

5-1 構造決定(II) 出典:横浜市立大学

時間を遣いそうなので無駄だと言われそうですが、  
情報の書き出し(または下線などでのピックアップ)  
は有用だと思います

番号①～⑬は、文中・設問文に出てくる順番です。

化合物Aは複雑で、化合物Bは情報が多く、化合物Cは情報が少ないので。

化合物Bから検討を開始するのも悪くはないかと。

**【化合物Bについて】**

- ⑤ ベンゼンのパラ二置換体である化合物Bが
- ⑥ 化合物Bが黄色の固体として沈殿した。
- ⑦ 化合物Bは分子量138で、
- ⑧ 化合物Bは～希塩酸によく溶けた。
- ⑩ 定性分析の結果、化合物Cには窒素が含まれていなかった。
- ⑪ また、化合物B、Cとともに不斉炭素はもっていなかった。
- ⑫ 化合物Aを触媒(パラジウム)の存在下で水素を用いて還元～化合物Dが得られた。
- ⑬ 問3 下線部(b)の還元は、通常、鉄あるいはスズと塩酸を作用させる。

**【化合物Aについて】**

- ② その分子式は  $C_{11}H_{12}N_2O_5$  で、
- ③ 化合物Aは炭酸水素ナトリウム水溶液に～溶けた。
- ④ 化合物Aに水酸化ナトリウム水溶液を加えて加熱したところ、～化合物Bが～化合物Cが得られた。
- ① 不斉炭素を1つもつ化合物Aがある。

**【化合物Cについて】**

- ⑨ 化合物Bをろ別したろ液に希塩酸を加えて酸性とし、～化合物Cが得られた。
- ⑪ また、化合物B、Cとともに不斉炭素はもっていなかった。

~~化合物Aの構造推定とは、すなわち、化合物Bと化合物Cの構造推定なので、僕なら次のように進めます。~~

- ① 化合物Bの情報の収集
- ② 化合物Bの構造の推論
- ③ 推論した構造の検証

まず、  
Bについて

- ④ 化合物Aの情報の収集
- ⑤ 化合物A、Bの情報を  
化合物Cの情報として翻訳
- ⑥ 化合物Cの構造の大膽な推論
- ⑦ 化合物Cの構造の決定と検証

次にCについて

**① 化合物Bの情報の収集**

- ② 化合物Bの構造の推論**
- ③ 推論した構造の検証**

**④ 化合物Aの情報の収集**

- ⑤ 化合物A、Bの情報を  
化合物Cの情報として翻訳**

**⑥ 化合物Cの構造の大膽な推論**

- ⑦ 化合物Cの構造の決定と検証**

情報は翻訳しておく。

【化合物Bについて】

- ⑤ ベンゼンのパラ二置換体である化合物Bが
- ⑥ 化合物Bが黄色の固体として沈殿した。
- ⑦ 化合物Bは分子量138で、
- ⑧ 化合物Bは～希塩酸によく溶けた。
- ⑩ 定性分析の結果、化合物Cには窒素が含まれていなかった。
- ⑪ また、化合物B、Cともに不斉炭素はもっていなかった。
- ⑫ 化合物Aを触媒（パラジウム）の存在下で水素を用いて還元～化合物Dが得られた。
- ⑬ 問3 下線部(b)の還元は、通常、鉄あるいはスベと塩酸を作用させる。

【化合物Bについて】

⑤	P-体である
⑥	-NO <sub>2</sub> 基をもつ ⑫、⑬からも補強される。
⑦	M <sub>B</sub> =138
⑧	-NH <sub>2</sub> 基をもつ
⑩	N原子2つも
⑪	C*はない

還元される官能基

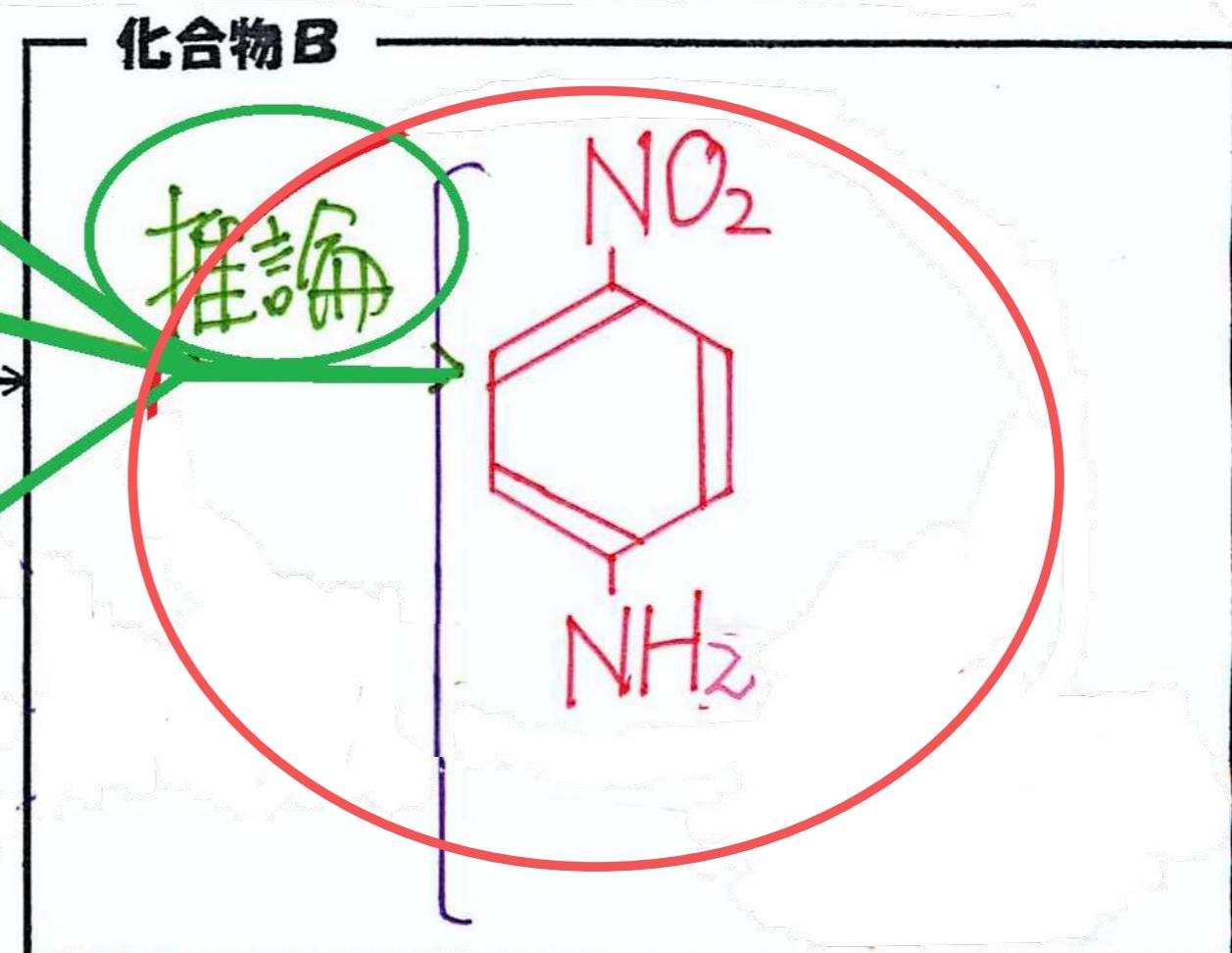
- ① 化合物Bの情報の収集**
- ② 化合物Bの構造の推論**
- ③ 推論した構造の検証**
  
- ④ 化合物Aの情報の収集**
- ⑤ 化合物A、Bの情報を  
化合物Cの情報として翻訳**
- ⑥ 化合物Cの構造の大膽な推論**
- ⑦ 化合物Cの構造の決定と検証**

推論は最も簡単な構造を推論する。

その推論を検証する。多くの場合、推論は正しいが、  
違っていても検証で修正できる。

【化合物Bについて】

⑤	P-体である
⑥	-NO <sub>2</sub> 基をもつ ⑫、⑬からも補強される。
⑦	M <sub>B</sub> =138
⑧	-NH <sub>2</sub> 基をもつ
⑩	N原子2つもつ
⑪	C*はない



- ① 化合物Bの情報の収集
  - ② 化合物Bの構造の推論
  - ③ 推論した構造の検証
- 
- ④ 化合物Aの情報の収集
  - ⑤ 化合物A、Bの情報を  
化合物Cの情報として翻訳
  - ⑥ 化合物Cの構造の大胆な推論
  - ⑦ 化合物Cの構造の決定と検証

