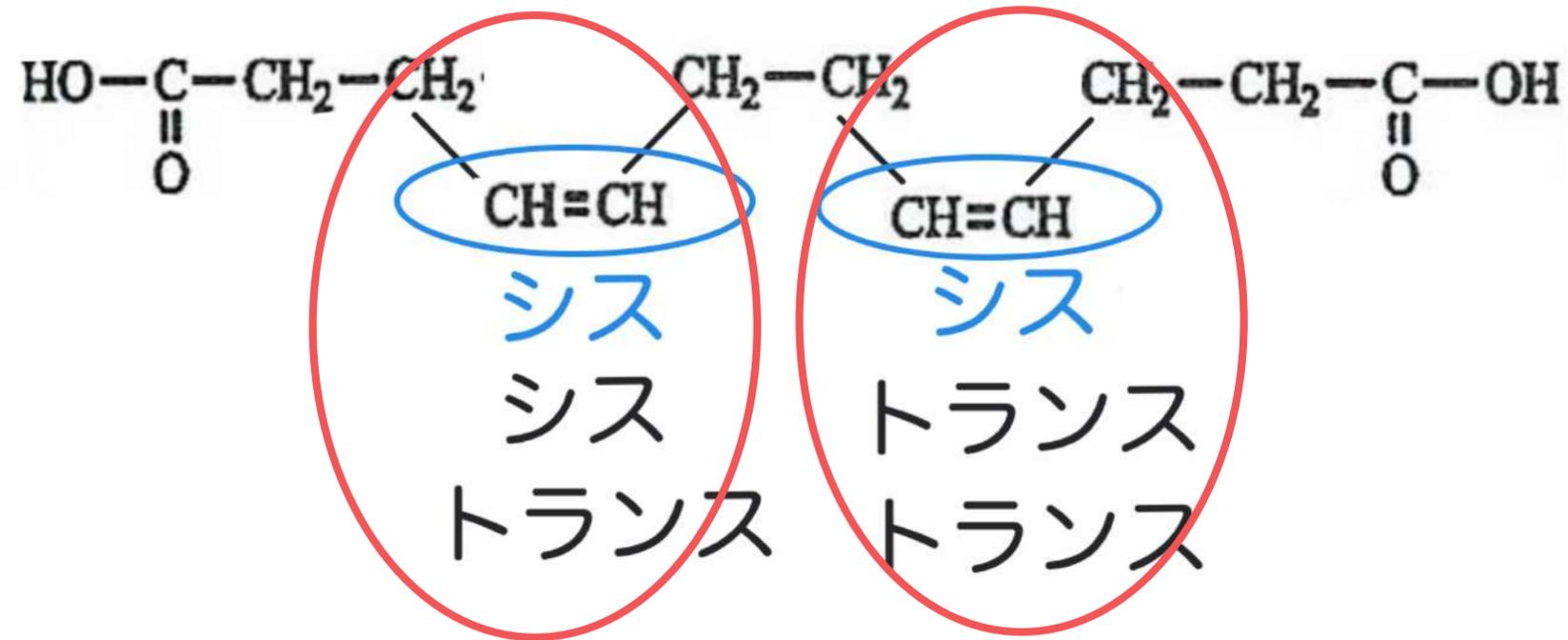




【詳細(立体異性体)の検討】 二重結合それぞれに *cis*, *trans* の配置があり,
 A として考えられる 2 種の構造異性体それぞれに

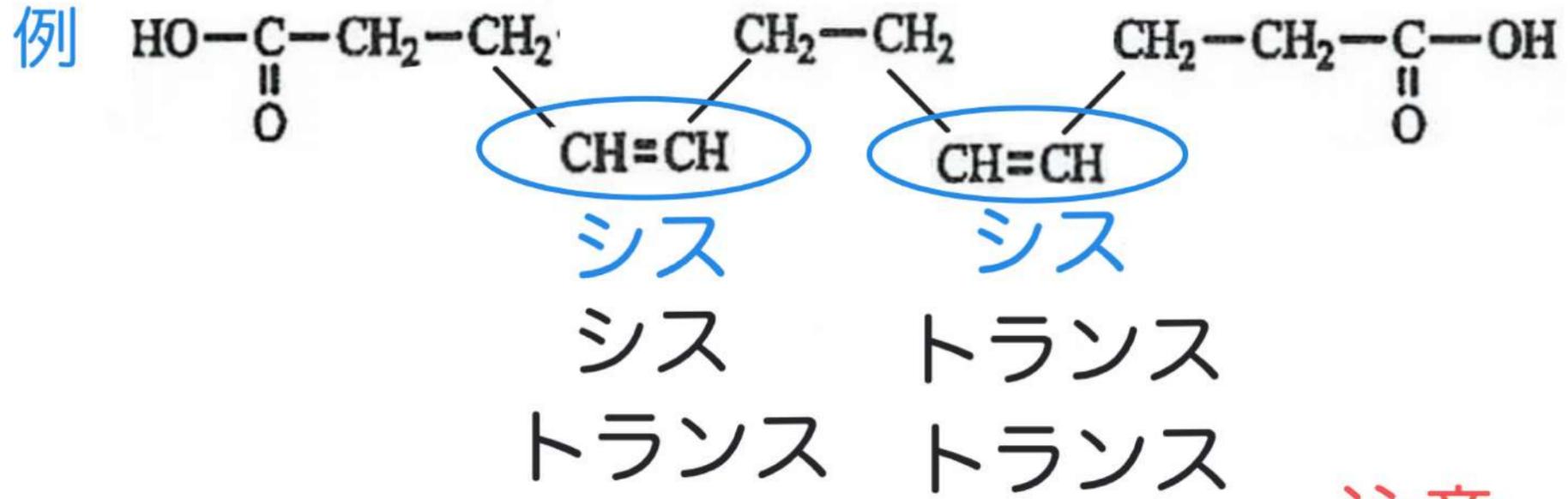
の 通りがある。

例



【詳細(立体異性体)の検討】二重結合それぞれに *cis*, *trans* の配置があり,
Aとして考えられる2種の構造異性体それぞれに

の 通りがある。



注意

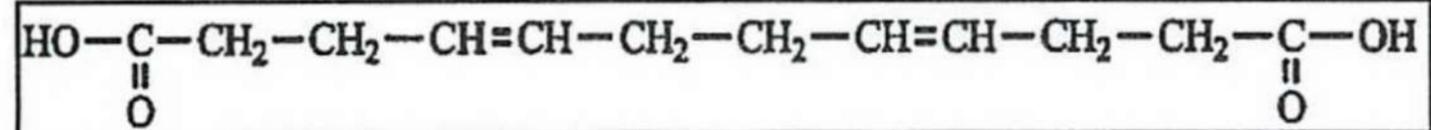
【詳細(立体異性体)の検討】二重結合それぞれに *cis*, *trans* の配置があり,
A として考えられる 2 種の構造異性体それぞれに

cis-cis, *cis-trans*, *trans-trans*
(*trans-cis* は *cis-trans* と同一。)

の 3 通りがある。

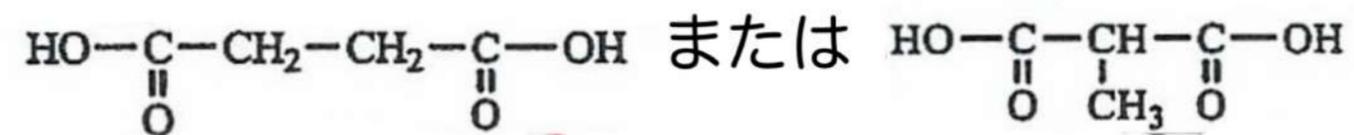
問 i 3. のみが正しい。

化合物Aの一例



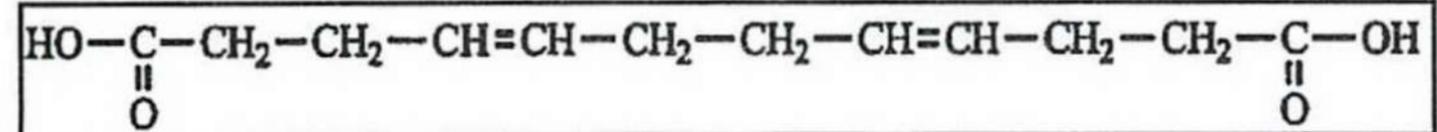
1. Aに臭素を完全に付加させると、Aと同じ物質量の臭素が消費される。
2. Bは炭素原子を6つもつ。
3. Bは不斉炭素原子をもたない。
4. Bとして可能な構造は1つだけである。
5. Bはヨードホルム反応を示す。
6. Bは銀鏡反応を示す。

化合物B



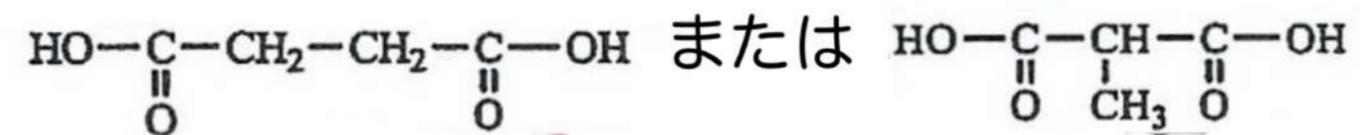
問 i 3. のみが正しい。

化合物Aの一例



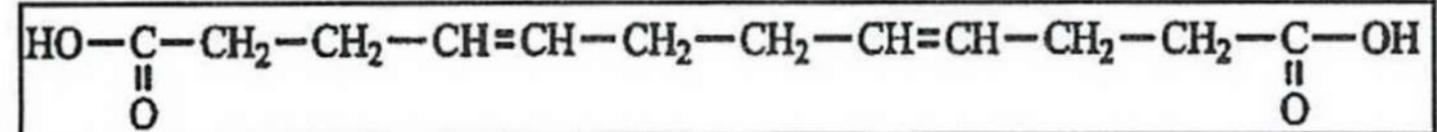
1. Aに臭素を完全に付加させると、Aと同じ物質量の臭素が消費される。
2. Bは炭素原子を6つもつ。
3. Bは不斉炭素原子をもたない。
4. Bとして可能な構造は1つだけである。
5. Bはヨードホルム反応を示す。
6. Bは銀鏡反応を示す。

化合物B



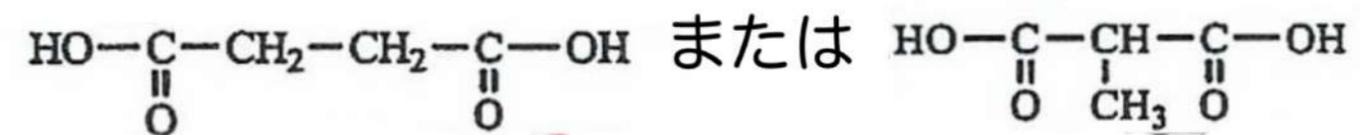
問 i 3. のみが正しい。

化合物Aの一例



1. Aに臭素を完全に付加させると、Aと同じ物質量の臭素が消費される。
2. Bは炭素原子を6つもつ。
3. Bは不斉炭素原子をもたない。
4. Bとして可能な構造は1つだけである。
5. Bはヨードホルム反応を示す。
6. Bは銀鏡反応を示す。

化合物B



問 ii 6 (2種類の構造異性体のそれぞれに3種類の立体異性体)

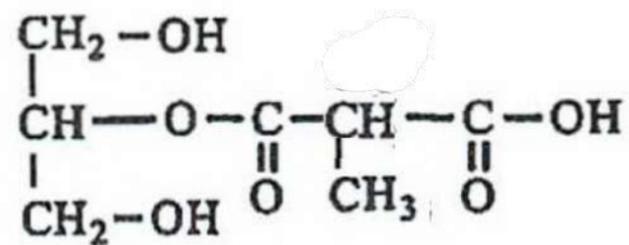
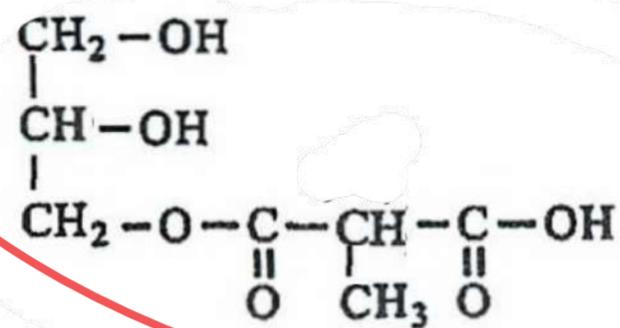
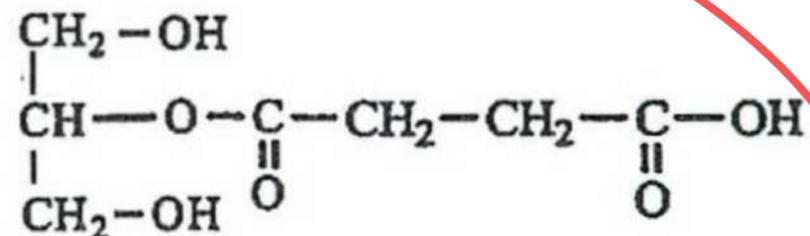
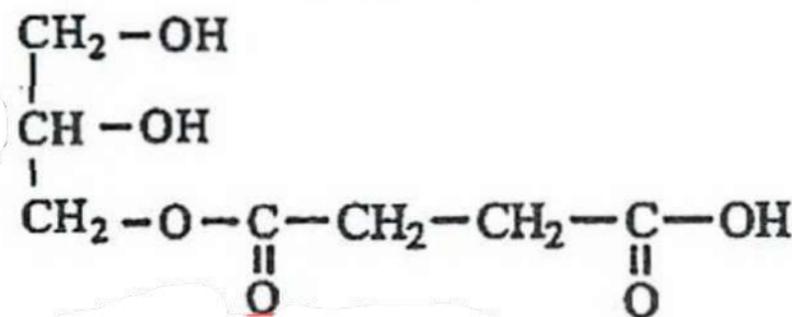
注意

【詳細(立体異性体)の検討】二重結合それぞれに *cis*, *trans* の配置があり,
A として考えられる 2 種の構造異性体それぞれに

cis-cis, *cis-trans*, *trans-trans*
(*trans-cis* は *cis-trans* と同一。)

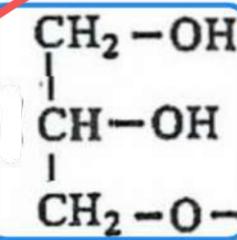
の 3 通りがある。

問iii 以下の4つの構造のうち、左下の構造。



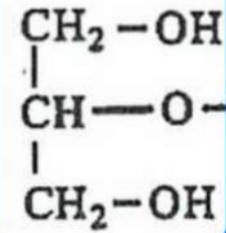
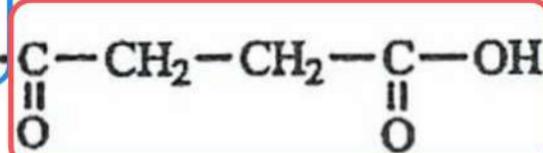
グリセリン $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ を化合物Bでエステル化すると1分子同士が縮合し、不斉炭素原子を2つもつ1価カルボン酸Cが生成した。化合物Cの構造を例にならって示せ。

問iii 以下の4つの構造のうち、左下の構造。



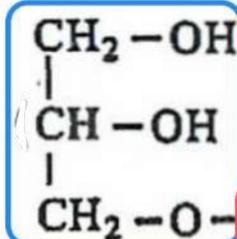
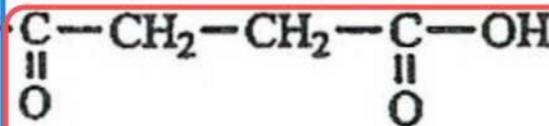
グリセリン

化合物B1



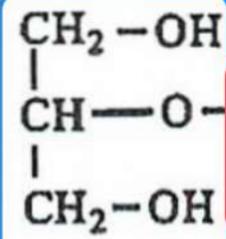
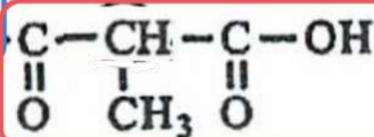
グリセリン

化合物B1



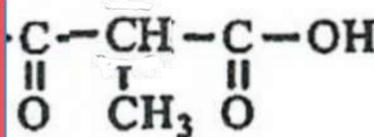
グリセリン

化合物B2



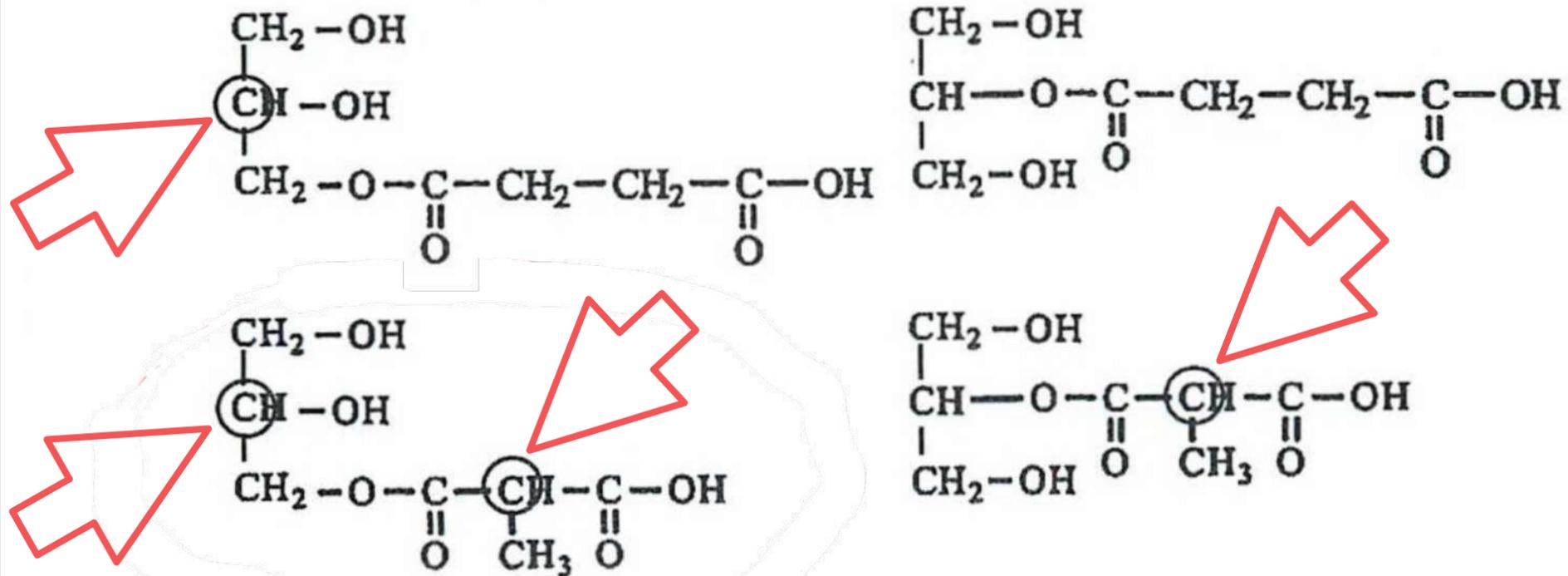
グリセリン

化合物B2



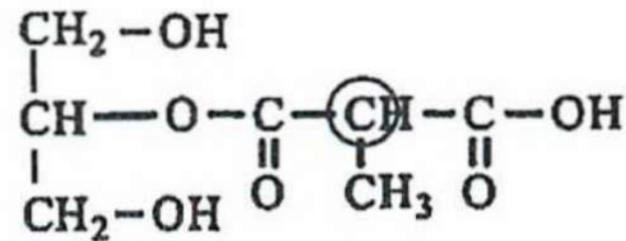
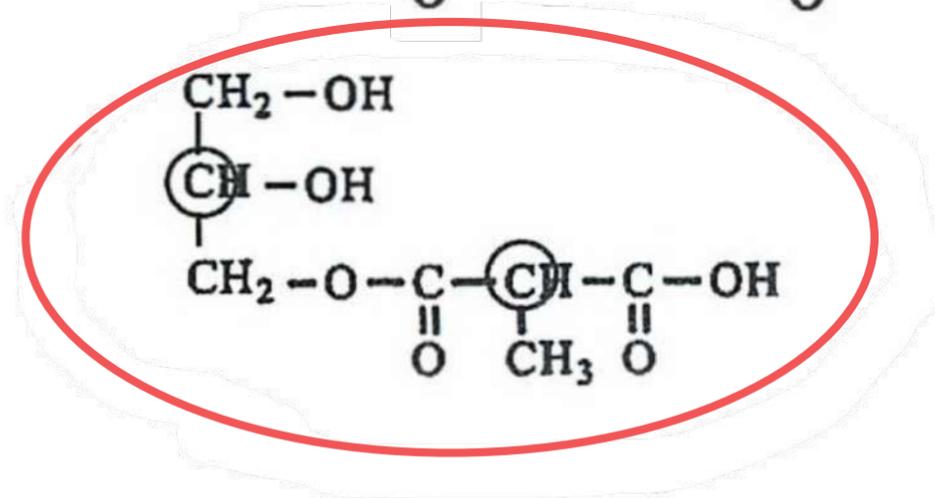
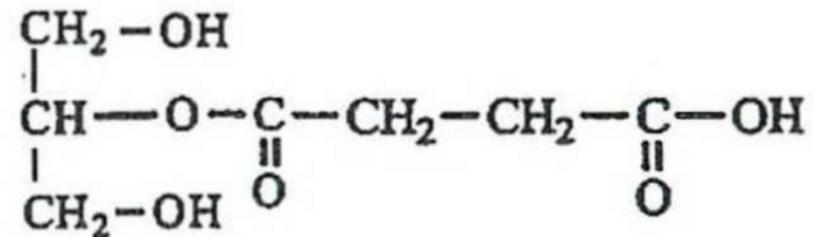
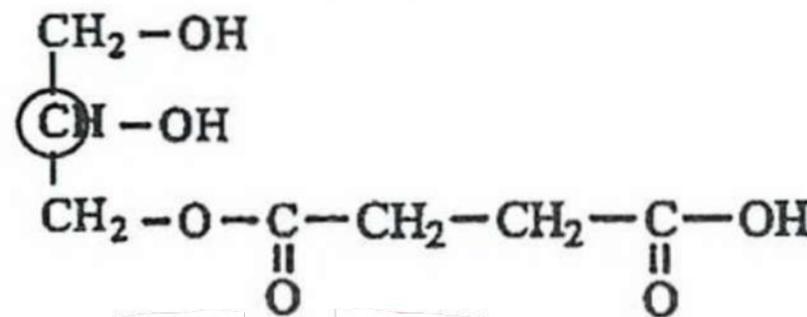
グリセリン $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ を化合物 B でエステル化すると 1 分子同士が縮合し、不斉炭素原子を 2 つもつ 1 価カルボン酸 C が生成した。化合物 C の構造を例にならって示せ。

問 iii 以下の4つの構造のうち、左下の構造。



グリセリン $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ を化合物 B でエステル化すると 1 分子同士が縮合し、不斉炭素原子を 2 つもつ 1 価カルボン酸 C が生成した。化合物 C の構造を例にならって示せ。