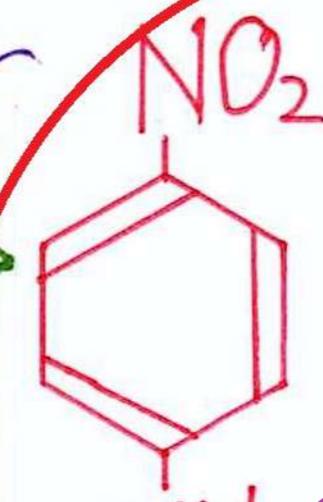
## 【化合物Bについて】

⑤	P-体である
⑥	-NO <sub>2</sub> 基をもつ ⑫、⑬からも補強される。
⑦	M <sub>B</sub> =138
⑧	-NH <sub>2</sub> 基をもつ
⑩	N原子2つもつ
⑪	C*はない

化合物B

推論

検証



推論は正しいようだ！

- ① 化合物Bの情報の収集
- ② 化合物Bの構造の推論
- ③ 推論した構造の検証

- ④ 化合物Aの情報の収集
- ⑤ 化合物A、Bの情報を  
化合物Cの情報として翻訳
- ⑥ 化合物Cの構造の大膽な推論
- ⑦ 化合物Cの構造の決定と検証

情報は翻訳しておく。

【化合物Aについて】

- ② その分子式は  $C_{11}H_{12}N_2O_5$  で、
- ③ 化合物 A は炭酸水素ナトリウム水溶液に～溶けた。
- ④ 化合物 A に水酸化ナトリウム水溶液を加えて加熱したところ、～化合物 B が～化合物 C が得られた。
- ① 不斉炭素を 1 つもつ化合物 A がある。

【化合物Aについて】

②	$C_{11}H_{12}N_2O_5$
③	-COOH をもつ
④	エヌケルカミト
①	C*をもつ

# Cの情報も翻訳しておきましょう。

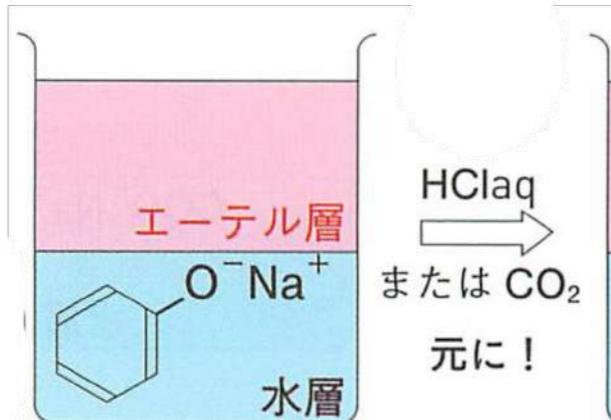
## 【化合物Bについて】

- ⑨ 化合物Bをろ別したろ液に希塩酸を加えて酸性とし、～化合物Cが得られた。  
⑪ また、化合物B、Cともに不斉炭素はもっていなかった。

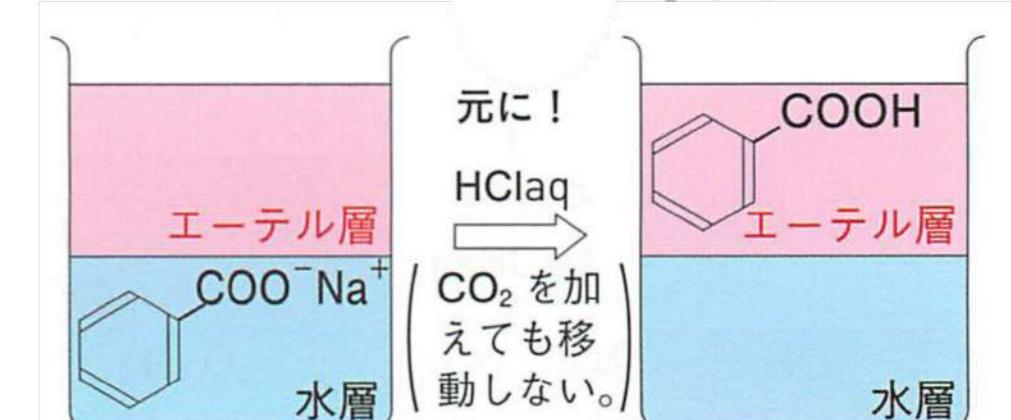
## 【化合物Cについて】

⑨	フェノール-OHが -COOHでもつ
⑪	C*をもたない

## フェノール類



## カルボン酸



- ① 化合物Bの情報の収集
- ② 化合物Bの構造の推論
- ③ 推論した構造の検証

④ 化合物Aの情報の収集

⑤ 化合物A、Bの情報を  
化合物Cの情報として翻訳

- ⑥ 化合物Cの構造の大胆な推論
- ⑦ 化合物Cの構造の決定と検証

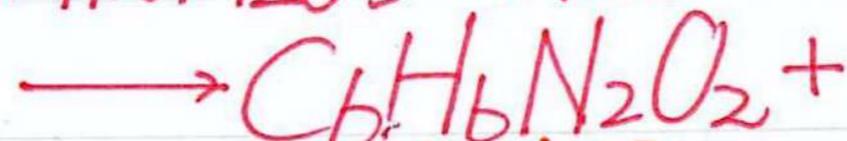
⑤

## 化合物A、Bの情報を 化合物Cの情報として翻訳

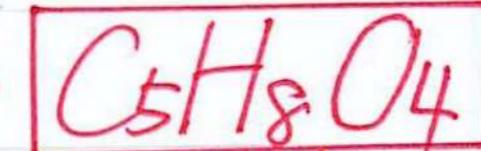
そうなのです、  
AとBの情報から  
Cについての多くの  
情報が得られるのです！