問 iii 以下の4つの構造のうち、左下の構造。

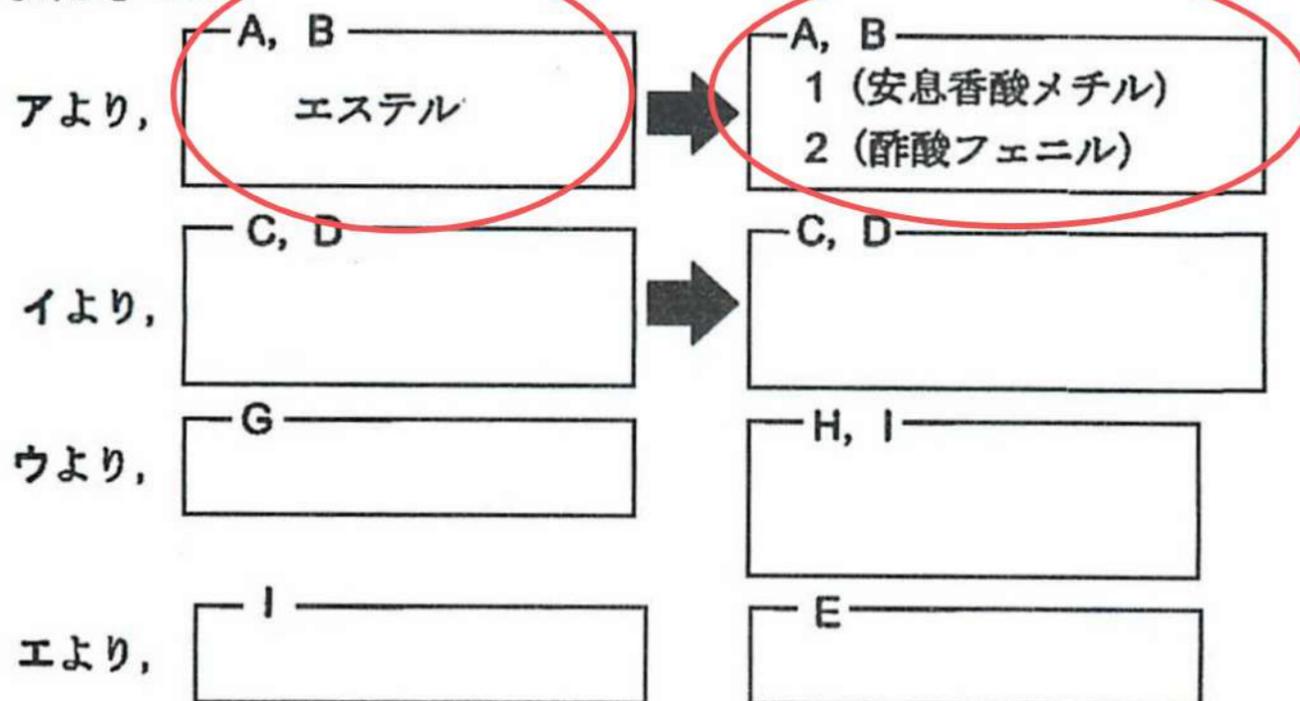


IV-2

IV-2 有機化学-2

【解答】 問 i D: 7 E: 5 問 ii 2, 3

【解説】 問 i



この段階で、Hが9(アセトン)と決定する。

オより, C

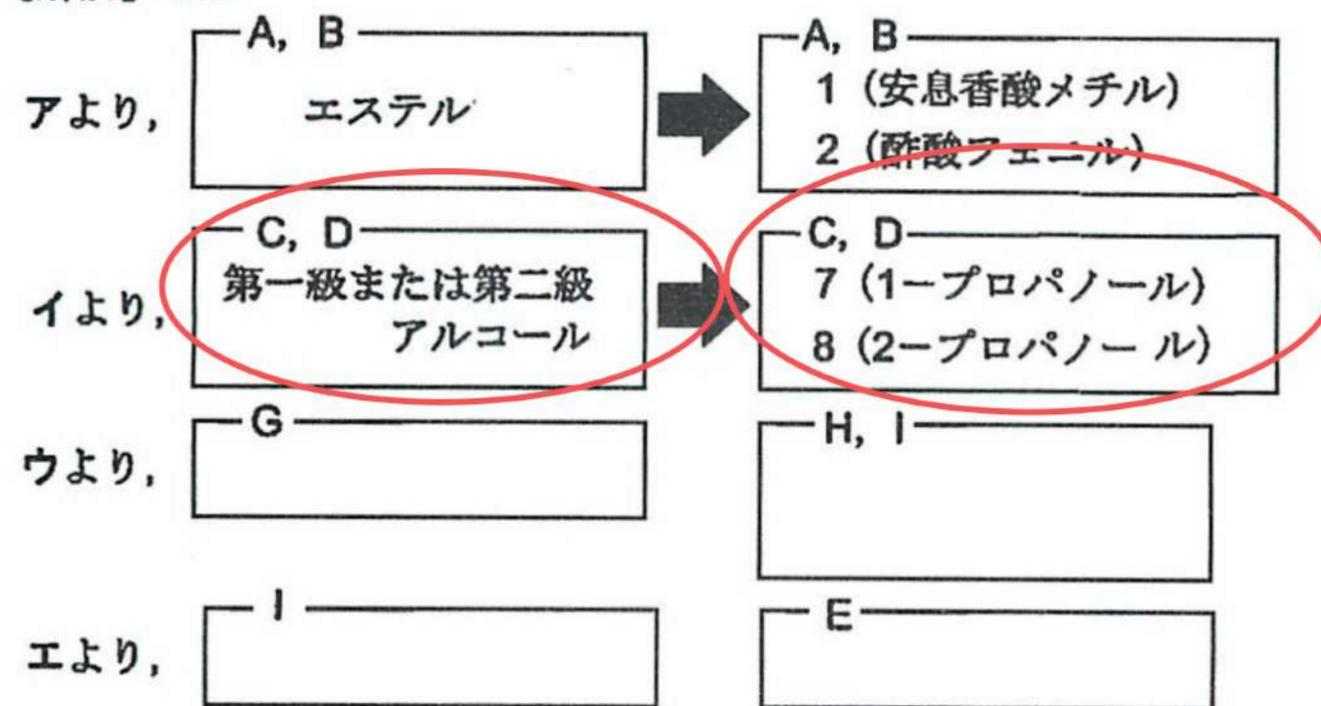
この段階で、Dが7(1-プロパノール)と決定する。

残りは, F

IV-2 有機化学-2

【解答】 問 i D: 7 E: 5 問 ii 2, 3

【解説】 問 i



この段階で、Hが9(アセトン)と決定する。

オより,

C

この段階で、Dが7(1-プロパノール)と決定する。

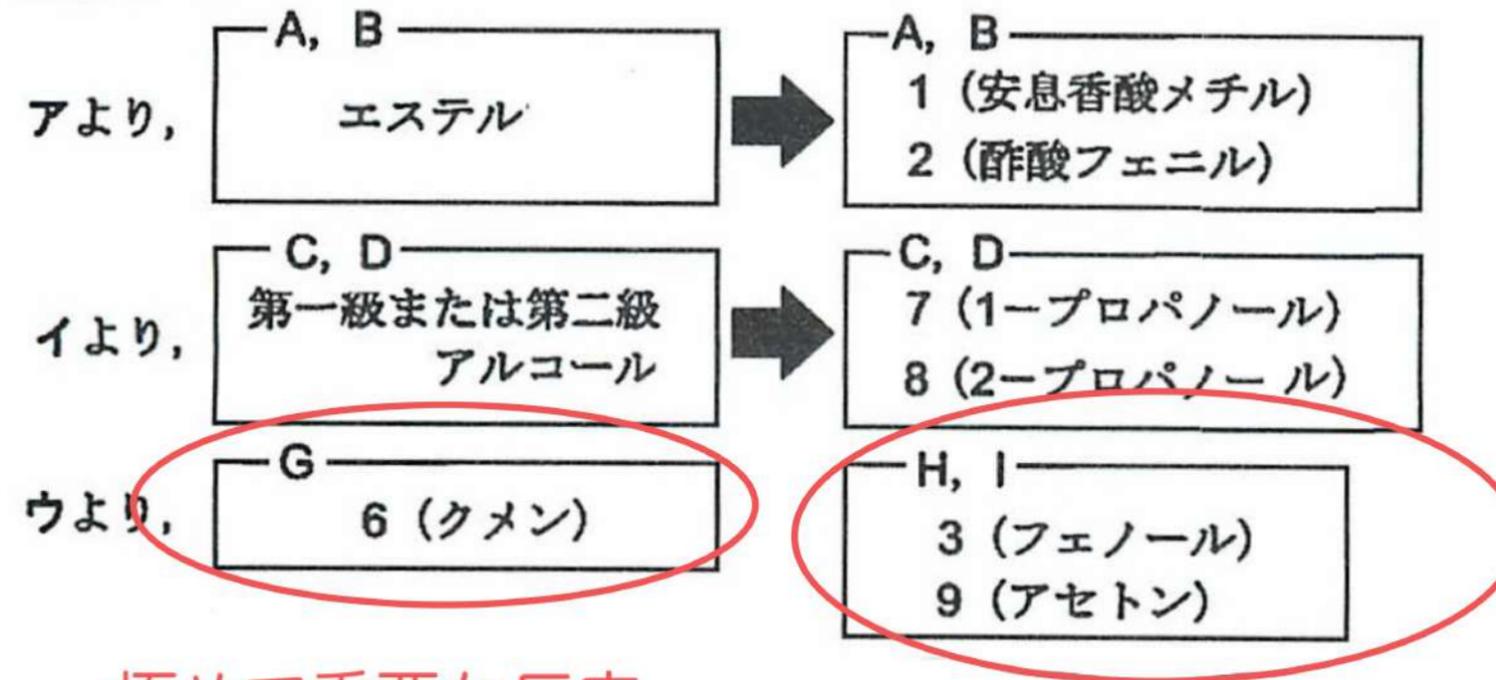
残りは,

F

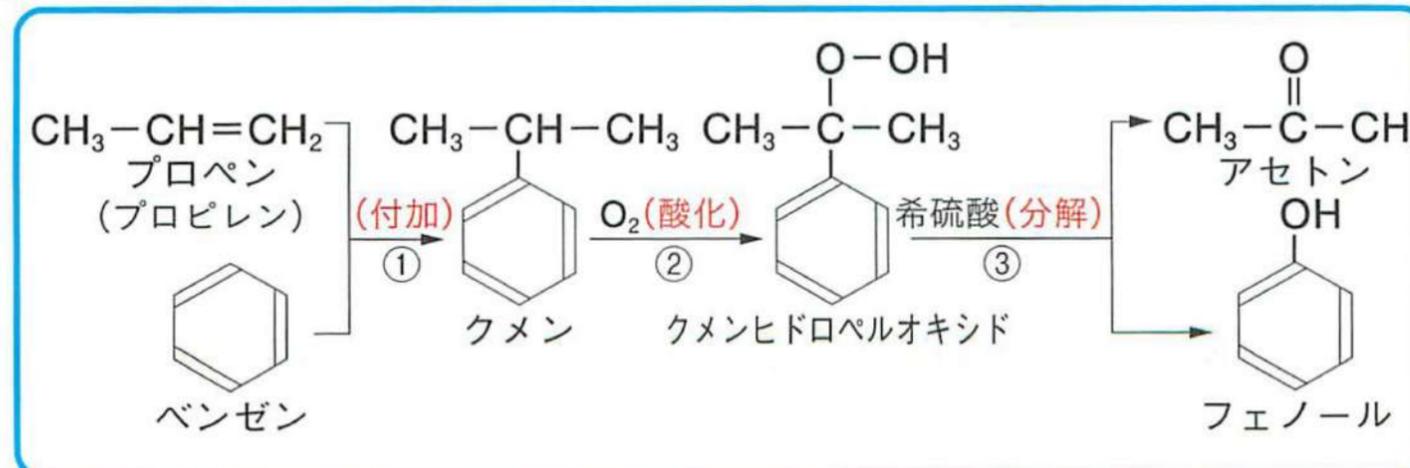
IV-2 有機化学-2

【解答】 問 i D: 7 E: 5 問 ii 2, 3

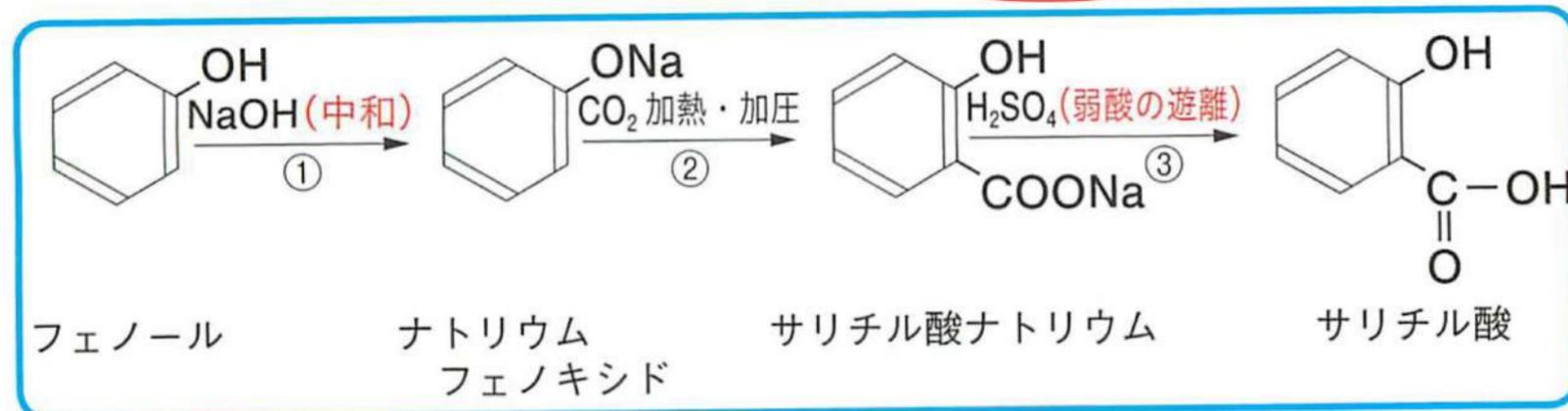
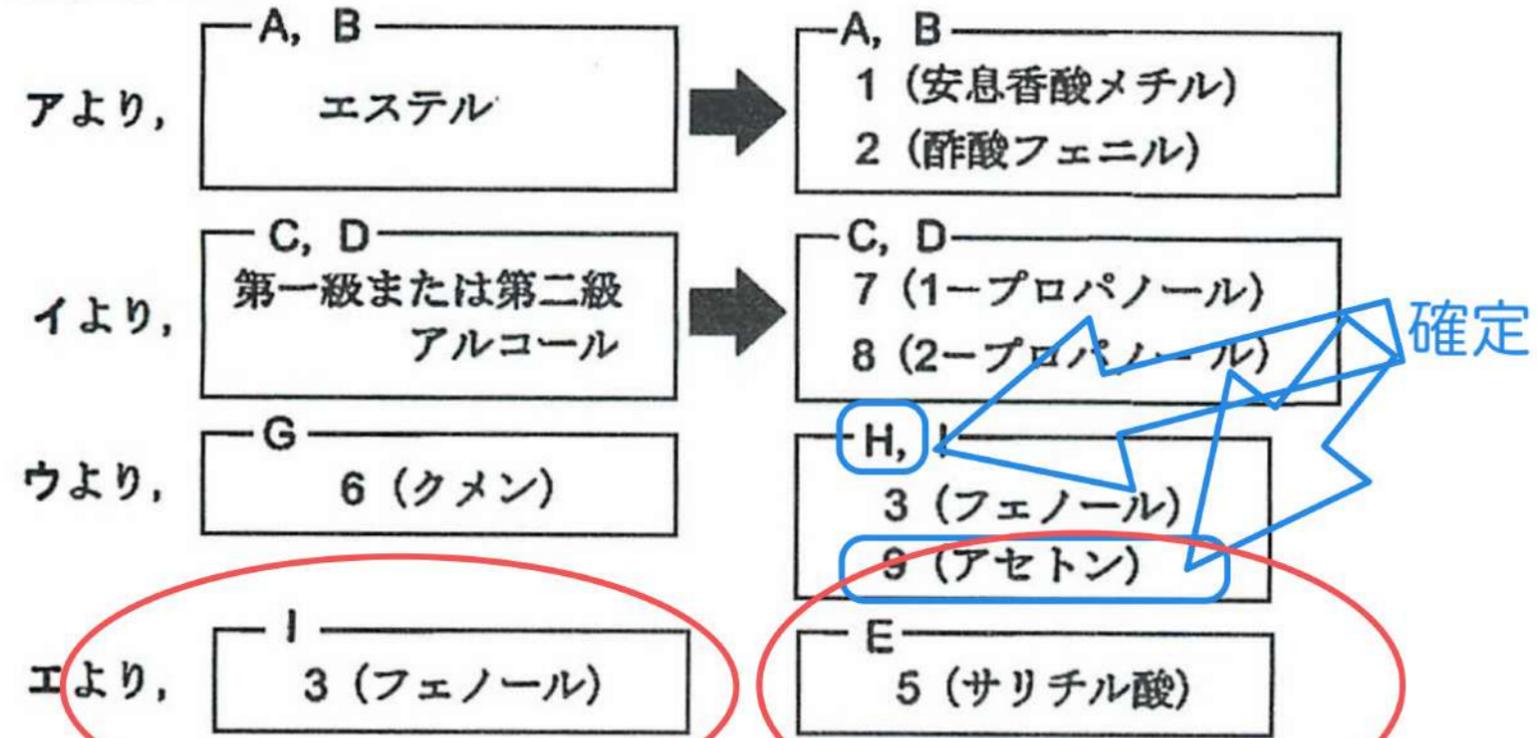
【解説】 問 i

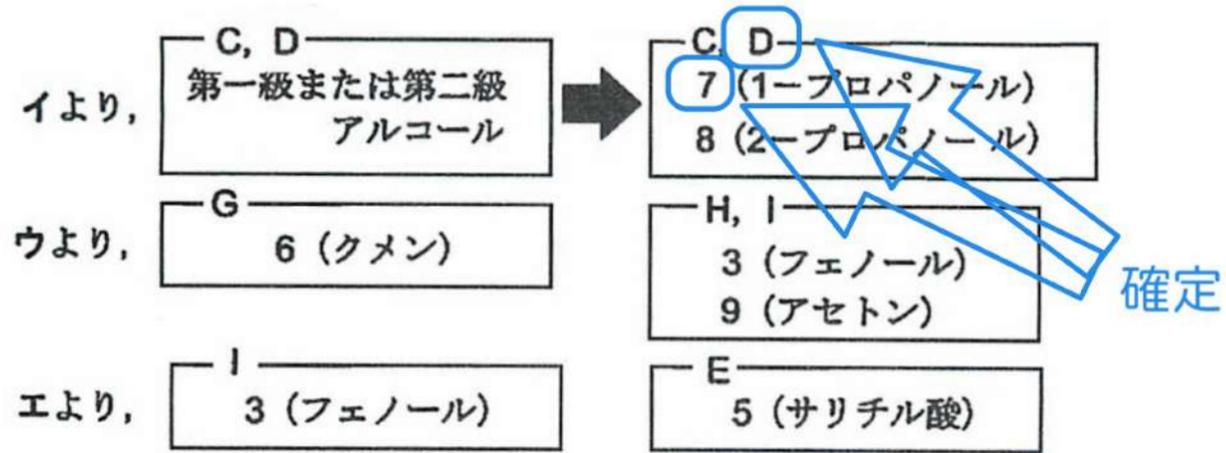


極めて重要な反応

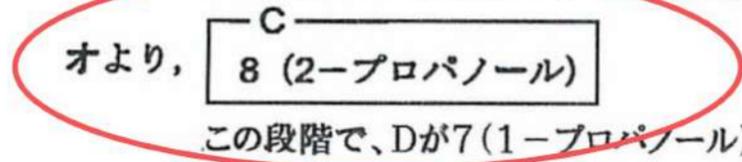


【解説】 問 i

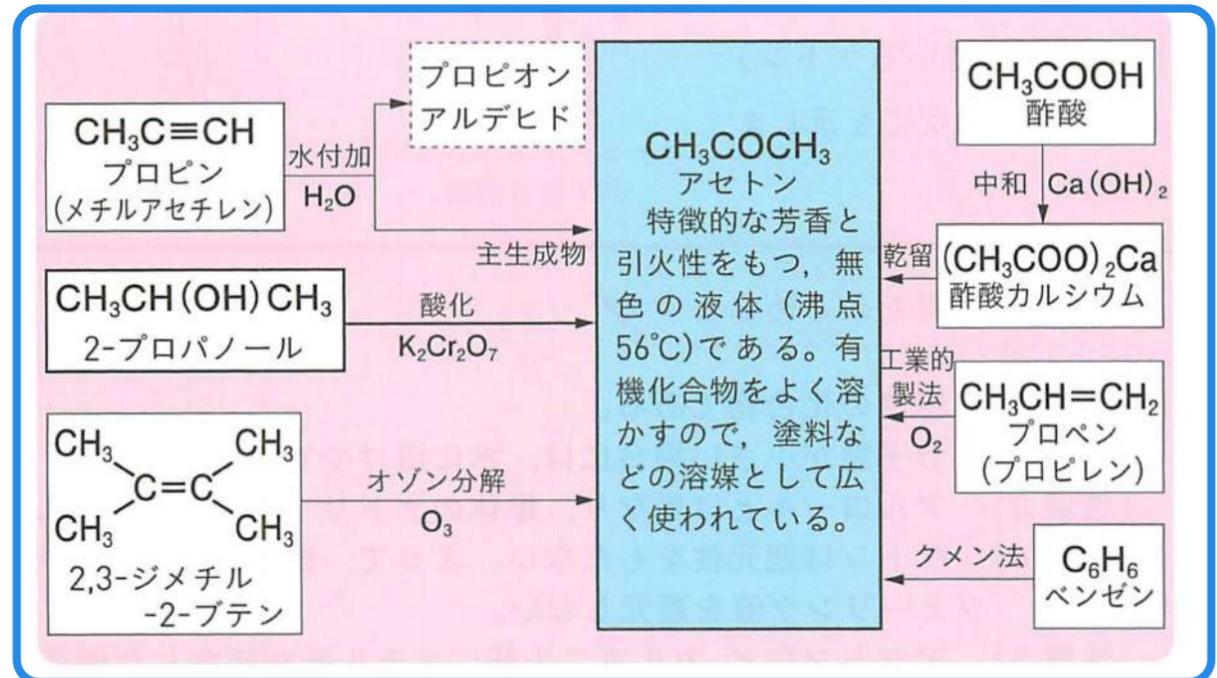




この段階で、Hが9(アセトン)と決定する。



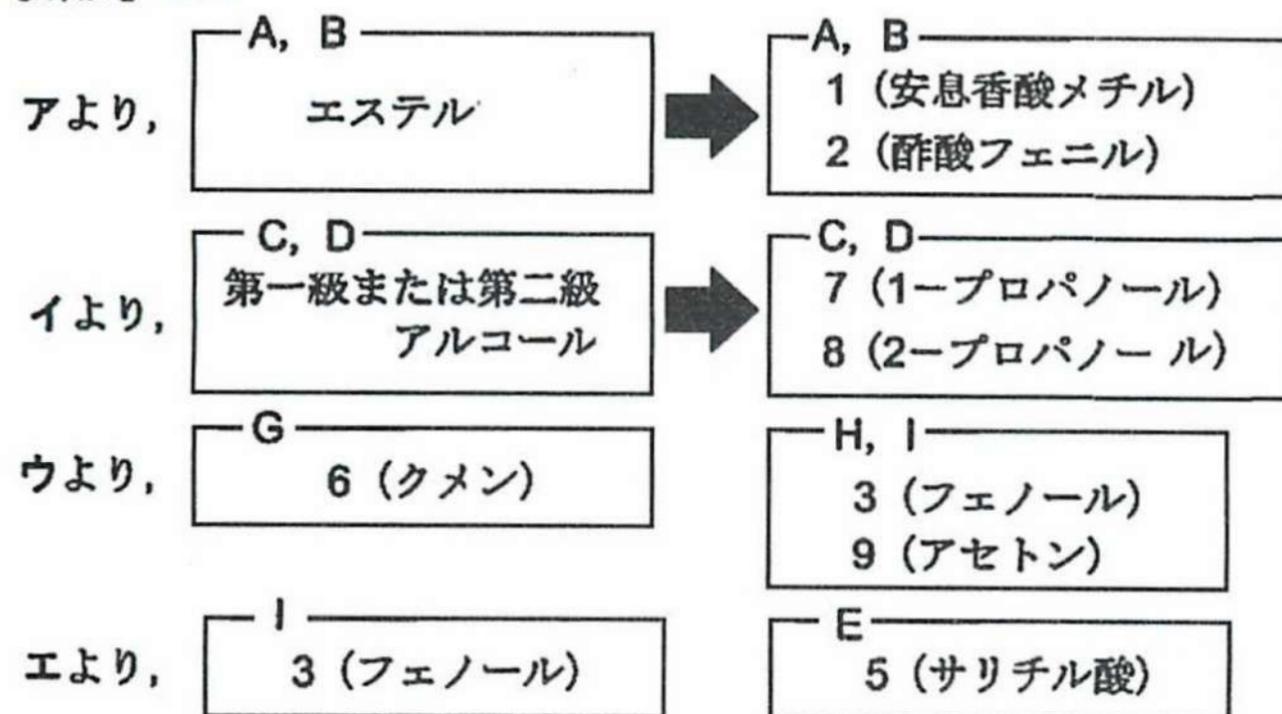
この段階で、Dが7(1-プロパノール)と決定する。



IV-2 有機化学-2

【解答】 問 i D: 7 E: 5 問 ii 2, 3

【解説】 問 i



この段階で、Hが9(アセトン)と決定する。

オより,

C
8 (2-プロパノール)

この段階で、Dが7(1-プロパノール)と決定する。

残りは,

F
4 (安息香酸)

IV-2 有機化学-2

【解答】 問 i D: 7 E: 5 問 ii 2, 3

【解説】 問 i

A, B

1 (安息香酸メチル)

2 (酢酸フェニル)

C

8 (2-プロパノール)

D

7 (1-プロパノール)

E

5 (サリチル酸)

F

4 (安息香酸)

G

6 (クメン)

H

9 (アセトン)

I

3 (フェノール)

【解答】 問 i D: 7 E: 5 問 ii 2, 3

1. (誤) 1. F は A, B いずれからも, 酸を用いる加水分解によって生成する。
2. (正) 2. E と I はいずれも塩化鉄(III)の水溶液を加えると呈色する。
3. (正) 3. A と B を酸を用いて加水分解したとき生成する 4 種の化合物は, すべて金属ナトリウムと反応して水素を発生する。
4. (誤) 4. F と I は, メタノールと少量の濃硫酸を用いて加熱すると, いずれもエステルを生成する。

A, B
1 (安息香酸メチル)
2 (酢酸フェニル)

C
8 (2-プロパノール)

D
7 (1-プロパノール)

E
5 (サリチル酸)

F
4 (安息香酸)

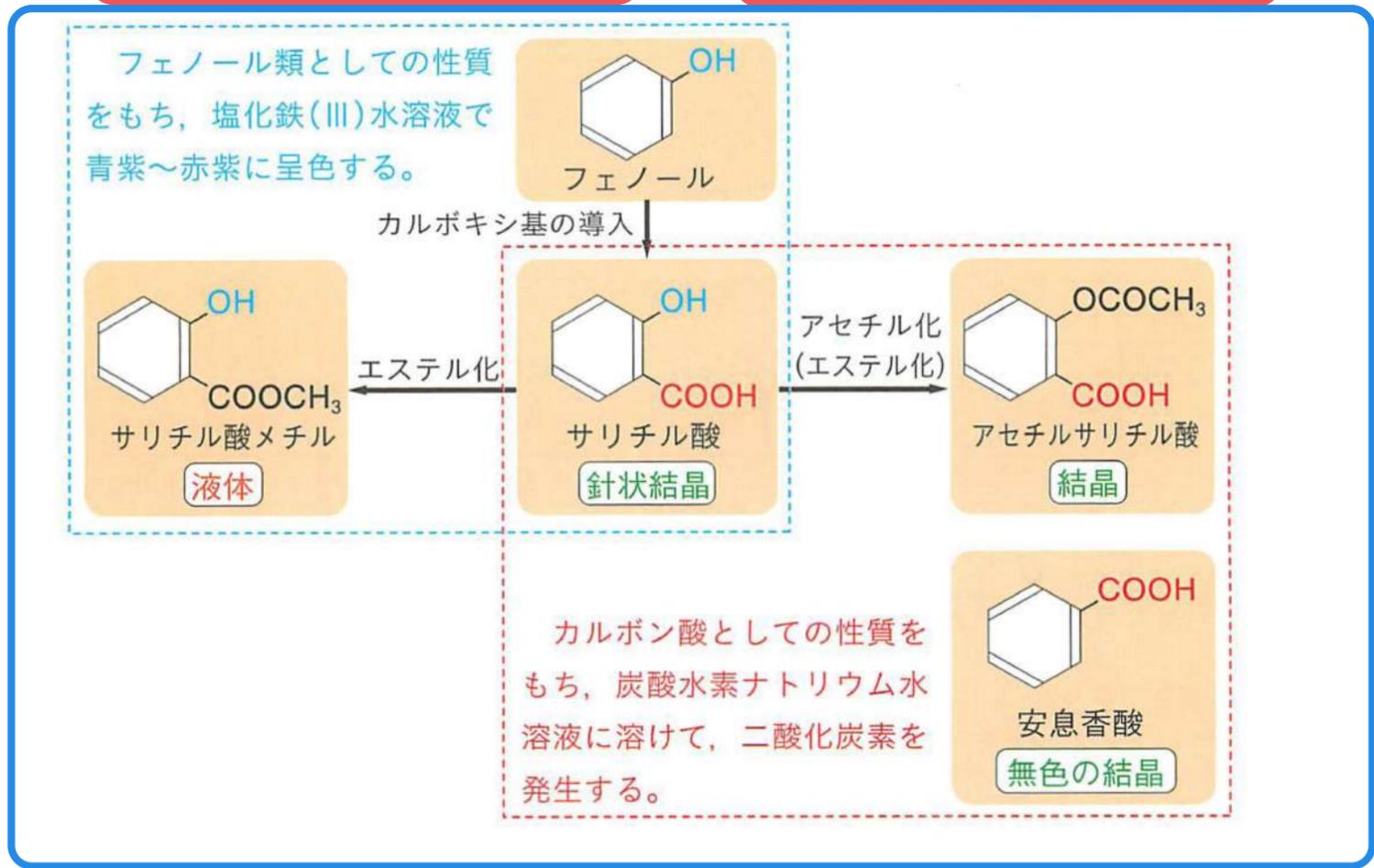
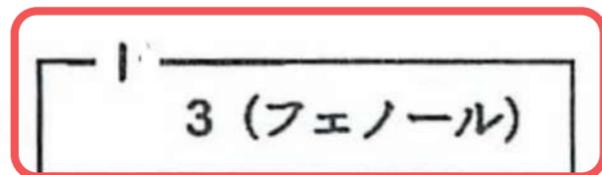
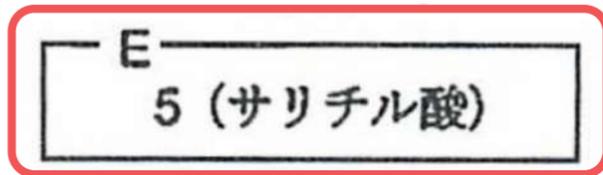
G
6 (クメン)

H
9 (アセトン)

I
3 (フェノール)

【解答】 問 i D: 7 E: 5 問 ii 2, 3

1. (誤) 1. FはA, Bいずれからも、酸を用いる加水分解によって生成する。
2. (正) 2. EとIはいずれも塩化鉄(III)の水溶液を加えると呈色する。



【解答】 問 i D: 7 E: 5 問 ii 2, 3

A, B

1 (安息香酸メチル)

2 (酢酸フェニル)

1. (誤) 1. FはA, Bいずれからも、酸を用いる加水分解によって生成する。
2. (正) 2. EとIはいずれも塩化鉄(III)の水溶液を加えると呈色する。
3. (正) 3. AとBを酸を用いて加水分解したとき生成する4種の化合物は、すべて金属ナトリウムと反応して水素を発生する。

アルコールかエーテルかの判別

単体のナトリウム Na と反応して水素 H_2 を発生すれば、それはアルコール (①~⑧) である！ また、反応しなければ、それはエーテル (⑨~⑭) である！ ということになります。

【解答】 問 i D: 7 E: 5 問 ii 2, 3

1. (誤) 1. FはA, Bいずれからも、酸を用いる加水分解によって生成する。
2. (正) 2. EとIはいずれも塩化鉄(III)の水溶液を加えると呈色する。
3. (正) 3. AとBを酸を用いて加水分解したとき生成する4種の化合物は、すべて金属ナトリウムと反応して水素を発生する。
4. (誤) 4. FとIは、メタノールと少量の濃硫酸を用いて加熱すると、いずれもエステルを生成する。

A, B
1 (安息香酸メチル)
2 (酢酸フェニル)

C
8 (2-プロパノール)

D
7 (1-プロパノール)

E
5 (サリチル酸)

F
4 (安息香酸)

G
6 (クメン)

H
9 (アセトン)

I
3 (フェノール)

IV-3

化合物Bについて

化合物Bの情報

- ① 分子式は $C_{10}H_{14}O$ である。
- ② ベンゼンの二置換体である。
- ③ アルコール性ヒドロキシ基をもつ。
- ④ 不斉炭素原子をもつ。

369の生成物が得られ、また、Aを加水分解するとBおよびCが生成する。Bはベンゼン環に2つの置換基をもつ化合物であり、分子式 $C_{10}H_{14}O$ で表され、不斉炭素原子をもつ。また、塩化鉄(Ⅲ)水溶液を加えても呈色しない。一方、Cはつぎの5段階を経てつくり出ることができる化合物である。

【解説】問i

- 化合物Bの情報
- ① 分子式は $C_{10}H_{14}O$ である。
 - ② ベンゼンの二置換体である。
 - ③ アルコール性ヒドロキシ基をもつ。
 - ④ 不斉炭素原子をもつ。

369の生成物が得られ、また、Aを加水分解するとBおよびCが生成する。Bはベンゼン環に2つの置換基をもつ化合物であり、分子式 $C_{10}H_{14}O$ で表され、不斉炭素原子をもつ。また、塩化鉄(Ⅲ)水溶液を加えても呈色しない。一方、Cはつぎの5段階を経てつくり出ることができる化合物である。

【解説】問i

化合物Bの情報

- ① 分子式は $C_{10}H_{14}O$ である。
- ② ベンゼンの二置換体である。
- ③ アルコール性ヒドロキシ基をもつ。
- ④ 不斉炭素原子をもつ。

369の生成物が得られ、また、Aを加水分解するとBおよびCが生成する。Bはベンゼン環に2つの置換基をもつ化合物であり、分子式 $C_{10}H_{14}O$ で表され、不斉炭素原子をもつ。また、塩化鉄(Ⅲ)水溶液を加えても呈色しない。一方、Cはつぎの5段階を経てつくり出ることができる化合物である。

【解説】問i

- 化合物Bの情報
- ① 分子式は $C_{10}H_{14}O$ である。
 - ② ベンゼンの二置換体である。
 - ③ アルコール性ヒドロキシ基をもつ。
 - ④ 不斉炭素原子をもつ。

369の生成物が得られ、また、Aを加水分解するとBおよびCが生成する。Bはベンゼン環に2つの置換基をもつ化合物であり、分子式 $C_{10}H_{14}O$ で表され、不斉炭素原子をもつ。また、塩化鉄(Ⅲ)水溶液を加えても呈色しない。一方、Cはつぎの5段階を経てつくり出すことができる化合物である。

【解説】問i

化合物Bの情報

- ① 分子式は $C_{10}H_{14}O$ である。
- ② ベンゼンの二置換体である。
- ③ アルコール性ヒドロキシ基をもつ。
- ④ 不斉炭素原子をもつ。

369の生成物が得られ、また、Aを加水分解するとBおよびCが生成する。Bはベンゼン環に2つの置換基をもつ化合物であり、分子式 $C_{10}H_{14}O$ で表され、不斉炭素原子をもつ。また、塩化鉄(III)水溶液を加えても呈色しない。一方、Cはつぎの5段階を経てつくり出ることができる化合物である。

【解説】問i

- 化合物Bの情報
- ① 分子式は $C_{10}H_{14}O$ である。
 - ② ベンゼンの二置換体である。
 - ③ アルコール性ヒドロキシ基をもつ。
 - ④ 不斉炭素原子をもつ。

①、②

$$\text{不飽和度} \left(\text{不飽和度} = \frac{1}{2}(2n + 2 - m) \right) = 4$$

ベンゼン環以外に不飽和な構造がない。

369の生成物が得られ、また、Aを加水分解するとBおよびCが生成する。Bはベンゼン環に2つの置換基をもつ化合物であり、分子式 $C_{10}H_{14}O$ で表され、不斉炭素原子をもつ。また、塩化鉄(Ⅲ)水溶液を加えても呈色しない。一方、Cはつぎの5段階を経てつくり出ることができる化合物である。

【解説】問i

- 化合物Bの情報
- ① 分子式は $C_{10}H_{14}O$ である。
 - ② ベンゼンの二置換体である。
 - ③ アルコール性ヒドロキシ基をもつ。
 - ④ 不斉炭素原子をもつ。

①、②

不飽和度 $\left(\text{不飽和度} = \frac{1}{2}(2n+2-m) \right) = 4$
 ベンゼン環以外に不飽和な構造がない。

①、②

置換基の炭素原子数は
 $C-C_3, C_2-C_2$

化合物Bの構造



o, m, p



o, m, p



o, m, p

(矢印はヒドロキシ基の位置を表している。)

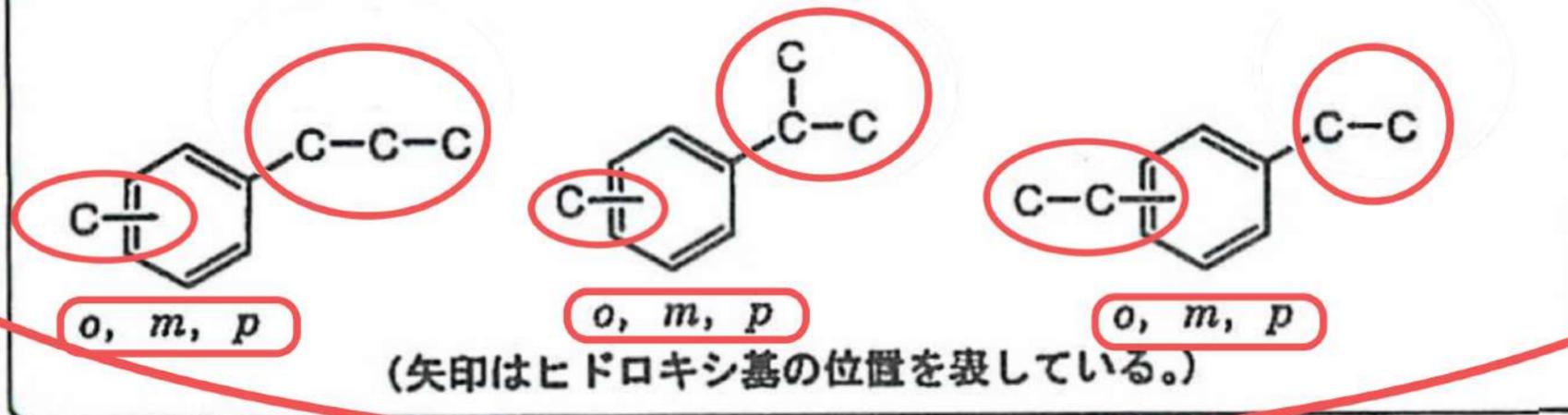
化合物Bの情報

- ① 分子式は $C_{10}H_{14}O$ である。
- ② ベンゼンの二置換体である。
- ③ アルコール性ヒドロキシ基をもつ。
- ④ 不斉炭素原子をもつ。

①、②
不飽和度 $\left(\text{不飽和度} = \frac{1}{2}(2n+2-m) \right) = 4$
ベンゼン環以外に不飽和な構造がない。

①、②
置換基の炭素原子数は
 $C-C_3, C_2-C_2$

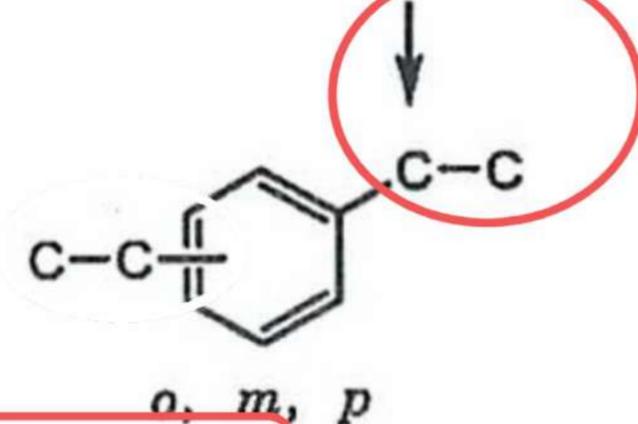
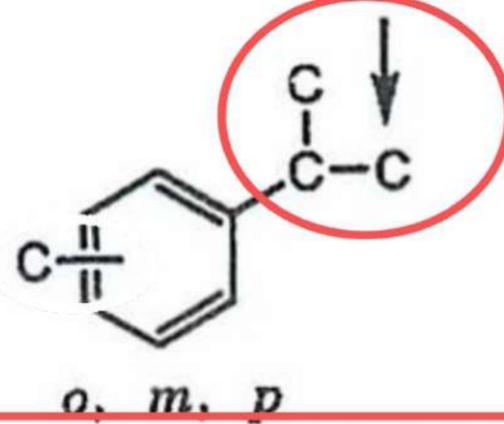
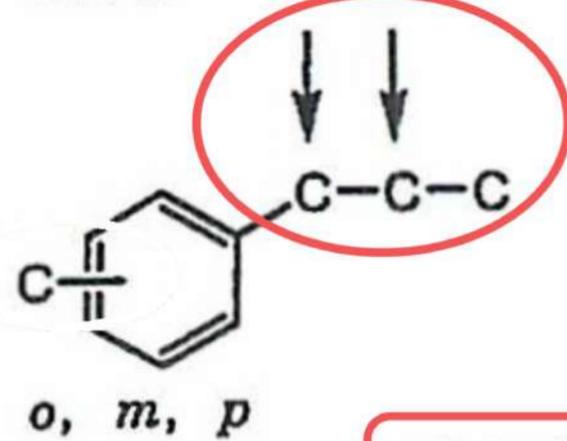
化合物Bの構造



化合物Bの情報

- ① 分子式は $C_{10}H_{14}O$ である。
- ② ベンゼンの二置換体である。
- ③ アルコール性ヒドロキシ基をもつ。
- ④ 不斉炭素原子をもつ。

化合物Bの構造

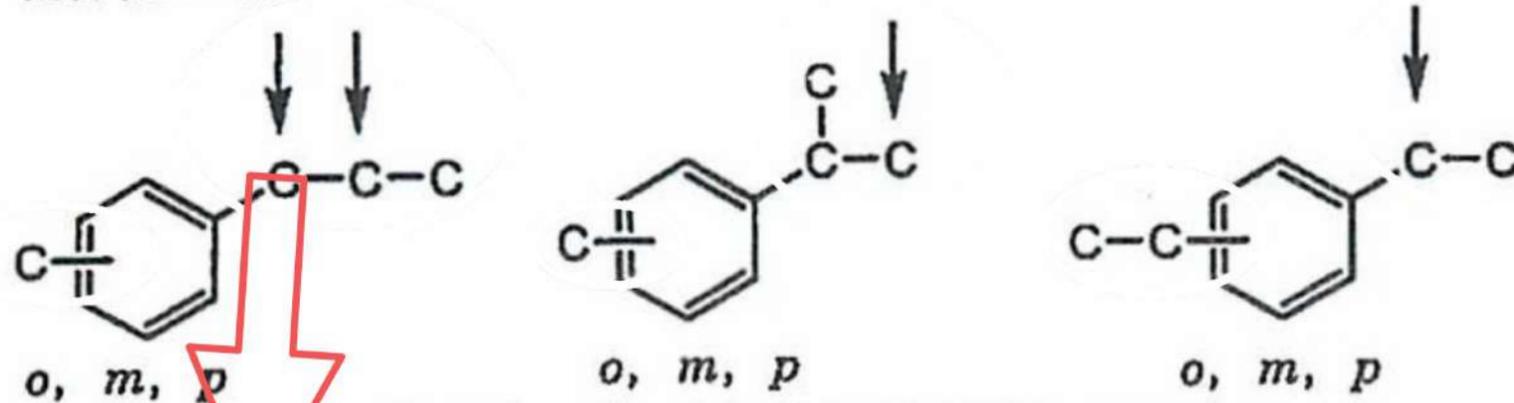


(矢印はヒドロキシ基の位置を表している。)

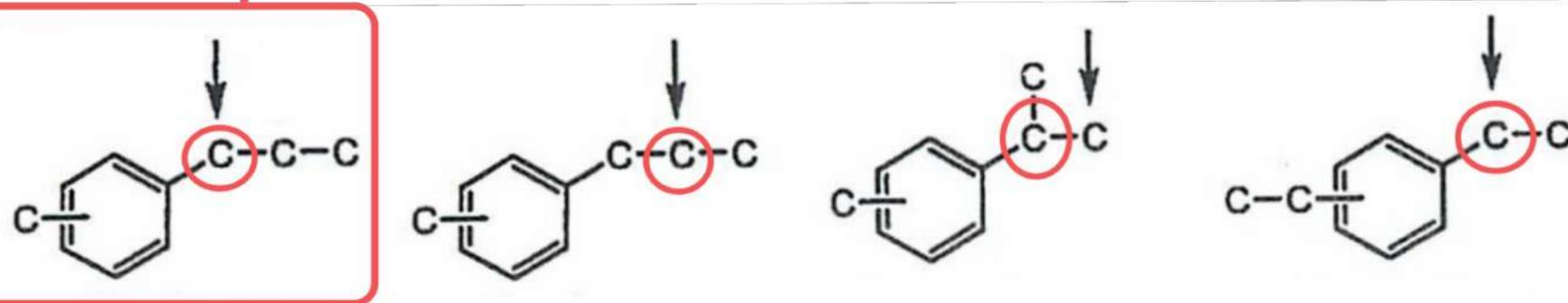
化合物Bの情報

- ① 分子式は $C_{10}H_{14}O$ である。
- ② ベンゼンの二置換体である。
- ③ アルコール性ヒドロキシ基をもつ。
- ④ 不斉炭素原子をもつ。

化合物Bの構造



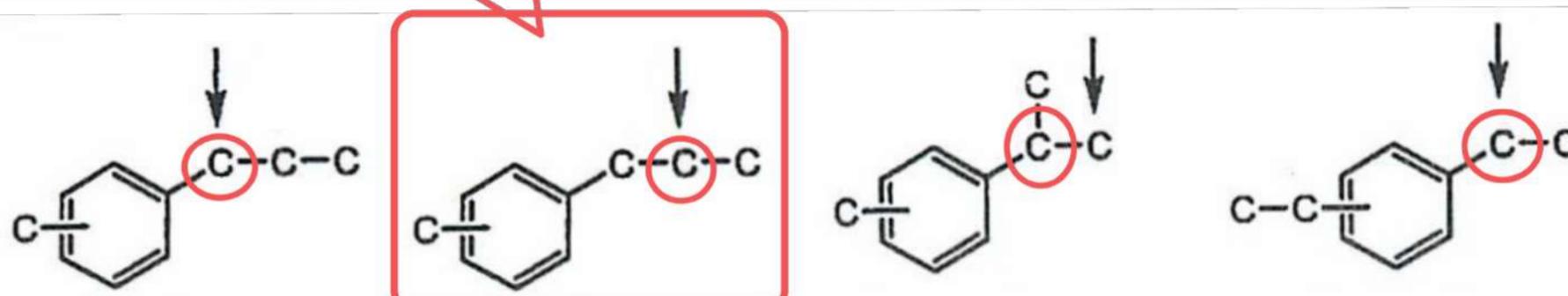
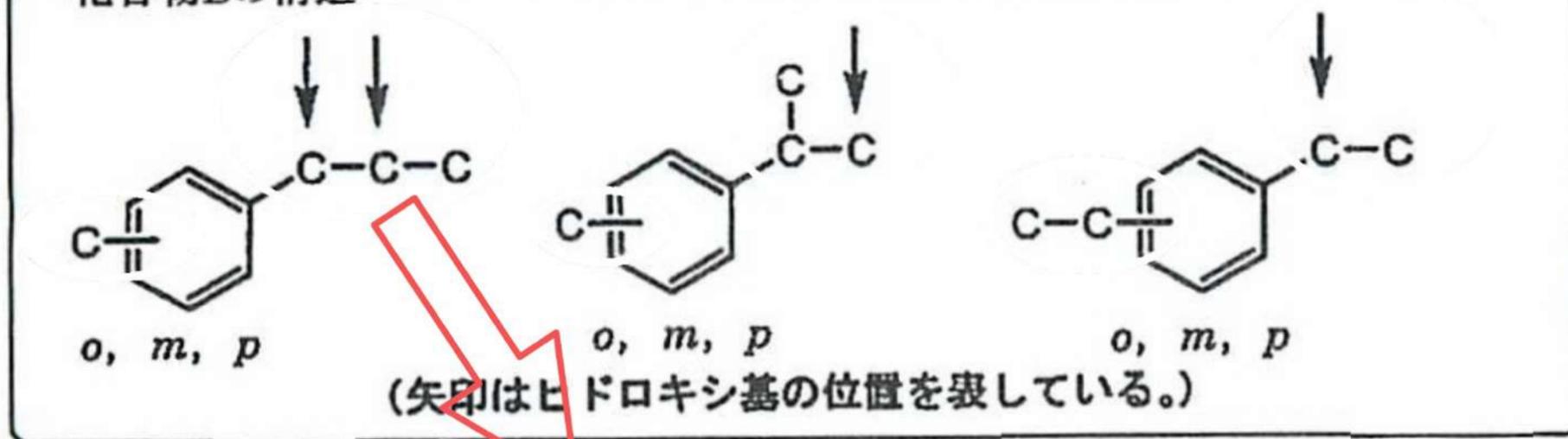
(矢印はヒドロキシ基の位置を表している。)



化合物Bの情報

- ① 分子式は $C_{10}H_{14}O$ である。
- ② ベンゼンの二置換体である。
- ③ アルコール性ヒドロキシ基をもつ。
- ④ 不斉炭素原子をもつ。