化合物A



化合物B

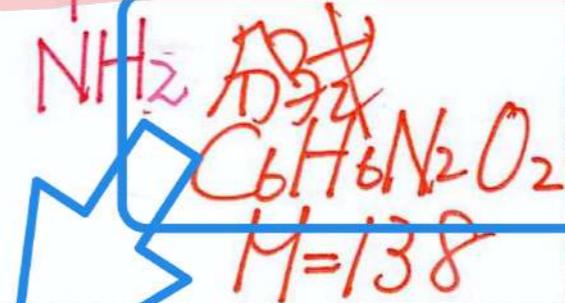


化合物C

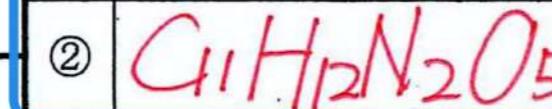
⑦  $M_{IB}=138$

- ⑧ -NH<sub>2</sub>基をもつ  
 ⑩ N原子3つをもつ  
 ⑪ C\*はない

検証



【化合物Aについて】

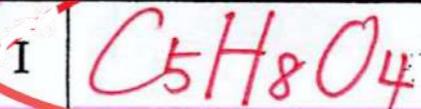


③ -COOHをもつ

④ エチル側鎖アミド

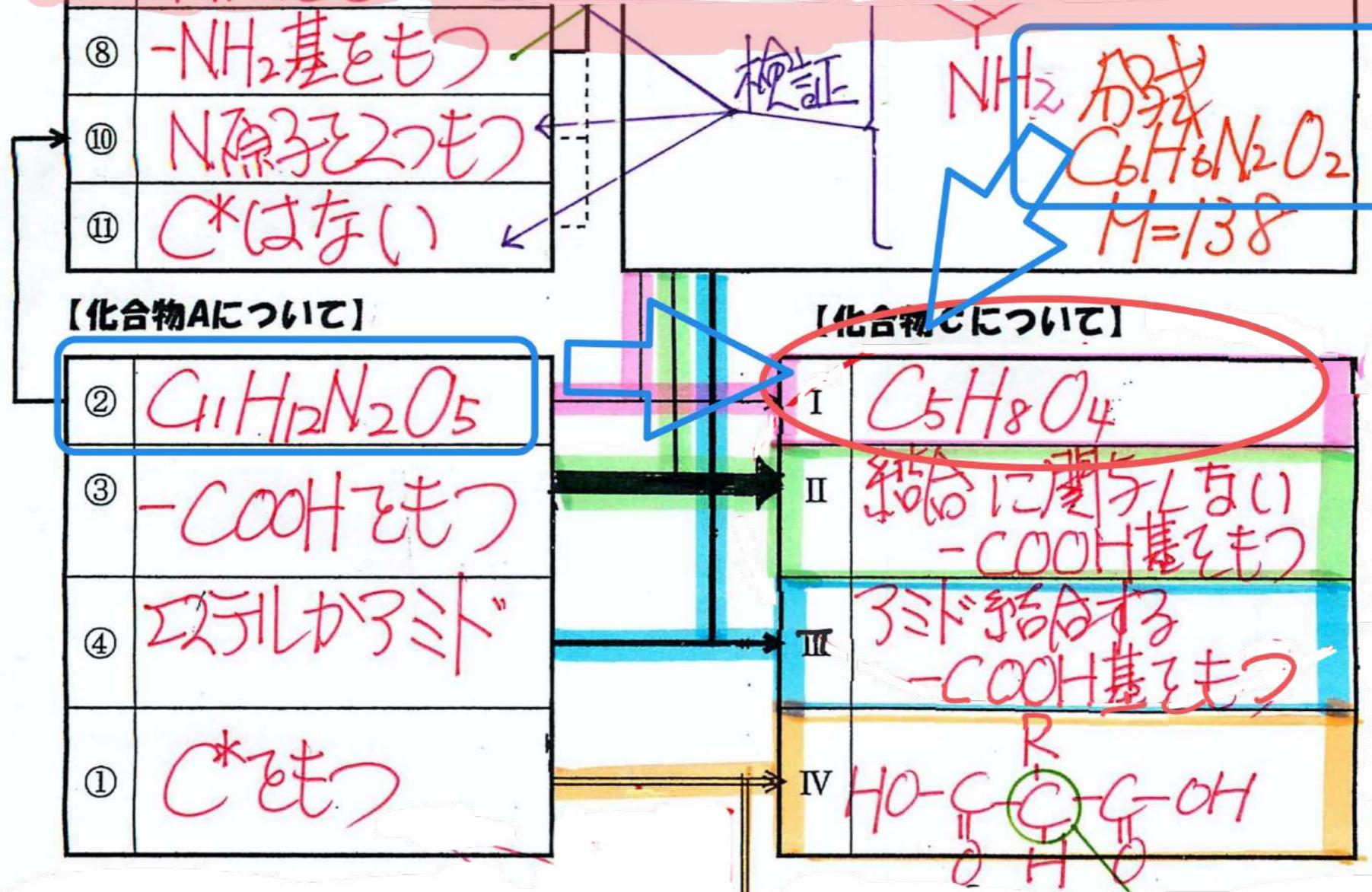
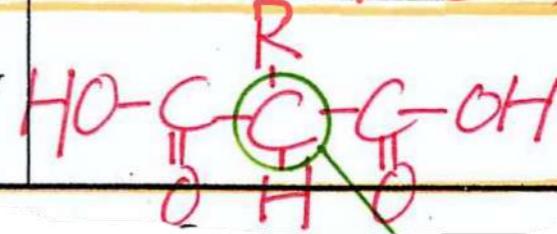
① C\*をもつ

【化合物Cについて】



II 純度に疑うしない  
 -COOH基をもつ

III 3ミド結合する  
 -COOH基をもつ

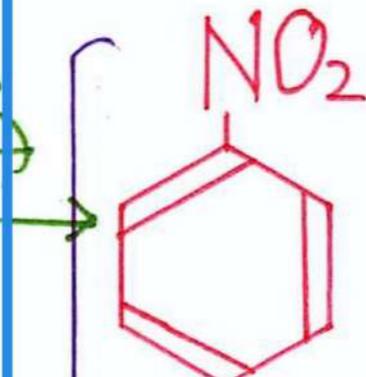


【化合物Bについて】

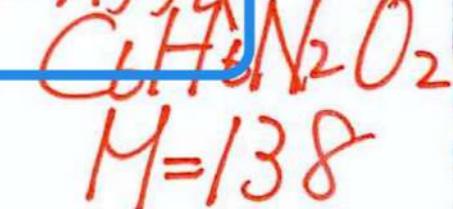
⑤	P-体である
⑥	-NO <sub>2</sub> 基をもつ ⑫、⑬からも補強される。
⑦	M <sub>B</sub> =138
⑧	-NH <sub>2</sub> 基をもつ
⑩	N原子2つもつ
⑪	C*はない

化合物B

推論



検証



$$M=138$$

【化合物Aについて】

②	C <sub>1</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
③	-COOHをもつ
④	エカルシミド
①	C*をもつ

【化合物Cについて】

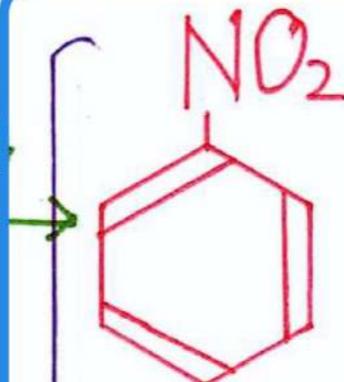
I	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>
II	総合に属しない -COOHをもつ
III	3ミド五元環 -COOHをもつ
IV	HO-C(=O)-C(R)-G-OH

【化合物Bについて】

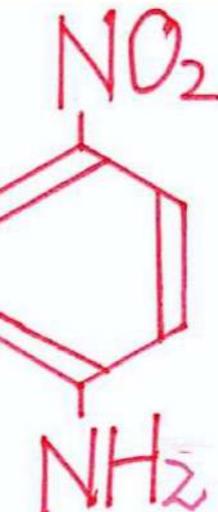
⑤	P-体である
⑥	-NO <sub>2</sub> 基をもつ ⑫、⑬からも補強される。
⑦	M <sub>B</sub> =138
⑧	-NH <sub>2</sub> 基をもつ
⑩	N原子2つもつ
⑪	C*はない( )

化合物B

推論



検証



$$M=138$$

【化合物Aについて】

②	$\text{C}_1\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_5$
③	-COOHをもつ
④	エカルカミド
①	C*をもつ

【化合物Cについて】

I	$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$
II	酸性に難い -COOH基をもつ
III	アミドを含む -COOH基をもつ
IV	$\text{HO}-\text{C}(\text{R})-\text{C}(\text{O})-\text{OH}$

【化合物Aについて】

②	$C_1H_{12}N_2O_5$
③	-COOHをもつ
④	エカルカミド
①	$C^*$ をもつ

【化合物Cについて】

I	$C_5H_8O_4$
II	結合に属さない -COOH基をもつ
III	3ミド結合する -COOH基をもつ
IV	$HO-C(OH)-C(R)-C(OH)G$

【化合物Cについて】

⑨	2水性-OHをもつ -COOHをもつ
⑪	$C^*$ をもたない

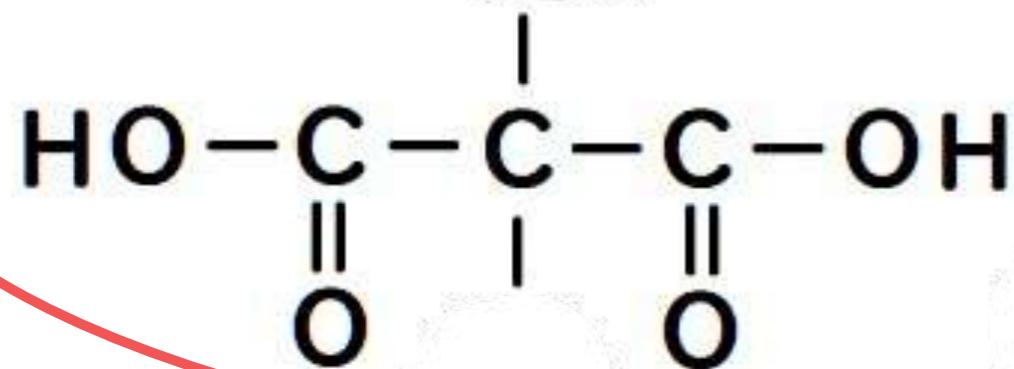
結合に  
より、 $C^*$   
が生じる。

不斉炭素原子

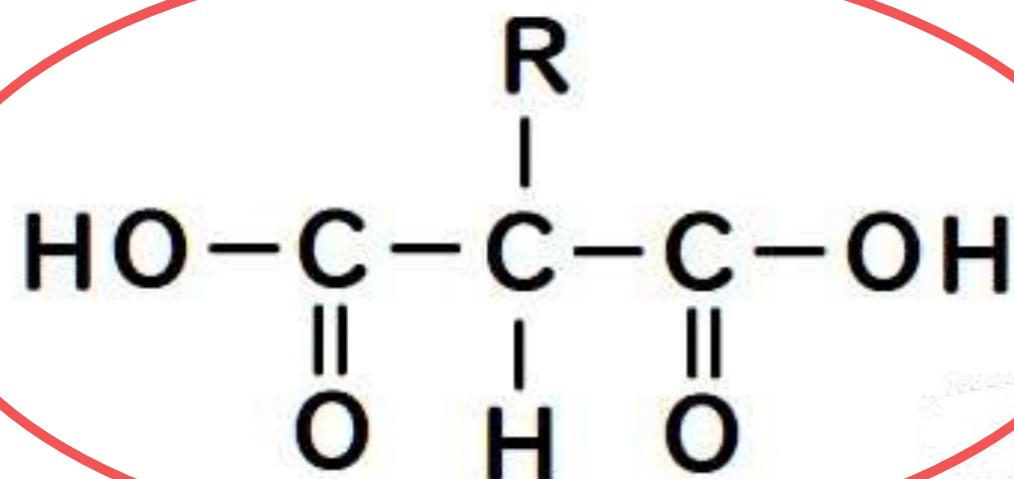
次のスライドで詳述します。

すでにジカルボン酸であることは分かっている。

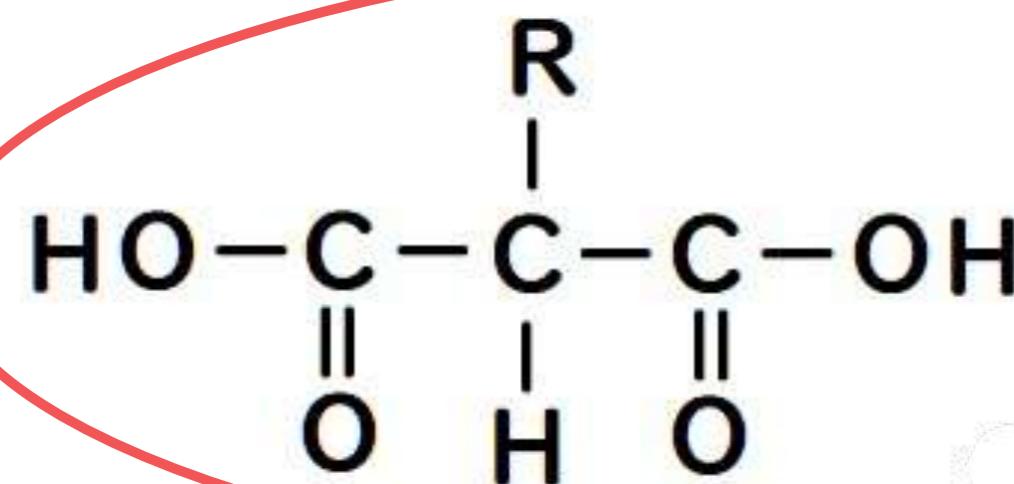
すでにジカルボン酸であることは分かっている。  
ジカルボン酸で妥当な最も簡単な構造は次の通り。