化合物Bの構造

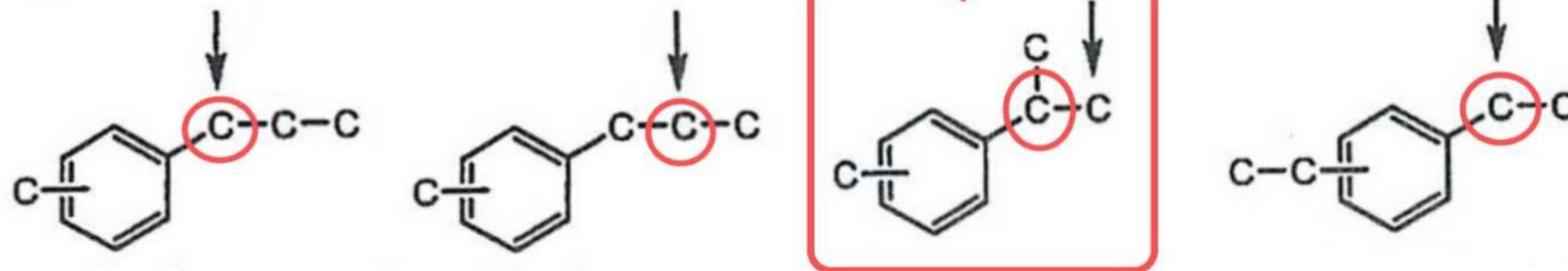
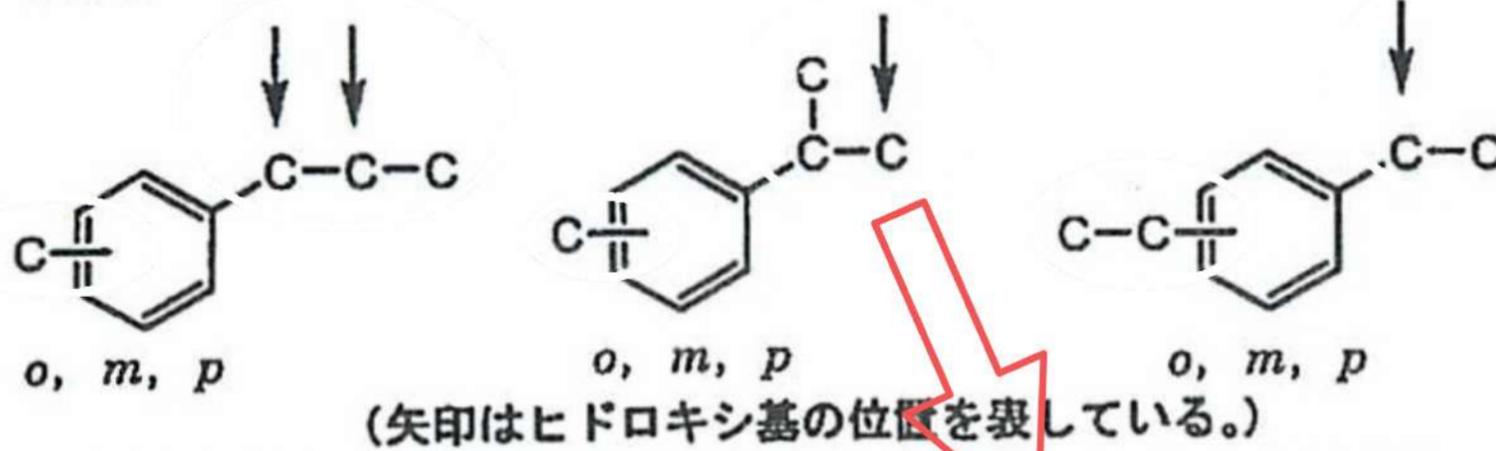


○ 不斉炭素原子

化合物Bの情報

- ① 分子式は $C_{10}H_{14}O$ である。
- ② ベンゼンの二置換体である。
- ③ アルコール性ヒドロキシ基をもつ。
- ④ 不斉炭素原子をもつ。

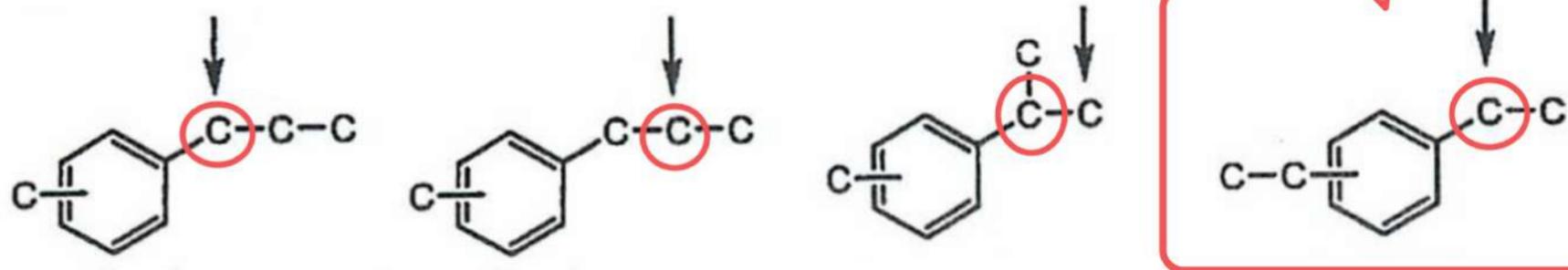
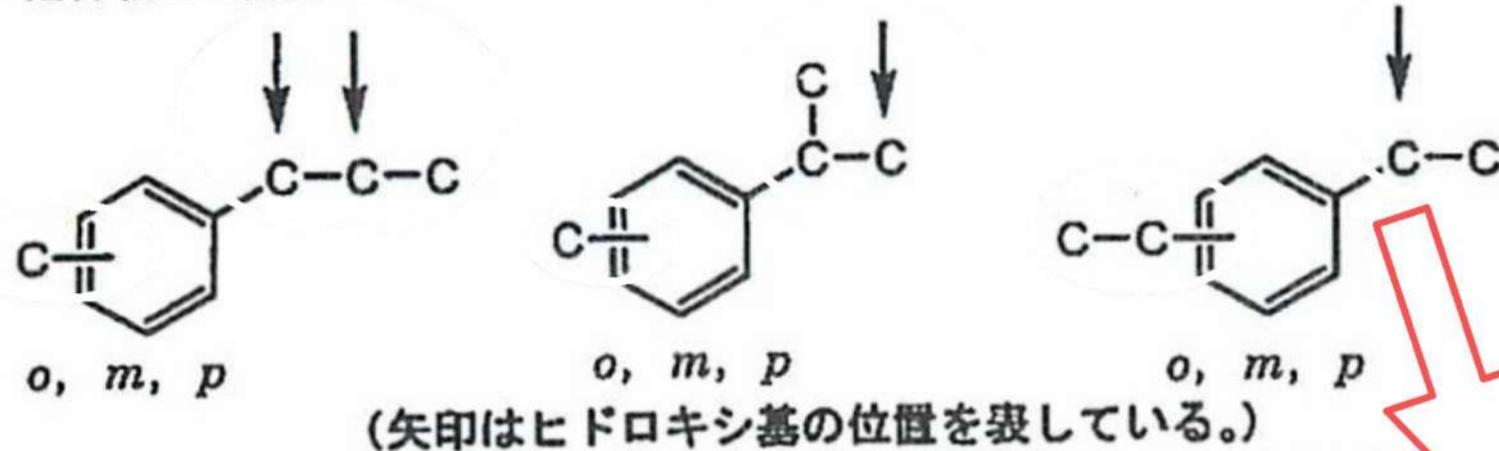
化合物Bの構造



化合物Bの情報

- ① 分子式は $C_{10}H_{14}O$ である。
- ② ベンゼンの二置換体である。
- ③ アルコール性ヒドロキシ基をもつ。
- ④ 不斉炭素原子をもつ。

化合物Bの構造

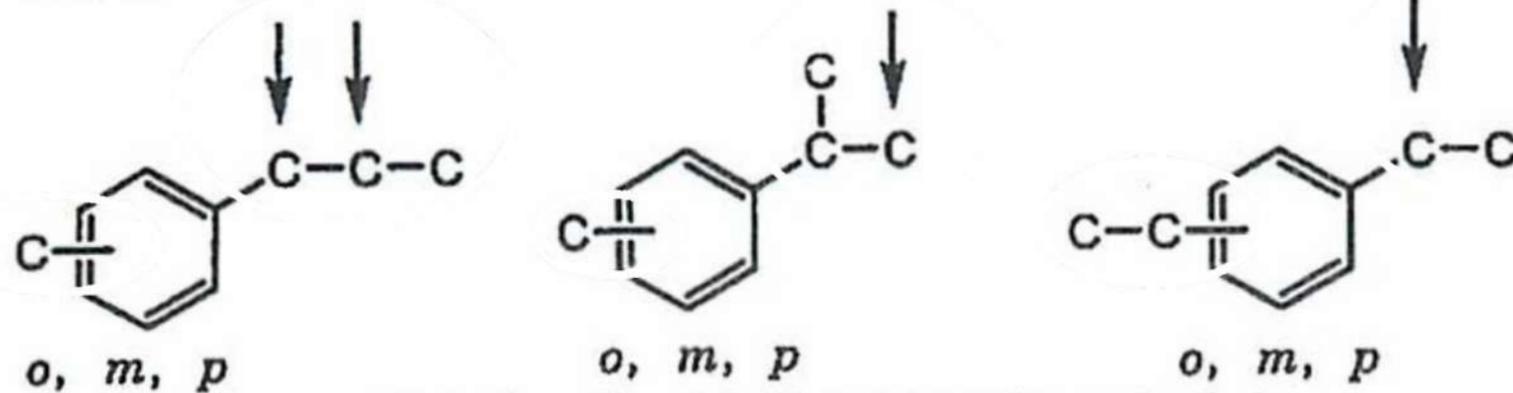


○ 不斉炭素原子

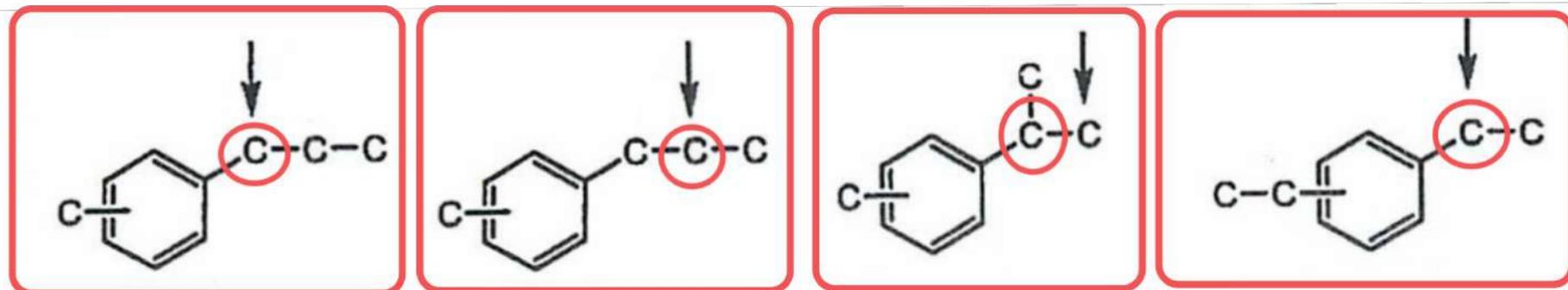
化合物Bの情報

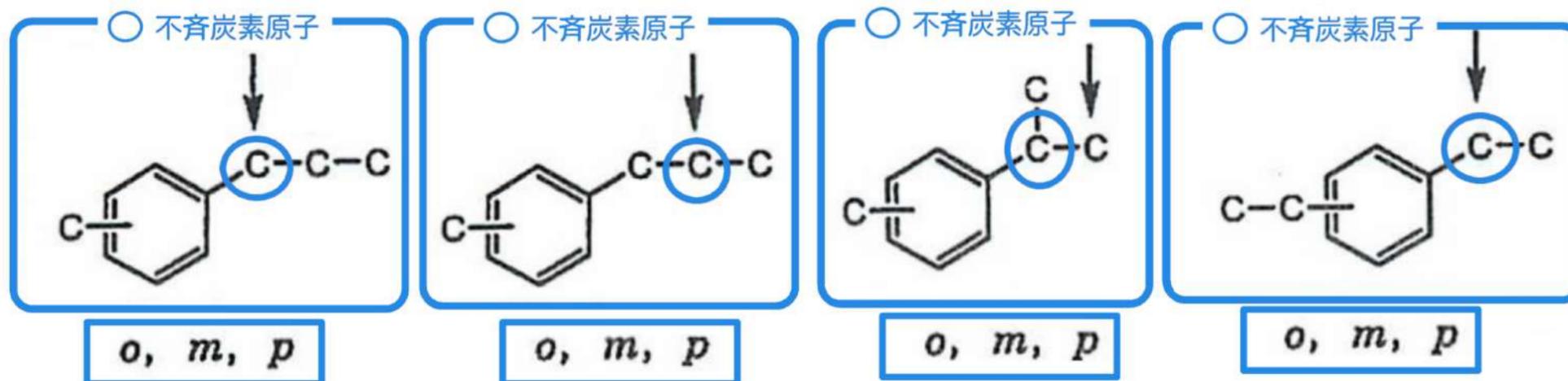
- ① 分子式は $C_{10}H_{14}O$ である。
- ② ベンゼンの二置換体である。
- ③ アルコール性ヒドロキシ基をもつ。
- ④ 不斉炭素原子をもつ。

化合物Bの構造



(矢印はヒドロキシ基の位置を表している。)





B として考えられる構造の数は全部で である。

問iの解答

化合物Aについて

Aは炭素, 水素, 窒素, 酸素を構成元素とするエステルであり, その質量組成は炭素 71.58 %, 水素 6.67 %, 窒素 4.91 %, 酸素 16.84 % である。Aを無水酢酸と反応させると分子量 369 の生成物が得られ, また, Aを加水分解するとBおよびCが生成する。Bはベンゼン環

問 ii

Aの組成比は, _____

$$\text{C:H:N:O} = \frac{71.58}{12} : \frac{6.67}{1.0} : \frac{4.91}{14} : \frac{16.84}{16} = 17:19:1:3$$

よって, 分子式, 分子量は自然数 n を用いて以下のように表される。

アセチル化によって分子量 369 の化合物が生じるので, _____

Aは炭素, 水素, 窒素, 酸素を構成元素とするエステルであり, その質量組成は炭素 71.58 %, 水素 6.67 %, 窒素 4.91 %, 酸素 16.84 % である。A を無水酢酸と反応させると分子量 369 の生成物が得られ, また, A を加水分解すると B および C が生成する。B はベンゼン環

問 ii

A の組成比は, _____

$$\text{C:H:N:O} = \frac{71.58}{12} : \frac{6.67}{1.0} : \frac{4.91}{14} : \frac{16.84}{16} = 17:19:1:3$$

よって, 分子式, 分子量は自然数 n を用いて以下のように表される。

$$(\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NO}_3)_n = 285n$$

アセチル化によって分子量 369 の化合物が生じるので, _____

Aは炭素, 水素, 窒素, 酸素を構成元素とするエステルであり, その質量組成は炭素 71.58%, 水素 6.67%, 窒素 4.91%, 酸素 16.84% である。Aを無水酢酸と反応させると分子量 369の生成物が得られ, また, Aを加水分解するとBおよびCが生成する。Bはベンゼン環

問 ii

Aの組成比は, _____

$$\text{C:H:N:O} = \frac{71.58}{12} : \frac{6.67}{1.0} : \frac{4.91}{14} : \frac{16.84}{16} = 17:19:1:3$$

よって, 分子式, 分子量は自然数 n を用いて以下のように表される。

$$(\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NO}_3)_n = 285n$$

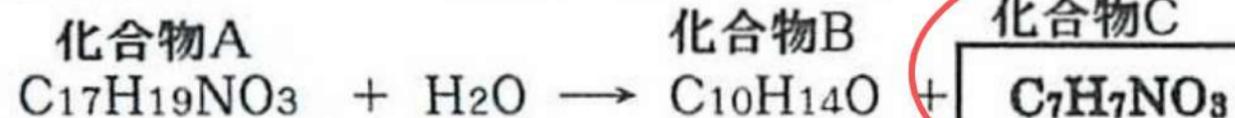
アセチル化によって分子量 369 の化合物が生じるので, _____

$$n=1 \Rightarrow \text{化合物Aの分子式は } \text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NO}_3$$

化合物Cについて

Aは炭素, 水素, 窒素, 酸素を構成元素とするエステルであり, その質量組成は炭素 71.58 %, 水素 6.67 %, 窒素 4.91 %, 酸素 16.84 % である。Aを無水酢酸と反応させると分子量 369 の生成物が得られ, また, Aを加水分解するとBおよびCが生成する。Bはベンゼン環

加水分解より、



化合物Cの情報

A (C, H, Oのみの化合物)の加水分解生成物。

B (-OHをもつ)と同時に生成。

アセチル化による質量増大が $369 - 285 = 84$

化合物Cの構造

①

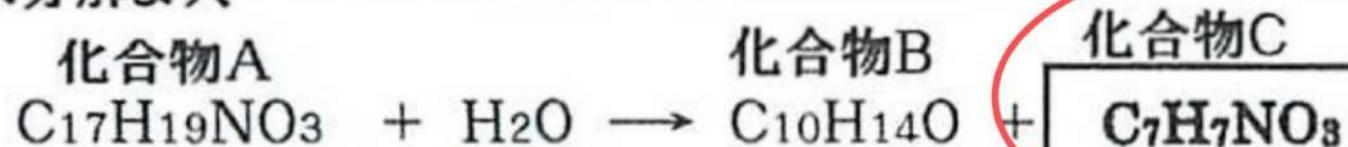
②

③

④

Aは炭素, 水素, 窒素, 酸素を構成元素とするエステルであり, その質量組成は炭素 71.58%, 水素 6.67%, 窒素 4.91%, 酸素 16.84% である。Aを無水酢酸と反応させると分子量 369の生成物が得られ, また, Aを加水分解するとBおよびCが生成する。Bはベンゼン環

加水分解より、



化合物Cの情報

A (C, H, Oのみの化合物)の加水分解生成物。
B (-OHをもつ)と同時に生成。

アセチル化による質量増大が $369 - 285 = 84$

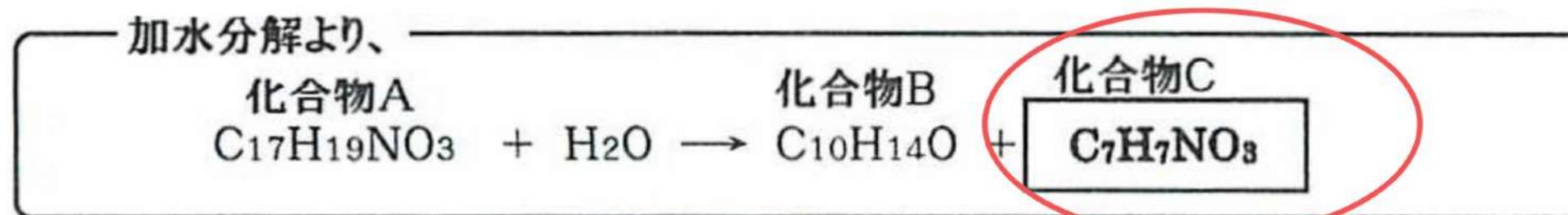
化合物Cの構造

① カルボキシ基をもつ。 ②

③

④

Aは炭素, 水素, 窒素, 酸素を構成元素とするエステルであり, その質量組成は炭素 71.58%, 水素 6.67%, 窒素 4.91%, 酸素 16.84% である。Aを無水酢酸と反応させると分子量 369の生成物が得られ, また, Aを加水分解するとBおよびCが生成する。Bはベンゼン環