すでにジカルボン酸であることは分かっている。  
ジカルボン酸で妥当な最も簡単な構造は次の通り。

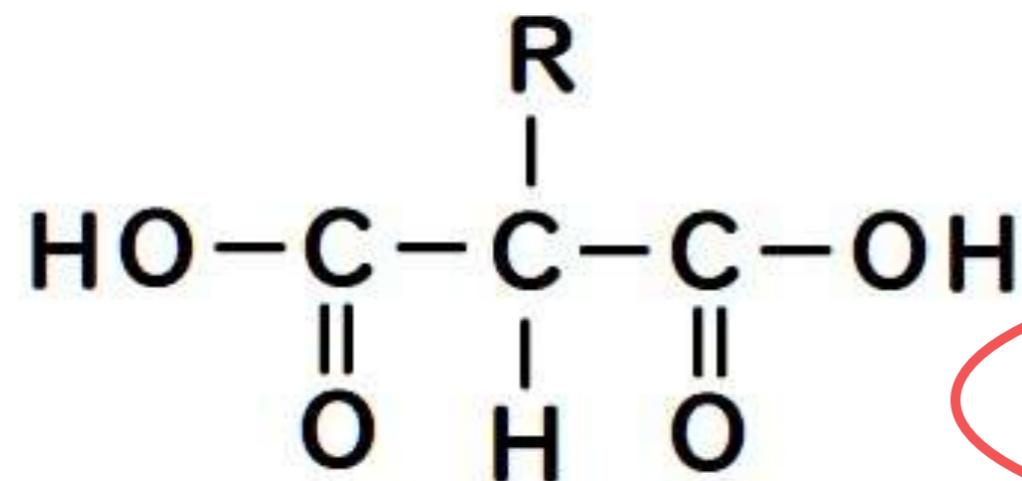


すでにジカルボン酸であることは分かっている。  
ジカルボン酸で妥当な最も簡単な構造は次の通り。



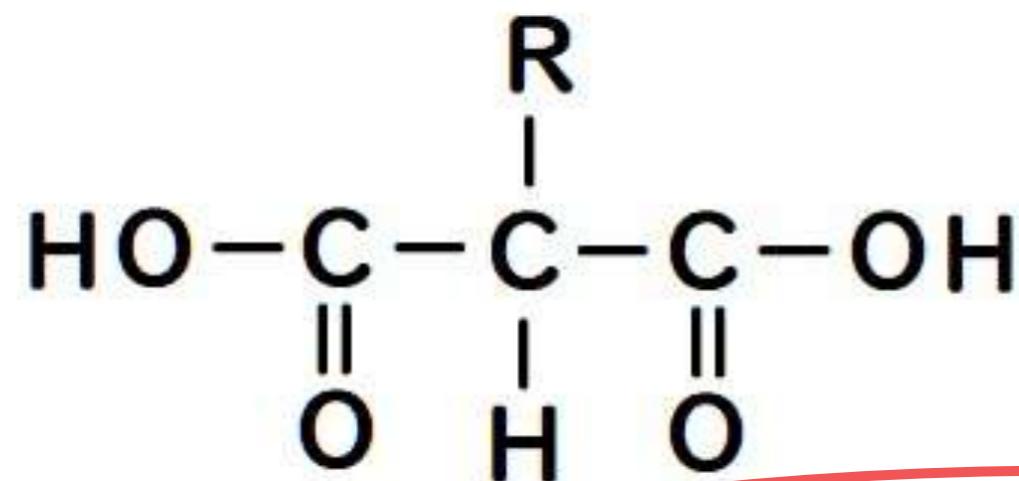
この構造は不斉炭素原子  
を持っていないが・・・

すでにジカルボン酸であることは分かっている。  
ジカルボン酸で妥当な最も簡単な構造は次の通り。



この構造は不斉炭素原子  
を持っていないが・・・  
一方のカルボキシ基が  
エステル結合すると？

すでにジカルボン酸であることは分かっている。  
ジカルボン酸で妥当な最も簡単な構造は次の通り。

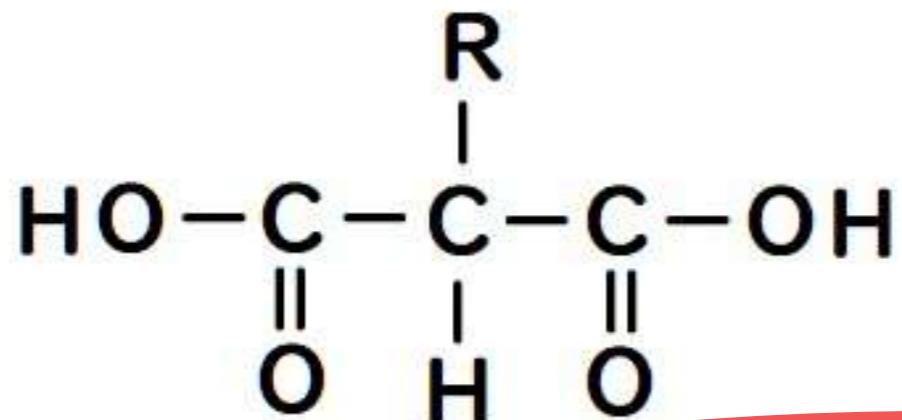


この構造は不斉炭素原子  
を持っていないが・・・  
一方のカルボキシ基が  
エステル結合すると？



不斉炭素原子をもつ  
構造となる。

すでにジカルボン酸であることは分かっている。  
ジカルボン酸で妥当な最も簡単な構造は次の通り。



この構造は不斉炭素原子を持っていないが・・・  
一方のカルボキシ基がエステル結合すると？



不斉炭素原子をもつ  
構造となる。

以降、これをアイテムとしてはいかがでしょう？

- ① 化合物Bの情報の収集
- ② 化合物Bの構造の推論
- ③ 推論した構造の検証

④ 化合物Aの情報の収集

⑤ 化合物A、Bの情報を

化合物Cの情報として翻訳

⑥ 化合物Cの構造の大胆な推論

⑦ 化合物Cの構造の決定と検証

推論は最も簡単な構造を推論する。

その推論を検証する。多くの場合、推論は正しいが、  
違っていても検証で修正できる。

【化合物Aについて】

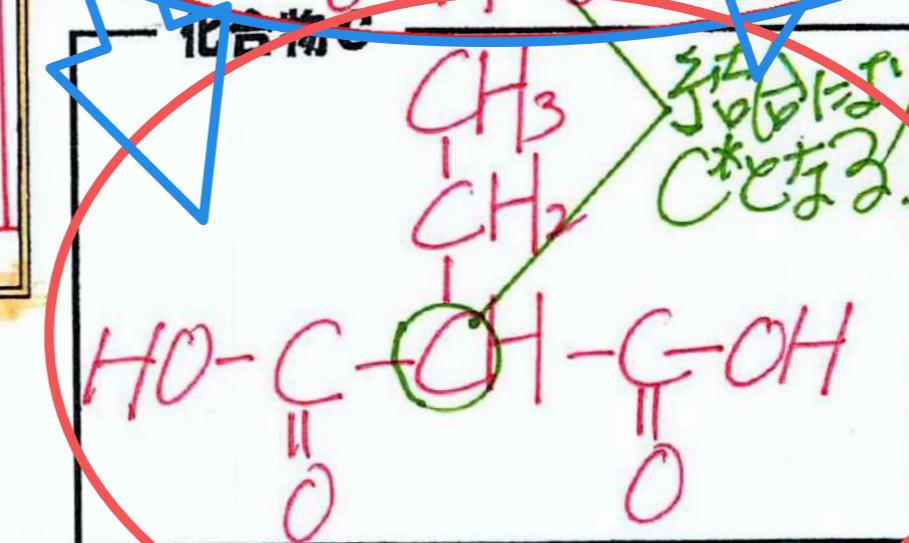
②	$C_1H_{12}N_2O_5$
③	-COOHをもつ
④	エクチルカルボン酸
①	$C^*$ をもつ。

【化合物Cについて】

I	$C_5H_8O_4$
II	結合に異性しない -COOH基をもつ
III	3ミド結合する -COOH基をもつ
IV	$HO-C(=O)-C(R)-C(OH)=CH_2$

【化合物Cについて】

⑨	カルボキシ- $OH$ をもつ -COOHをもつ
⑪	$C^*$ をもたない



- ① 化合物Bの情報の収集
- ② 化合物Bの構造の推論
- ③ 推論した構造の検証

- ④ 化合物Aの情報の収集
- ⑤ 化合物A、Bの情報を  
化合物Cの情報として翻訳
- ⑥ 化合物Cの構造の大胆な推論
- ⑦ 化合物Cの構造の決定と検証

【化合物Aについて】

②	$C_1H_{12}N_2O_5$
③	-COOHをもつ
④	エカルカミド
①	$C^*$ をもつ

【化合物Cについて】

I	$C_5H_8O_4$
II	総合に属しない -COOH基をもつ
III	アミドやカルボン酸 -COOH基をもつ
IV	$HO-C(=O)-C^*-G-OH$

検証

検証

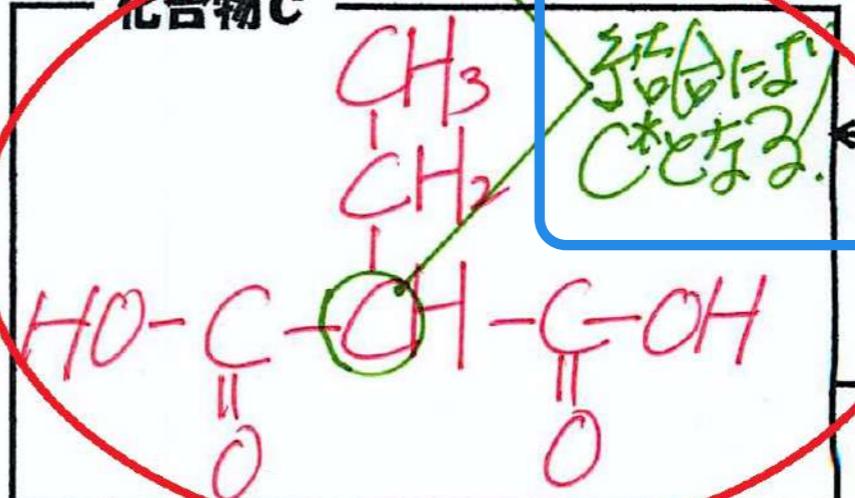
【化合物Cについて】

⑨	カルボン酸-OHが -COOH基をもつ
⑪	$C^*$ をもたない

検証

検証

化合物C

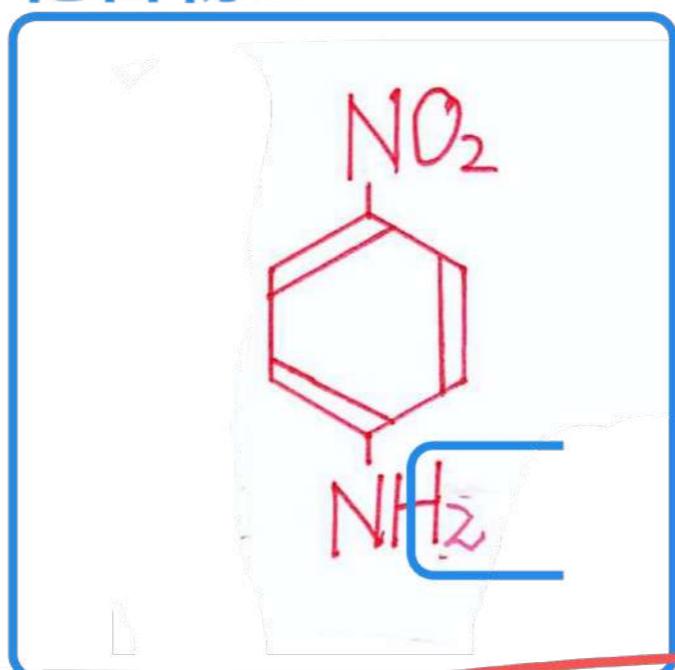


総合によ  
 $C^*$ をもつ。

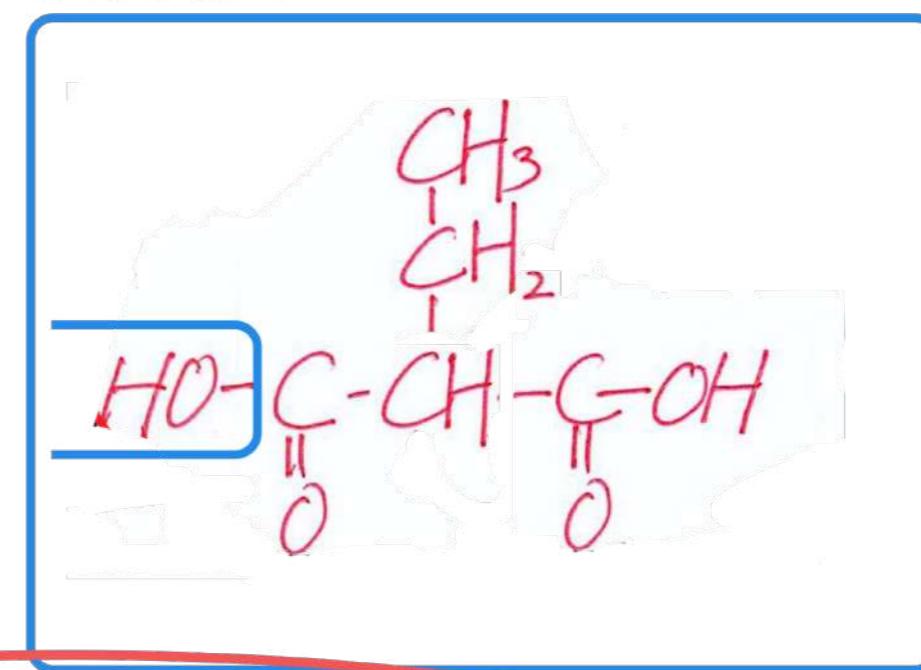
推論は正しいようだ！

よって、化合物B、Cの構造より、  
化合物Aの構造は次の通り。

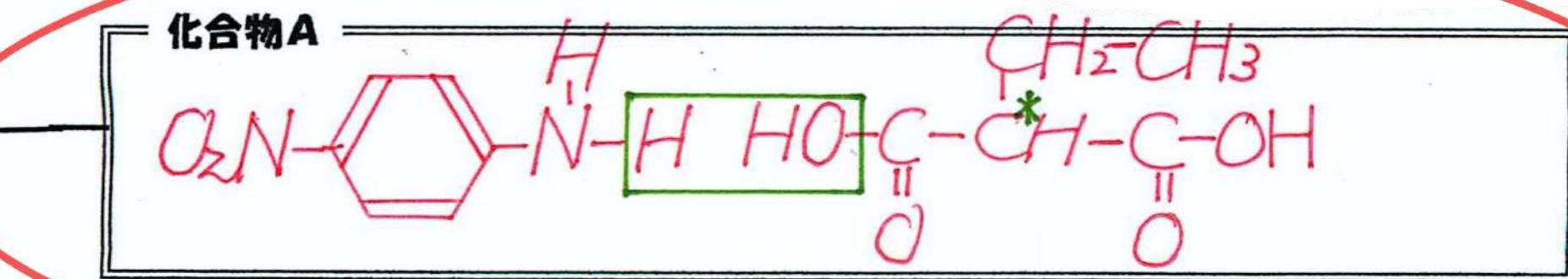
化合物B



化合物C

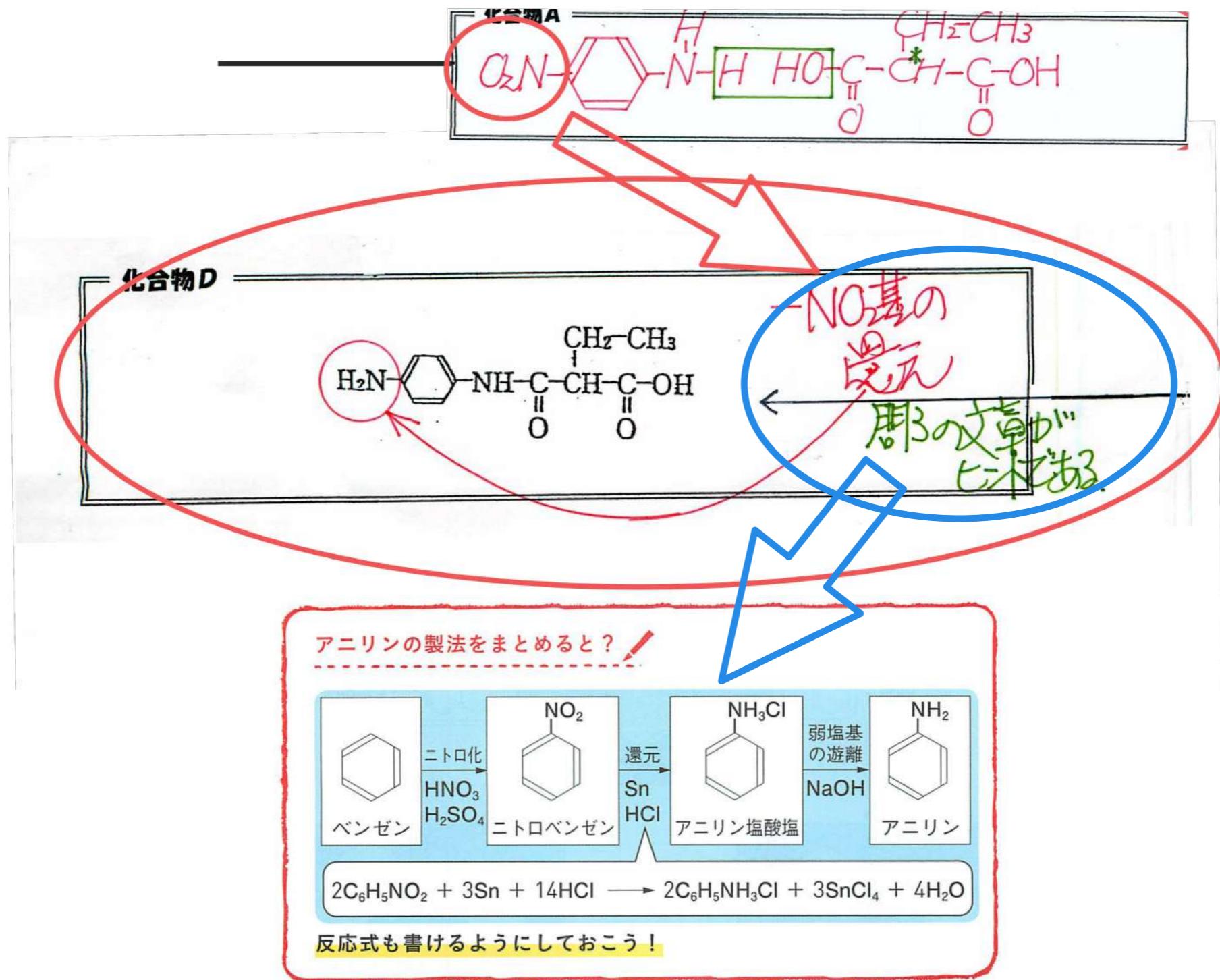


化合物A



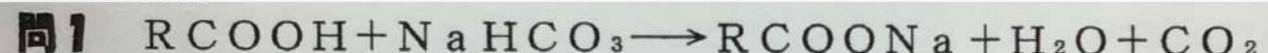
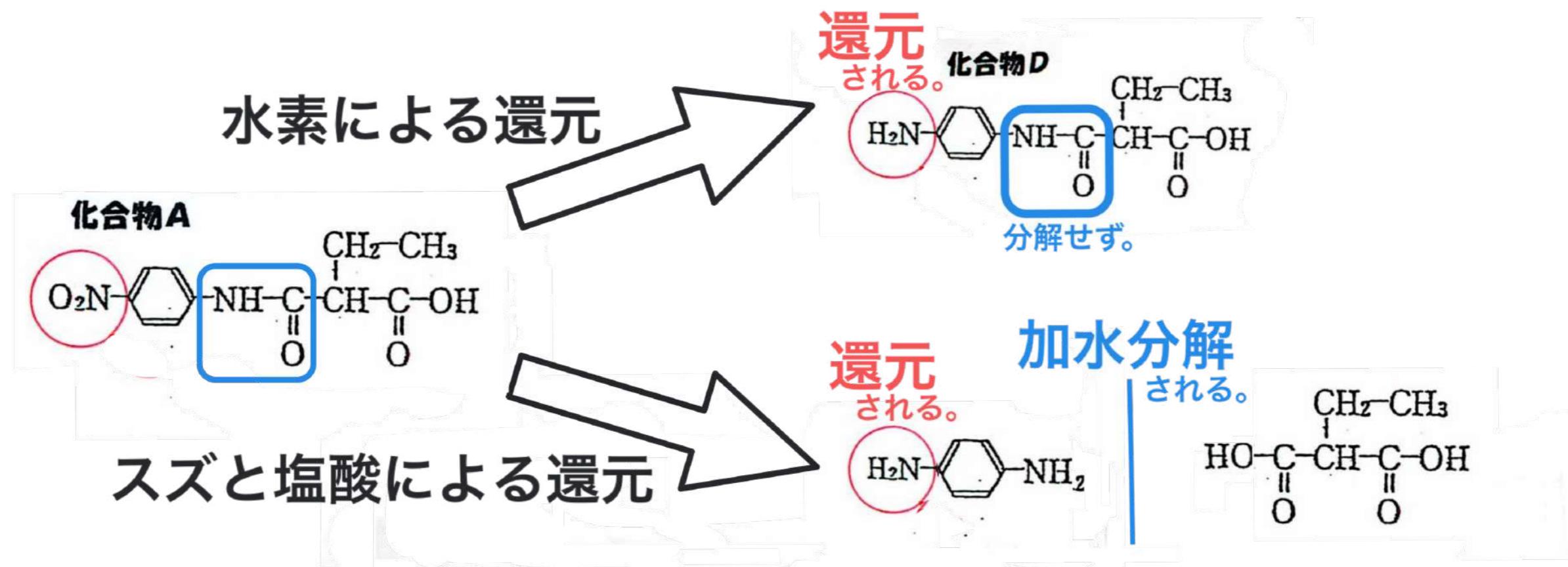
記入済みですが、不斉炭素原子をマークして下さい。

ちなみに、化合物Aの還元生成物である  
化合物Dの構造は次の通り。



## 最後に問3を解説します。

問3 下線部(b)の還元は、通常、鉄あるいはスズと塩酸を作用させる。しかし、化合物Aを鉄と塩酸を加えて加熱しても化合物Dは得られなかった。その理由およびこのときの生成物の構造式を記せ。



問2 省略

問3 化合物Aはアミド結合をもち、塩酸を作用させると加水分解してしまうため。

## **5-2 構造決定**

**化合物A**

①

**分子式の決定**

## 5-2 構造決定(III) 出典;東北大学

主文( $M_A=330$ )と実験1の解釈(化合物Aの組成式)

$$\left. \begin{array}{l} C: 46.2 \times \frac{12}{44} = 12.6 \\ H: 13.5 \times \frac{2}{18} = 1.5 \\ O: 16.5 - (12.6 + 1.5) = 2.4 \end{array} \right\} \quad \left. \begin{array}{l} C:H:O = \frac{12.6}{12} : \frac{1.5}{1} : \frac{2.4}{16} \\ = 1.05 : 1.5 : 0.15 = 7:10:1 \end{array} \right\}$$