化合物Cの情報

A (C, H, Oのみの化合物)の加水分解生成物。
B (-OHをもつ)と同時に生成。

アセチル化による質量増大が $369 - 285 = 84$

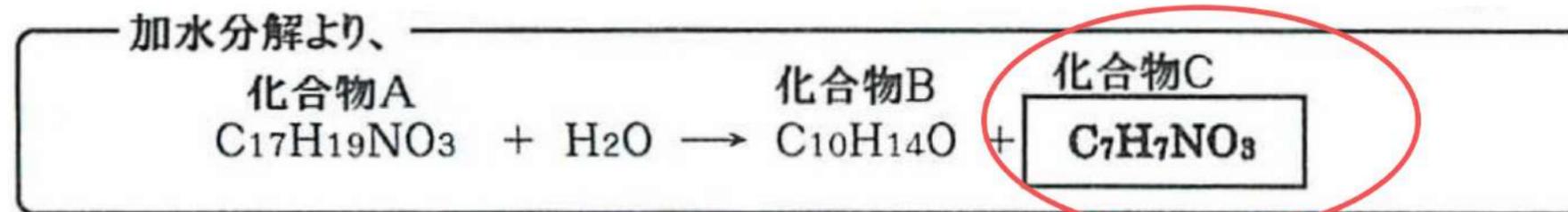
HがCH₃COに置換
よって質量は42増大

化合物Cの構造

- ① カルボキシ基をもつ。
- ② ヒドロキシ基をもつ。
- ③ アミノ基をもつ。
- ④

アセチル化はAについての記述だが、化合物Bはアセチル化されないので、化合物Cについての記述と考えて良いだろう。

Aは炭素, 水素, 窒素, 酸素を構成元素とするエステルであり, その質量組成は炭素 71.58%, 水素 6.67%, 窒素 4.91%, 酸素 16.84% である。Aを無水酢酸と反応させると分子量 369 の生成物が得られ, また, Aを加水分解するとBおよびCが生成する。Bはベンゼン環



化合物Cの情報

- A (C, H, Oのみの化合物)の加水分解生成物。
- B (-OHをもつ)と同時に生成。
- アセチル化による質量増大が $369 - 285 = 84$

化合物Cの構造

- ① カルボキシ基をもつ。
- ② ヒドロキシ基をもつ。
- ③ アミノ基をもつ。
- ④ これらがベンゼン環に直接結合している。

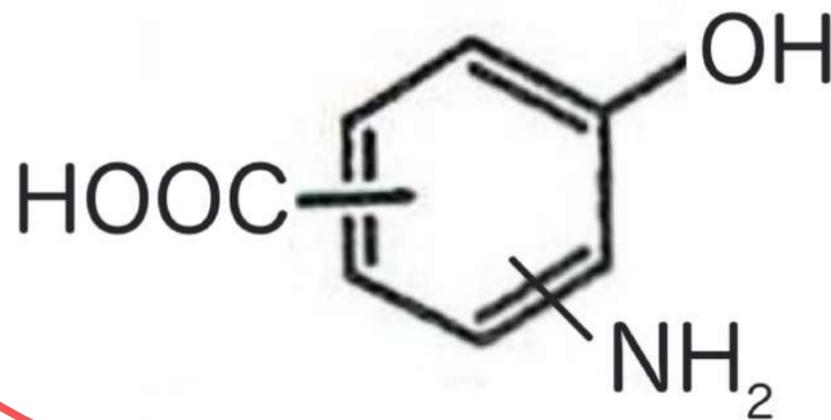
炭素原子数より自明。

化合物Cの情報

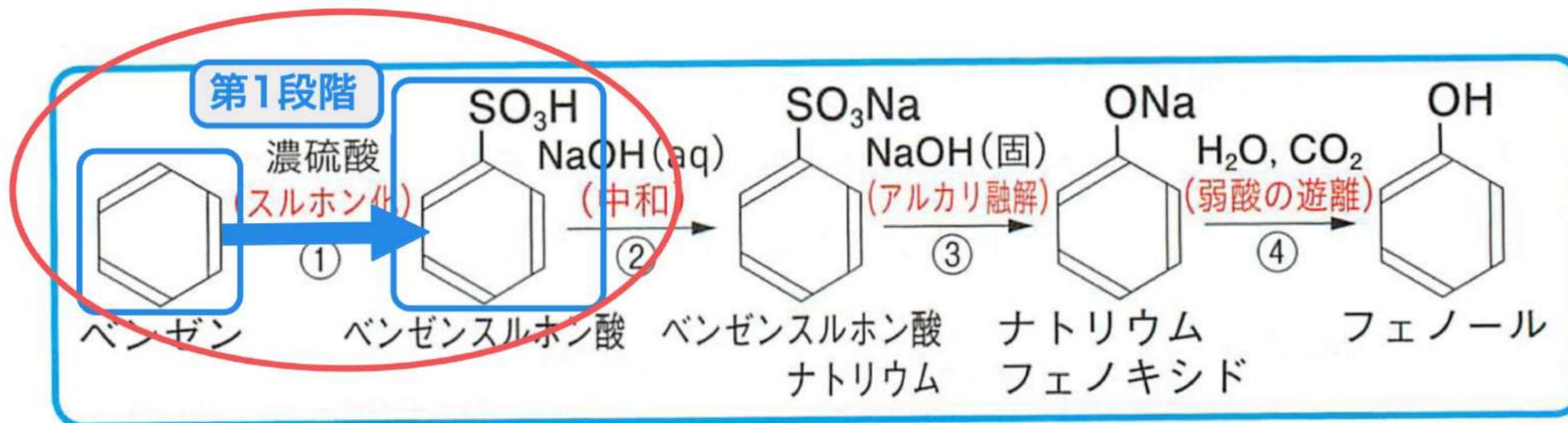
A (C, H, Oのみの化合物)の加水分解生成物。
B (-OHをもつ)と同時に生成。
アセチル化による質量増大が $369 - 285 = 84$

化合物Cの構造

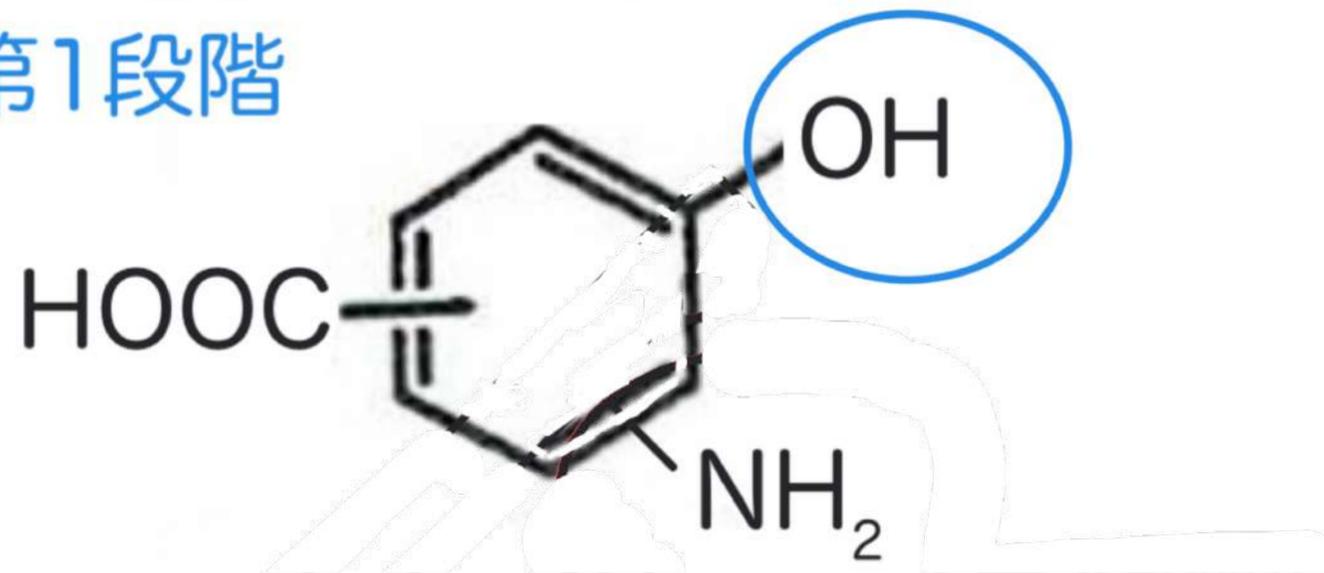
- ① カルボキシ基をもつ。 ② ヒドロキシ基をもつ。 ③ アミノ基をもつ。
④ これらがベンゼン環に直接結合している。

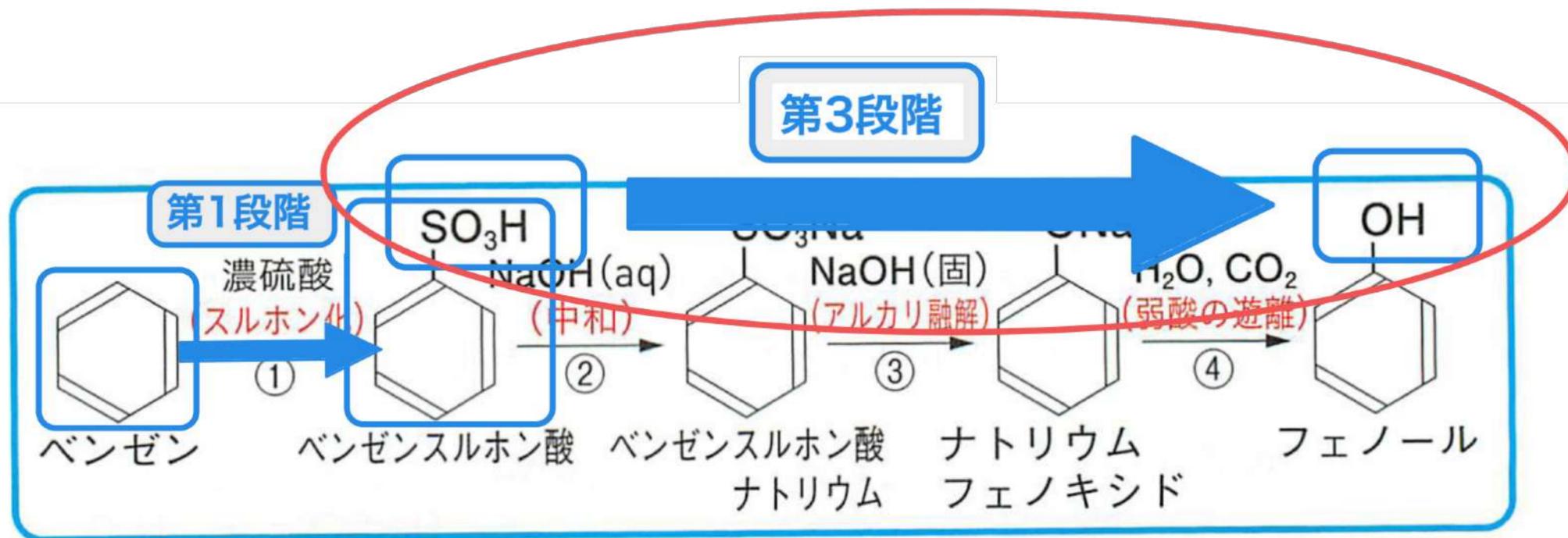


問 ii について

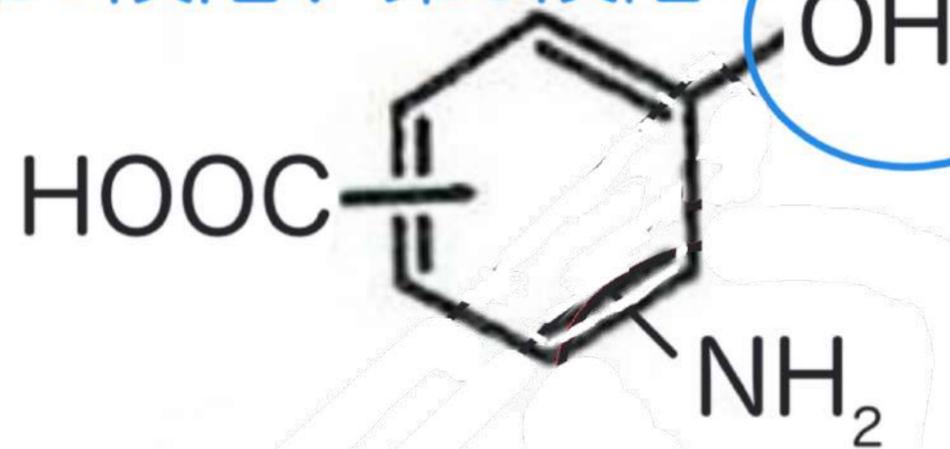


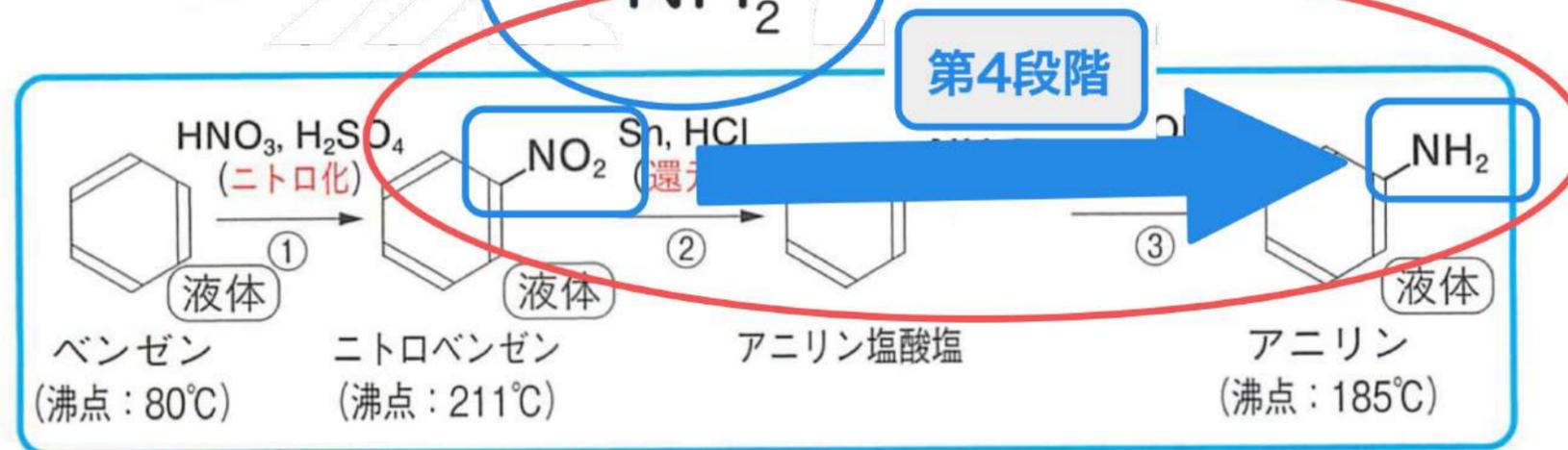
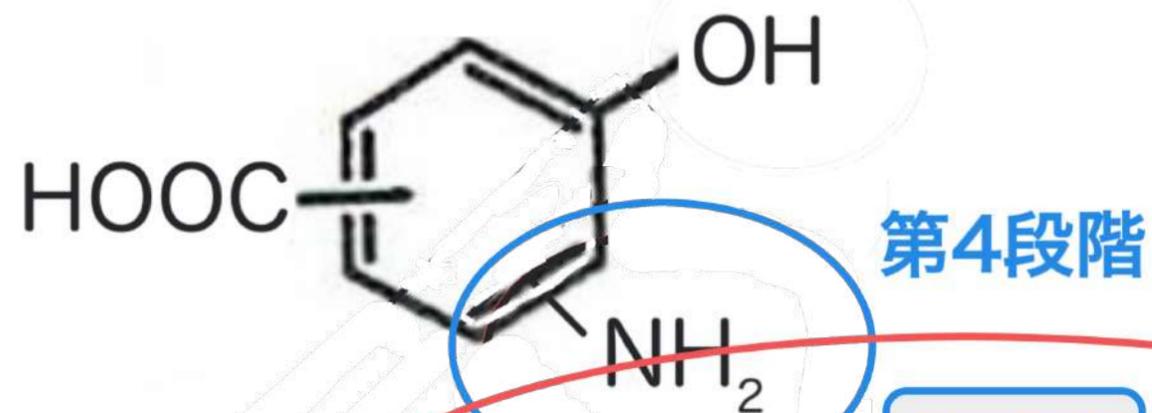
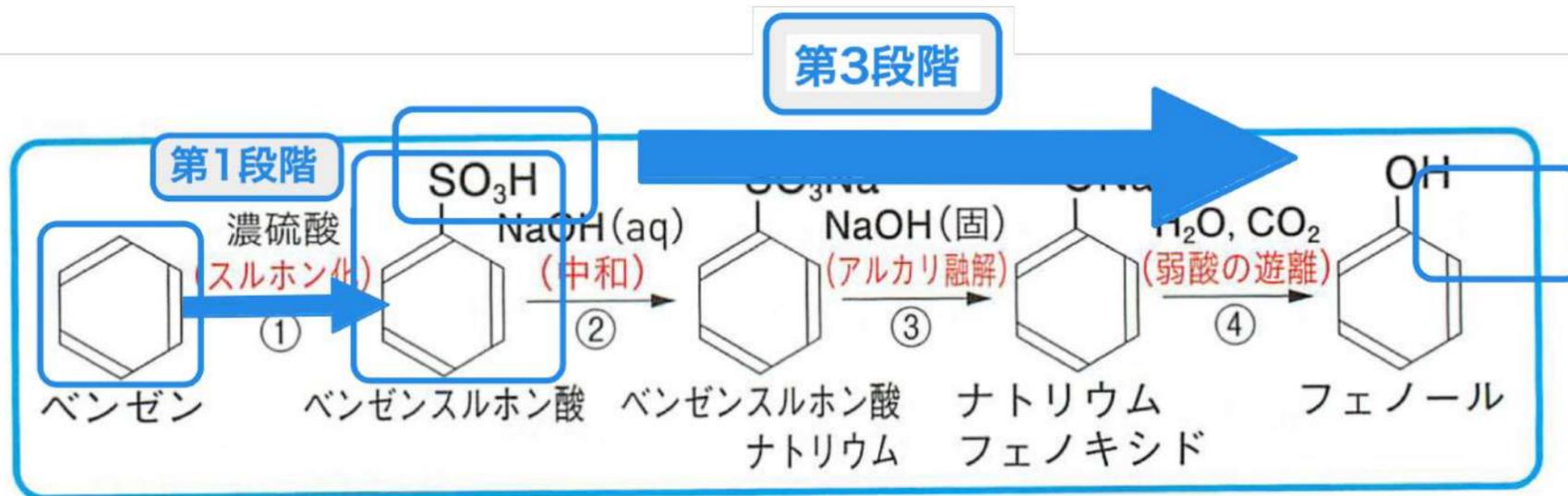
第1段階