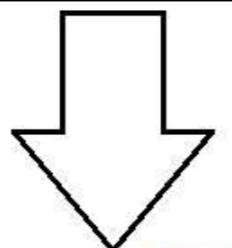
組成式  $C_7H_{10}O$  適合式  $C_7H_{10}O_3$

問1の解答:  $C_7H_{10}O_3$

**化合物A**

①

**分子式の決定**



**バイヤービリガーア化**

**化合物B**

②

**分子式の推論**

$$\begin{array}{l}
 \left. \begin{array}{r} 1.6 \\ 5 \\ )=2.4 \end{array} \right\} C:H:O = \frac{12.6}{12} : \frac{1.5}{1} : \frac{2.4}{16} \\
 = 1.05 : 1.5 : 0.15 = 7:10:1 \\
 \text{組成は } C_7H_{10}O \xrightarrow{\text{還元}} \text{ 分子式 } C_7H_{10}O_3
 \end{array}$$

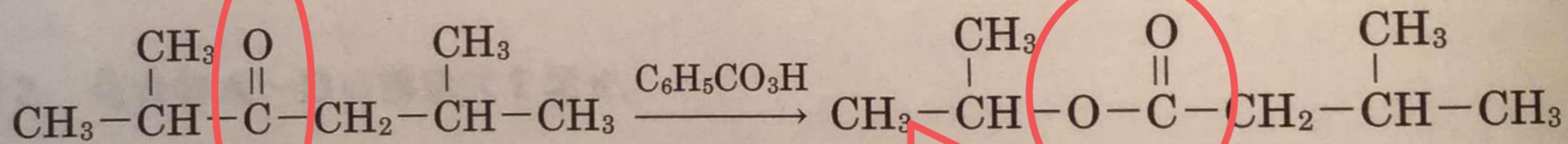
問1の解答:  $C_7H_{10}O$

### 実験2の解釈

Bの分子式

n回バイヤー・ビリガー酸化

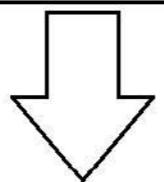
$C_7H_{10}O_3 + n$  ドラム缶  
Bはエステル



1回のバイヤー・ビリガー酸化で  
酸素原子が1個増える。

**化合物A**

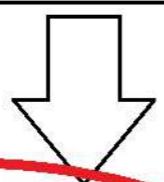
① 分子式の決定



バイヤービリガーア化

**化合物B**

② 分子式の推論



加水分解

**化合物C、**

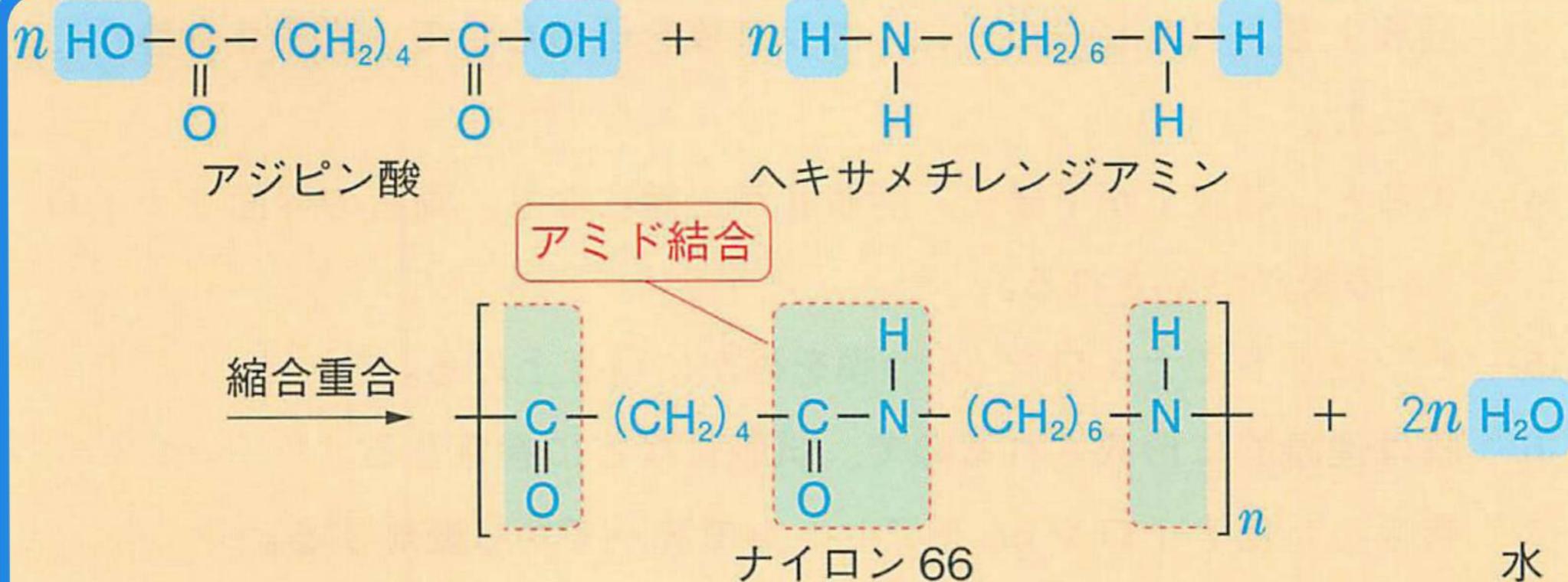
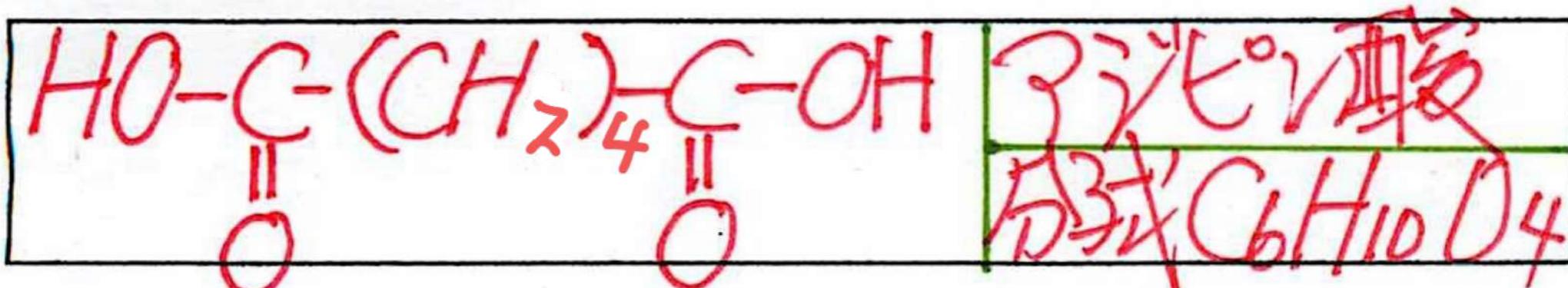
**化合物D、**