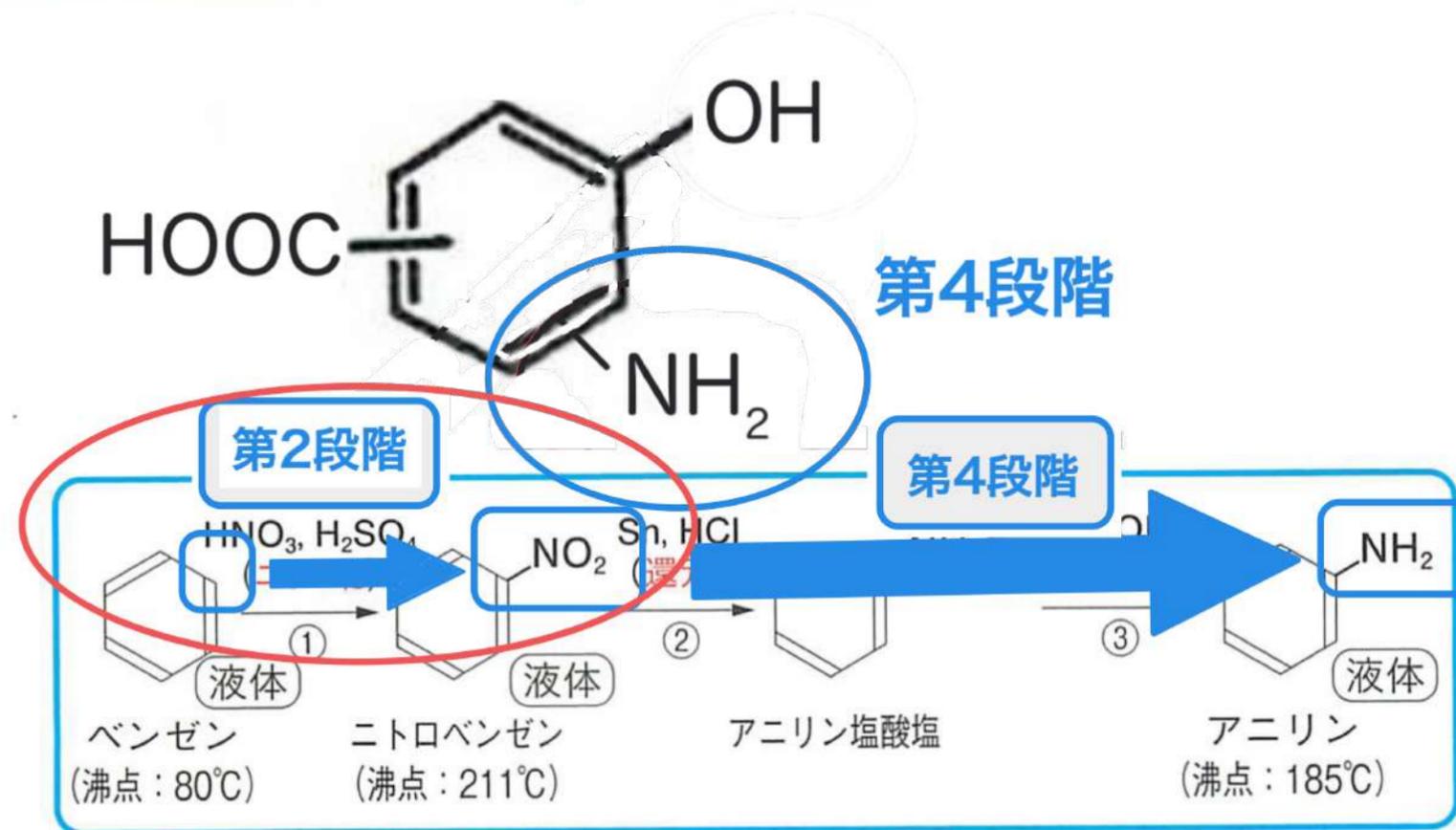
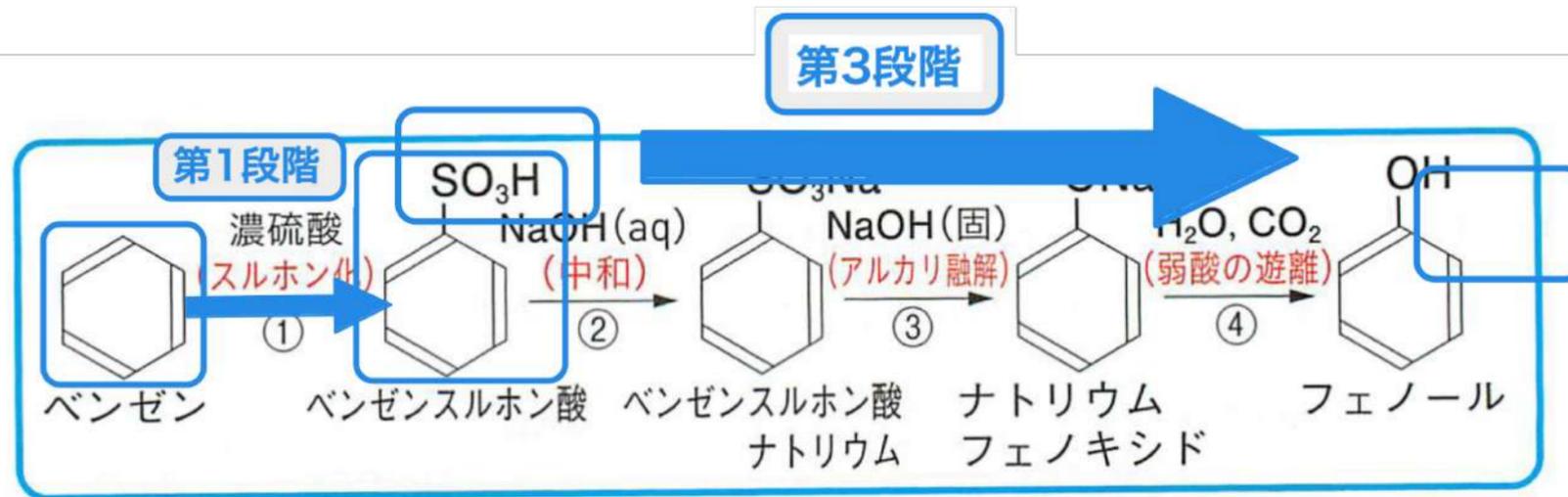


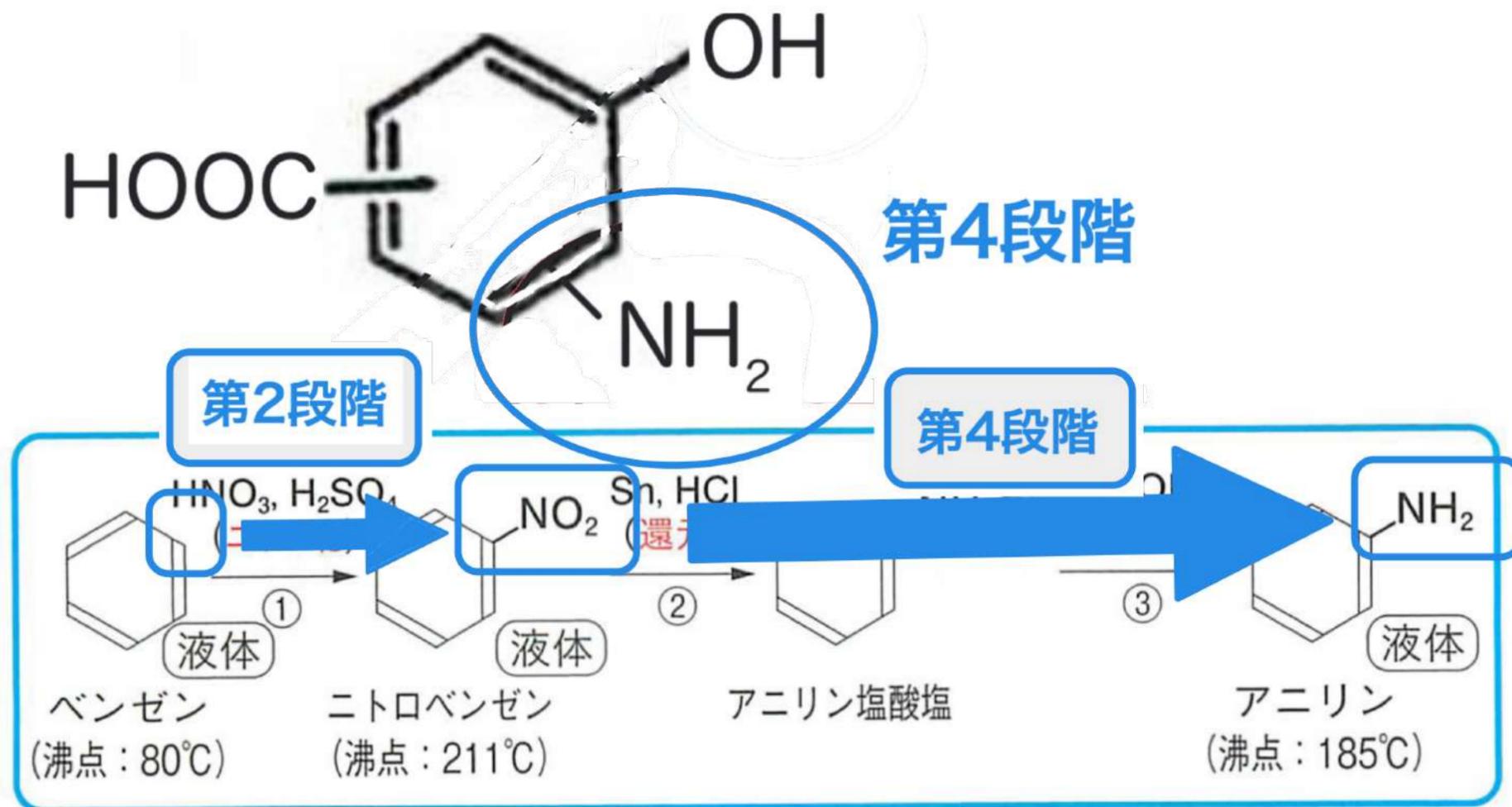


第1段階、第3段階









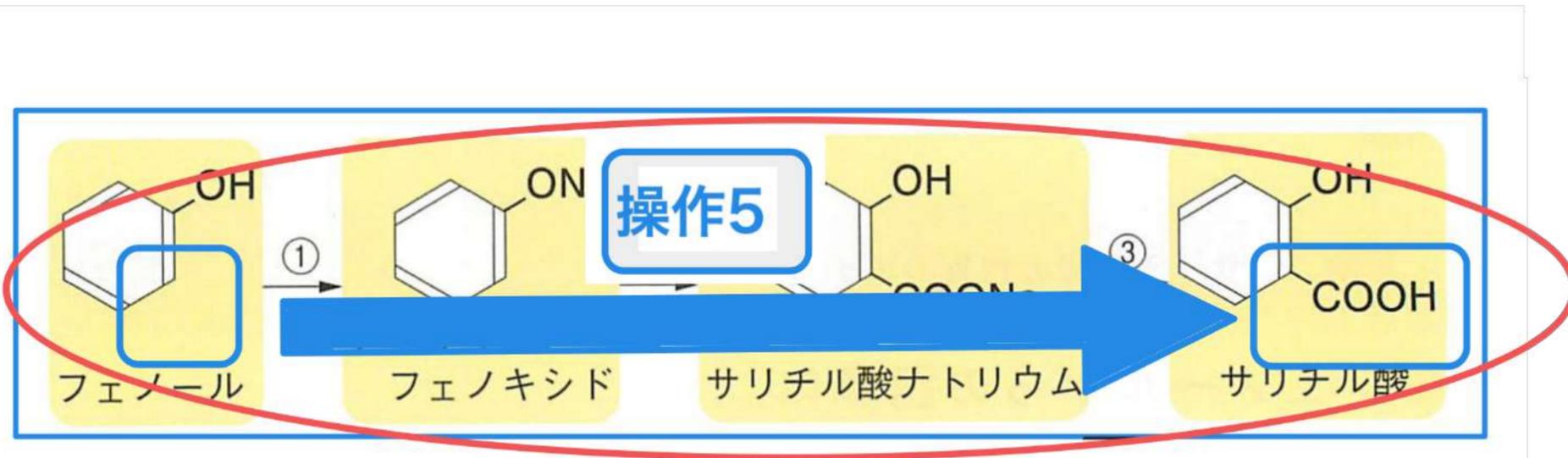
第2段階はニトロ化

必要な合成操作

(ア)で ニトロ化,

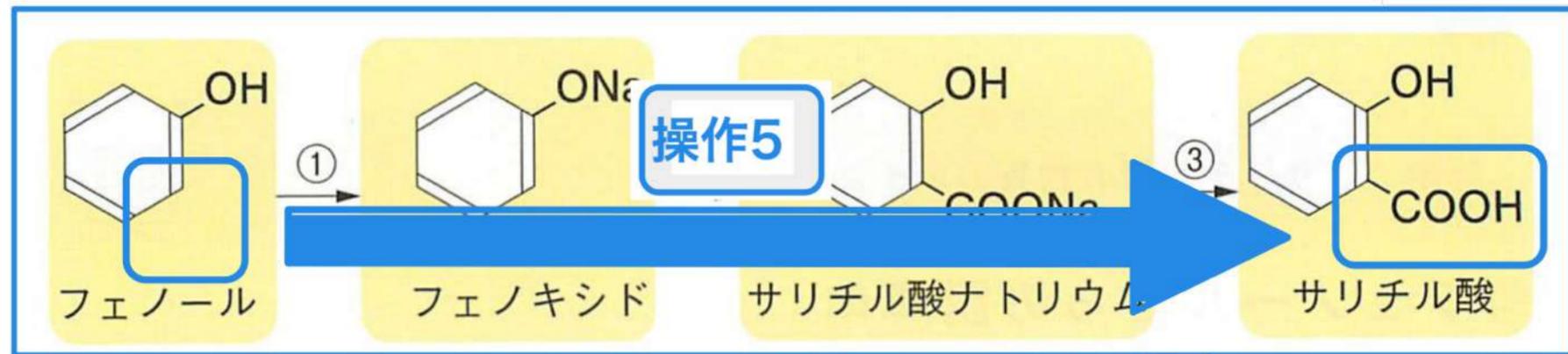
(イ)で

(ア)の解答は8.

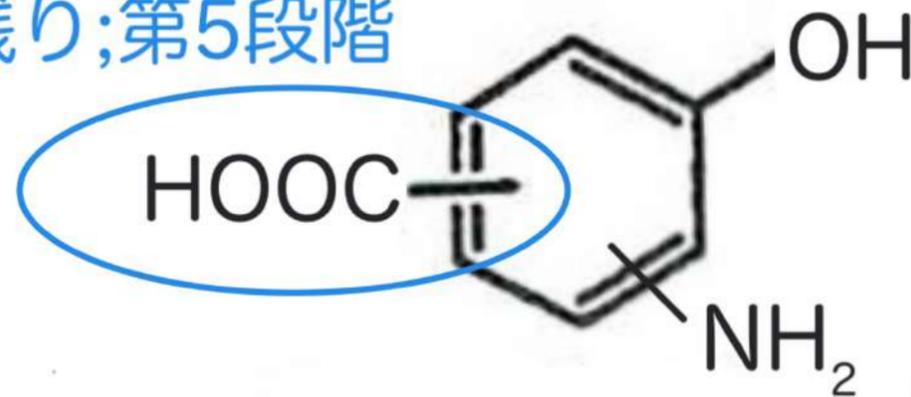


残り;第5段階





残り;第5段階



(イ)の解答は6.

必要な合成操作

(ア)で ニトロ化,

(イ)で サリチル酸の合成と同様のカルボキシ基の導入:

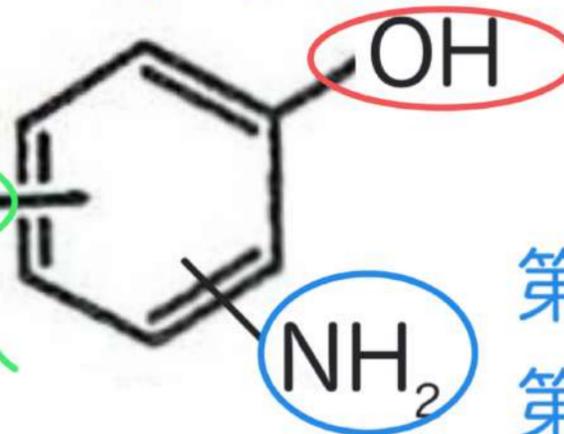
第1段階;スルホン化

第3段階;アルカリ融解

第5段階

カルボキシ基の導入

HOOC



第2段階;ニトロ化

第4段階;還元

問 iii について

IV-3 有機化学-3
問 iii

p2下段
別ページにあります。

第1段階後…D;	<input type="text"/>	※ここでのヒドロキシ 基はフェノール性
第2段階後…E;	<input type="text"/> 、 <input type="text"/>	
第3段階後…F;	<input type="text"/> 、 <input type="text"/>	
第4段階後…G;	<input type="text"/> 、 <input type="text"/>	
第5段階後…C;	<input type="text"/> 、 <input type="text"/> 、 <input type="text"/>	

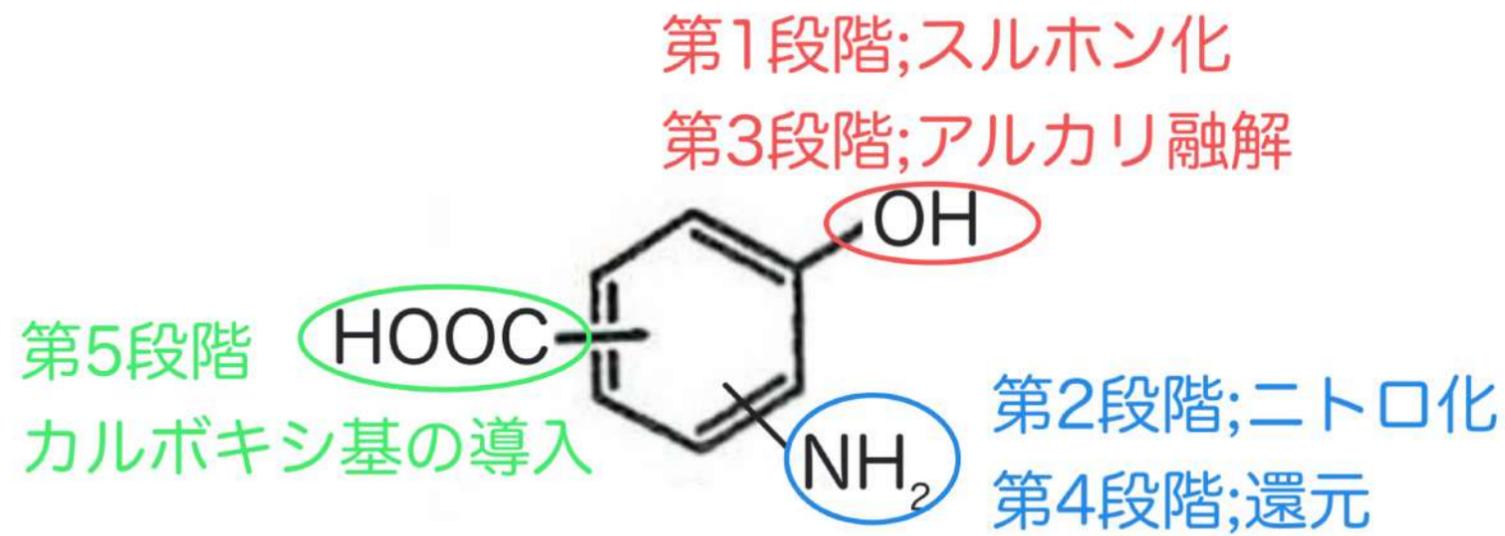


IV-3 有機化学-3

問 iii

別ページにあります。

第1段階後...	D; スルホ基	※ここでのヒドロキシ基はフェノール性
第2段階後...	E; <input type="text"/> 、 <input type="text"/>	
第3段階後...	F; <input type="text"/> 、 <input type="text"/>	
第4段階後...	G; <input type="text"/> 、 <input type="text"/>	
第5段階後...	C; <input type="text"/> 、 <input type="text"/> 、 <input type="text"/>	

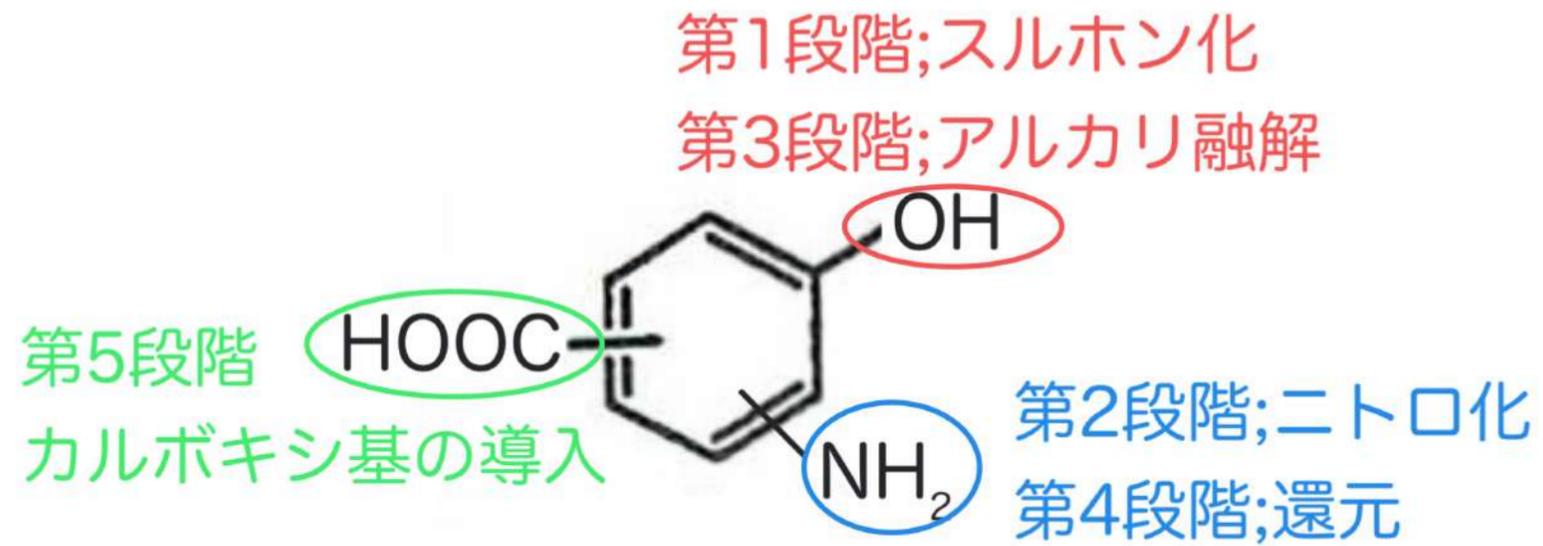


IV-3 有機化学-3

問 iii

別ページにあります。

第1段階後...D;	スルホ基				※ここでのヒドロキシ基はフェノール性
第2段階後...E;	スルホ基	ニトロ基			
第3段階後...F;					
第4段階後...G;					
第5段階後...C;					



IV-3 有機化学-3
 問 iii

別ページにあります。

第1段階後...D;	スルホ基		※ここでのヒドロキシ基はフェノール性
第2段階後...E;	スルホ基	ニトロ基	
第3段階後...F;	ヒドロキシ基	ニトロ基	
第4段階後...G;			
第5段階後...C;			

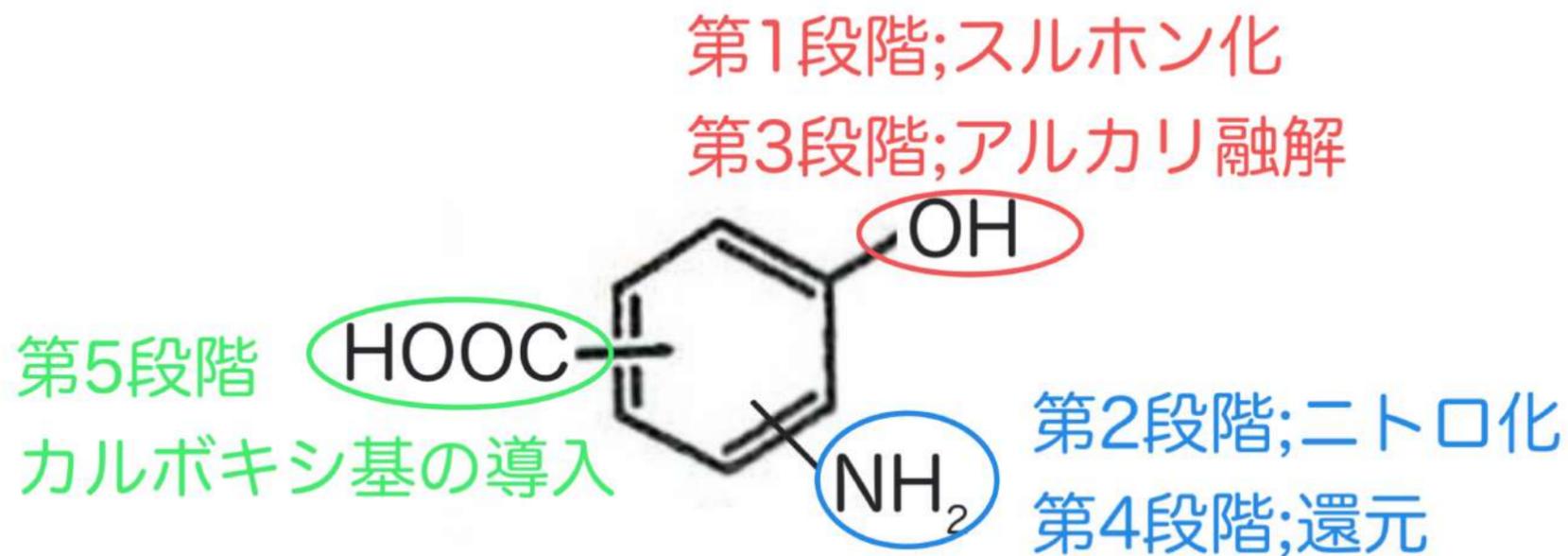


IV-3 有機化学-3

問 iii

別ページにあります。

第1段階後...D;	スルホ基		※ここでのヒドロキシ基はフェノール性
第2段階後...E;	スルホ基	ニトロ基	
第3段階後...F;	ヒドロキシ基	ニトロ基	
第4段階後...G;	ヒドロキシ基	アミノ基	
第5段階後...C;			



IV-3 有機化学-3

問 iii

別ページにあります。

第1段階後...	D;	スルホ基	※ここでのヒドロキシ基はフェノール性
第2段階後...	E;	スルホ基、ニトロ基	
第3段階後...	F;	ヒドロキシ基、ニトロ基	
第4段階後...	G;	ヒドロキシ基、アミノ基	
第5段階後...	C;	カルボキシ基、ヒドロキシ基、アミノ基	

問 iii

第1段階後...D;	スルホ基	※ここでのヒドロキシ基はフェノール性
第2段階後...E;	スルホ基、ニトロ基	
第3段階後...F;	ヒドロキシ基、ニトロ基	
第4段階後...G;	ヒドロキシ基、アミノ基	
第5段階後...C;	カルボキシ基、ヒドロキシ基、アミノ基	

1. (誤) 1. 塩酸を作用させると塩を形成するものは、1つである。
2. (誤) 2. 水酸化ナトリウム水溶液を作用させると塩を形成するものは、2つである。
3. (正) 3. 塩化鉄(Ⅲ)水溶液を加えると呈色するものは、3つである。
4. (誤) 4. 無水酢酸と反応してアセチル化されるものは、4つである。
5. (正) 5. Eの酸性は、Fよりも強い。

IV-3 有機化学-3

問 iii

第1段階後...D:	スルホ基		
第2段階後...E:	スルホ基	ニトロ基	
第3段階後...F:	ヒドロキシ基	ニトロ基	
第4段階後...G:	ヒドロキシ基	アミノ基	
第5段階後...C:	カルボキシ基	ヒドロキシ基	アミノ基

※ここでのヒドロキシ基はフェノール性

1. (誤) 1. 塩酸を作用させると塩を形成するものは、1つである。
2. (誤) 2. 水酸化ナトリウム水溶液を作用させると塩を形成するものは、2つである。
3. (正) 3. 塩化鉄(III)水溶液を加えると呈色するものは、3つである。
4. (誤) 4. 無水酢酸と反応してアセチル化されるものは、4つである。
5. (正) 5. Eの酸性は、Fよりも強い。

IV-3 有機化学-3

問 iii

第1段階後...D;	スルホ基			
第2段階後...E;	スルホ基	ニトロ基		
第3段階後...F;	ヒドロキシ基	ニトロ基		
第4段階後...G;	ヒドロキシ基	アミノ基		
第5段階後...C;	カルボキシ基	ヒドロキシ基	アミノ基	

※ここでのヒドロキシ基はフェノール性

1. (誤) 1. 塩酸を作用させると塩を形成するものは、1つである。
2. (誤) 2. 水酸化ナトリウム水溶液を作用させると塩を形成するものは、2つである。
3. (正) 3. 塩化鉄(III)水溶液を加えると呈色するものは、3つである。
4. (誤) 4. 無水酢酸と反応してアセチル化されるものは、4つである。
5. (正) 5. Eの酸性は、Fよりも強い。

IV-3 有機化学-3

問 iii

第1段階後...D;	スルホ基	※ここでのヒドロキシ基はフェノール性
第2段階後...E;	スルホ基、ニトロ基	
第3段階後...F;	ヒドロキシ基、ニトロ基	
第4段階後...G;	ヒドロキシ基、アミノ基	
第5段階後...C;	カルボキシ基、ヒドロキシ基、アミノ基	

1. (誤) 1. 塩酸を作用させると塩を形成するものは、1つである。
2. (誤) 2. 水酸化ナトリウム水溶液を作用させると塩を形成するものは、2つである。
3. (正) 3. 塩化鉄(III)水溶液を加えると呈色するものは、3つである。
4. (誤) 4. 無水酢酸と反応してアセチル化されるものは、4つである。
5. (正) 5. Eの酸性は、Fよりも強い。

IV-3 有機化学-3

問 iii

第1段階後...D;	スルホ基		※ここでのヒドロキシ基はフェノール性
第2段階後...E;	スルホ基	ニトロ基	
第3段階後...F;	ヒドロキシ基	ニトロ基	
第4段階後...G;	ヒドロキシ基	アミノ基	
第5段階後...C;	カルボキシ基	ヒドロキシ基	

1. (誤) 1. 塩酸を作用させると塩を形成するものは、1つである。
2. (誤) 2. 水酸化ナトリウム水溶液を作用させると塩を形成するものは、2つである。
3. (正) 3. 塩化鉄(III)水溶液を加えると呈色するものは、3つである。
4. (誤) 4. 無水酢酸と反応してアセチル化されるものは、4つである。
5. (正) 5. Eの酸性は、Fよりも強い。

【補充問題】 IV-4 有機化学-4

問 i 2, 5 問 ii 5 個

【解説】 問 i この芳香族化合物 6.10 mg 中に含まれている各元素の質量は、

$$\text{C} : 17.6 \times \frac{12}{11} = 4.8 \text{ (mg)} \quad \text{H} : 4.5 \times \frac{2}{18} = 0.50 \text{ (mg)}$$

$$\text{O} : 6.10 - 4.8 - 0.50 = 0.80 \text{ (mg)}$$

したがって、組成比は、

$$\text{C} : \text{H} : \text{O} = \frac{4.8}{12} : \frac{0.50}{1.0} : \frac{0.80}{16} = 8 : 10 : 1$$

よって、分子式は $(\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O})_x$ となる。また、ナトリウムとの反応

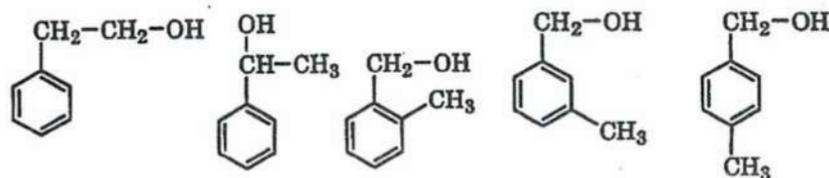


より、芳香族化合物と発生した水素の物質質量比は、

$$\frac{6.10}{122x} : \frac{56}{22.4} = 1 : \frac{y}{2} \quad \therefore x = y$$

したがって、芳香族化合物は分子式 $(\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O})_x$ (不飽和度は $3x+1$) で x 個のヒドロキシ基をもてばよい。

問 ii 問 i より、分子式 $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$ で、アルコール性ヒドロキシ基を 1 つもつものは、次の 5 つである。

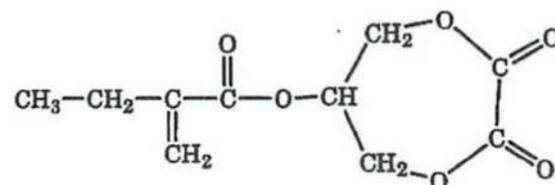


IV-5 有機化学-5

問 i 12 種類 問 iv

問 ii 3

問 iii 1, 3

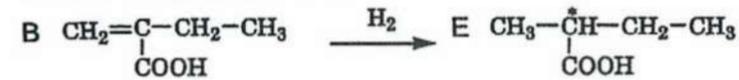


【解説】 B について、実験 2 より、B の組成比は、

$$\text{C} : \text{H} : \text{O} = \frac{15.0}{12} : \frac{2.0}{1.0} : \frac{8.0}{16} = 5 : 8 : 2$$

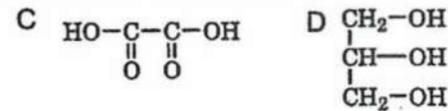
であり、B の炭素数は A の炭素数 (10) より少ないため、B の分子式は $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ (不飽和度 2) と決まる。

また、実験3より、Bはカルボキシ基をもち、分子式および実験2より、
 Bは炭素間二重結合とカルボキシ基を一つずつもち、
 Aには光学異性体および幾何異性体が存在せずBに水素を付加させると不斉炭素原子をもつEが生じることから、
 BおよびEの構造は次に決まる。

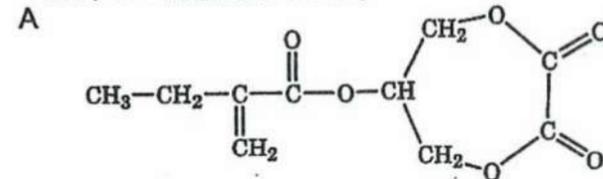


CおよびDについて、

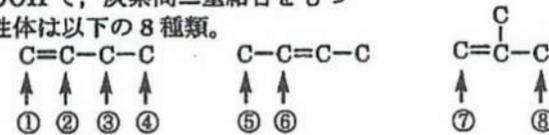
実験3および実験4より、Cはカルボキシ基をもち、カルボキシ基1つがメタノールによってメチルエステルをつくると分子量が14増加する(-COOH ⇒ -COOCH₃)ため、Cはカルボキシ基を二つもつ。
 また、Aはエステルであると考えられるため、Dには複数のヒドロキシ基が含まれると考えられ、実験5より、ヒドロキシ基1つがギ酸によってギ酸エステルをつくると分子量が28増加する(-OH ⇒ -OCO₂H)ため、Dはヒドロキシ基を三つもつことがわかる。
 一つの炭素原子にヒドロキシ基は二つ以上結合することはできないため、
 Dは炭素原子を三つ以上もつ。Aの炭素数10、Bの炭素数5より、Cの炭素数は2、Dの炭素数は3であり、CおよびDの構造は次に決まる。



AはB、C、Dからなるエステルであるが、Aには光学異性体が存在しないため、Aの構造は次に決まる。



問1 C₄H₇COOHで、炭素間二重結合をもつ構造異性体は以下の8種類。



炭素骨格のみを表示している。矢印(①~⑧)はカルボキシ基の位置を表す。

このうち、①、⑤、⑥には幾何異性体、③には光学異性体が存在するため、
 立体異性体も含めると全部で12種類存在する。

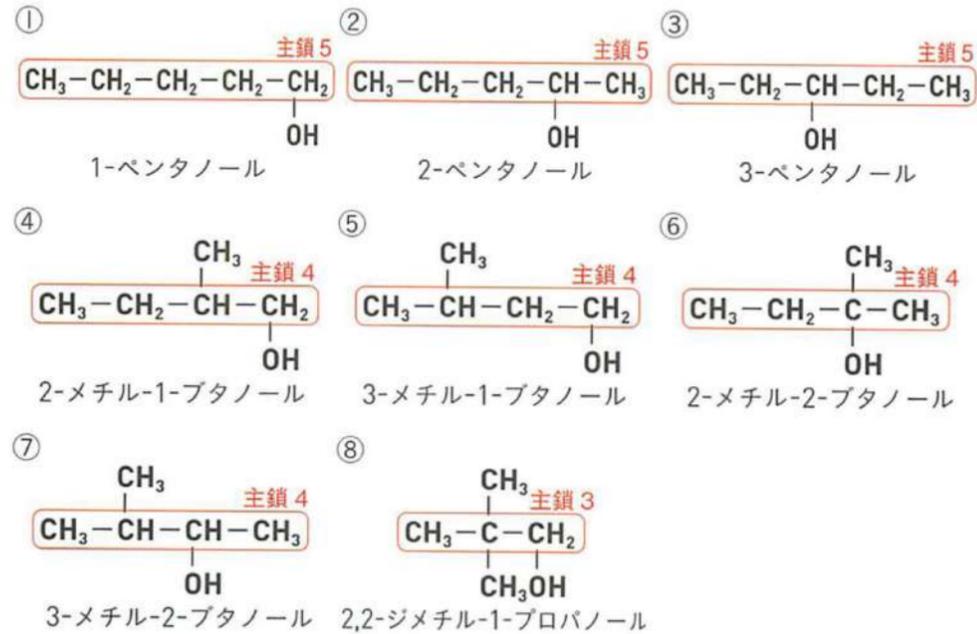
日々の努力を
忘れないでね。

"Chemistry"



● C₅H₁₂Oの構造異性体とその判別

分子式 C₅H₁₂O の化合物には、14 種類の構造異性体があります。その中で、アルコールであるものは、次の 8 種類の構造異性体です。



また、エーテルであるものは、次の 6 種類の構造異性体です。