**化合物E**

③

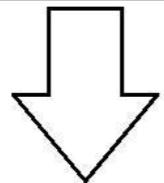
**化合物Cの決定**

### 実験3の解釈（化合物Cの決定）



**化合物A**

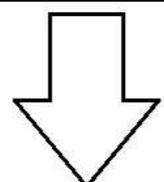
**① 分子式の決定**



**バイヤービリガード酸化**

**化合物B**

**② 分子式の推論**



**加水分解**

**化合物C、**

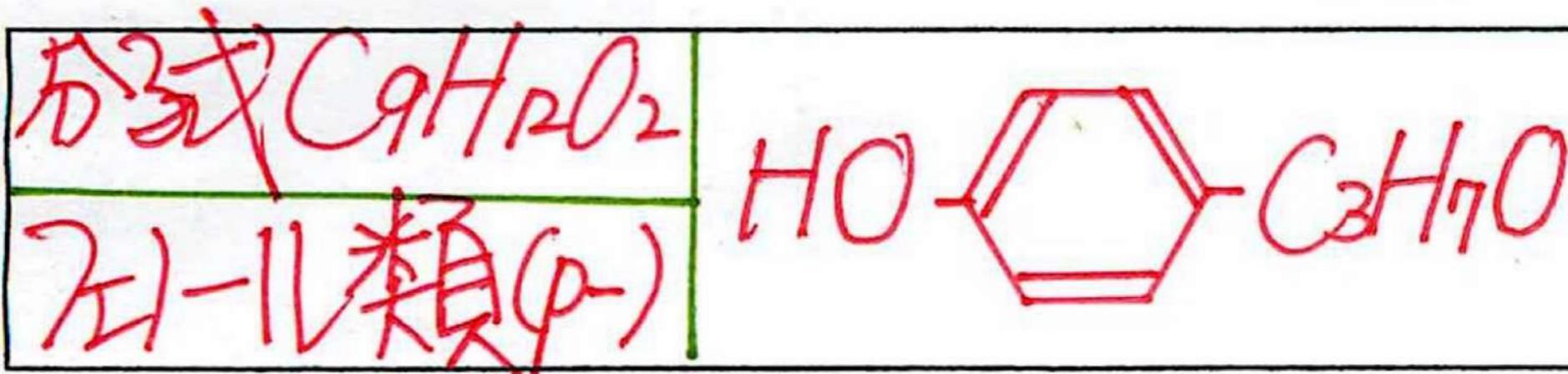
**化合物D、**

**化合物E**

**③ 化合物Cの決定**

**④ 示性式の決定**

## 実験3の一部と実験4の解釈（化合物Dの推定）



### 呈色反応：塩化鉄(III)水溶液との反応

フェノールに塩化鉄(III)水溶液を加えると、紫色に呈色します。また、フェノール類の薄い水溶液に塩化鉄(III)水溶液を加えると、一般に、青紫～赤紫色に呈色します。よって、この反応は、フェノール類の検出に用いられます。

ちなみに、ベンジルアルコール  $C_6H_5CH_2OH$  は、ベンゼン環に直結したヒドロキシ基をもたず、アルコールであって、この呈色反応を示しません。

フェノール	<i>o</i> -クレゾール	<i>m</i> -クレゾール	<i>p</i> -クレゾール	サリチル酸	1-ナフトール ( $\alpha$ -ナフトール)	2-ナフトール ( $\beta$ -ナフトール)
紫	青	青～紫	青	赤紫	紫	緑

**化合物A** ① 分子式の決定

↓ バイヤービリガーア化

**化合物B** ② 分子式の推論

↓ 加水分解

**化合物C、**

**化合物D、**

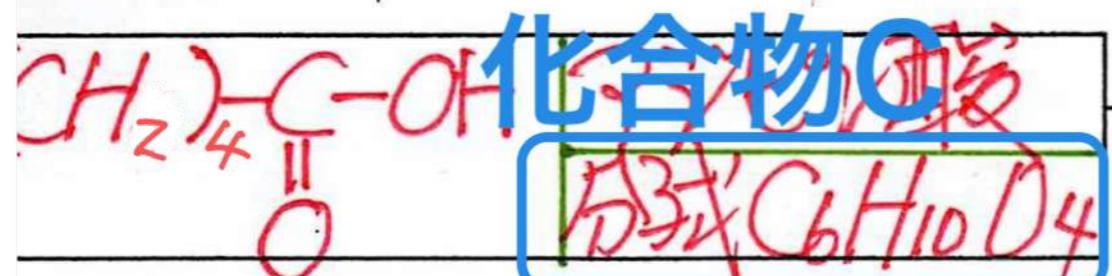
**化合物E**

③ 化合物Cの決定

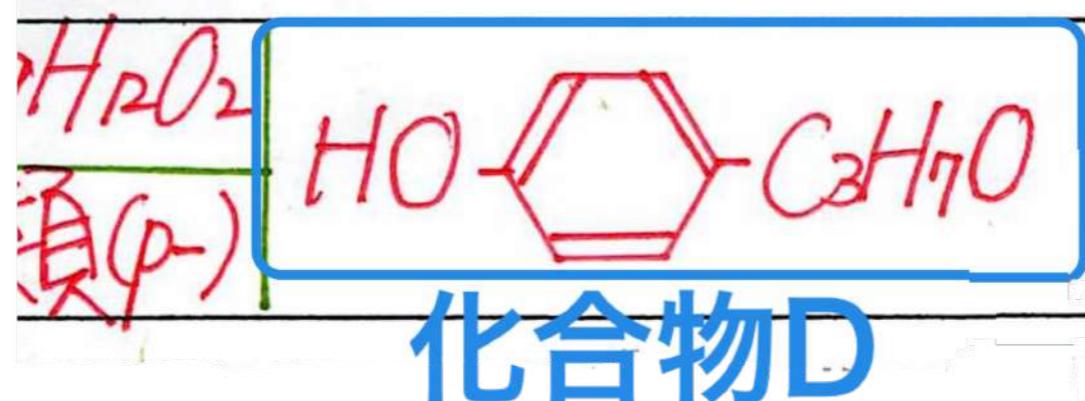
④ 示性式の決定、

⑤ 分子式の推論

(化合物Cの決定)

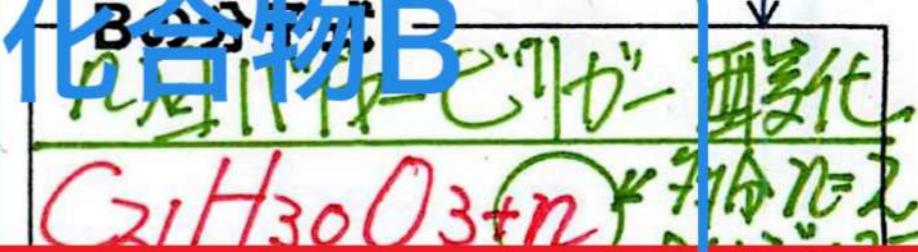


と実験4の解釈(化合物Dの推定)

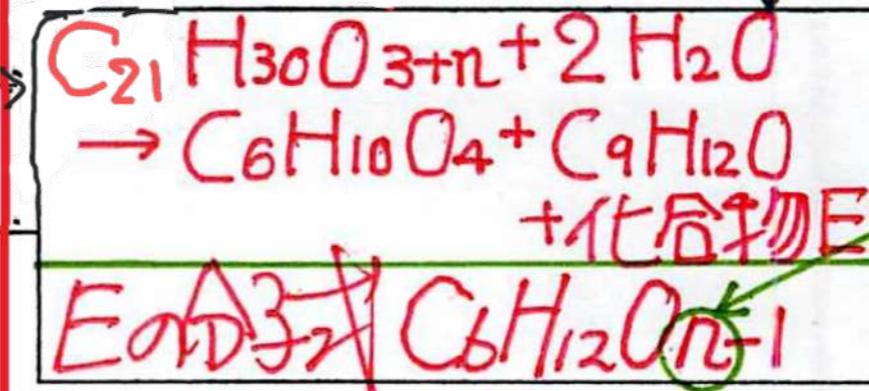


実験2の解釈

化合物B



実験3の前半の解釈



Bは3つに分かれるので、  
エステル結合を2つ持つ。  
すなわちバイヤー・ビリガー  
酸化を2回受けている。  
 $n=2$

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$ だろ!

**化合物A** ① 分子式の決定

↓ バイヤービリガーア化

**化合物B** ② 分子式の推論

↓ 加水分解

**化合物C、**

**化合物D、**

**化合物E**

③ 化合物Cの決定

④ 示性式の決定、

⑤ 分子式の推論

⑥ 構造の推論

実験3の一部と実験5の解釈（化合物Eの推定）

$$\text{分子式 } C_6H_{12}O \text{ の不飽和度} = \frac{1}{2}(2 \times 6 + 2 - 12) = 1$$

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

実験3の一部と実験5の解釈（化合物Eの推定）

$$\text{分子式 } C_6H_{12}O \text{ の不飽和度} = \frac{1}{2}(2 \times 6 + 2 - 12) = 1$$

不飽和度=1かつ酸素原子数=1  
エステルの加水分解生成物

環状構造かC=Cをもつ  
アルコール



### $C_nH_mO$ (O原子数=1) の場合

不飽和度=0

単結合のみをもつアルコールかエーテル。

不飽和度=1

次の①, ②のいずれか。

- ① C=Cまたは環状構造を1つもつアルコールかエーテル。
- ② C=Oを1つもつアルデヒドかケトン。

実験3の一部と実験5の解釈（化合物Eの推定）

$$\text{分子式 } C_6H_{12}O \text{ の不飽和数} = \frac{1}{2}(2 \times 6 + 2 - 12) = 1$$

不飽和数=1かつ酸素原子数=1  
エステルの加水分解生成物

環状構造かC=Cをもつ  
アルコール

さらに、臭素を付加しないので

環状構造をもつ  
アルコール

**化合物A** ① 分子式の決定

↓ バイヤービリガード酸化

**化合物B** ② 分子式の推論

↓ 加水分解

**化合物C、**

**化合物D、**

**化合物E**

③ 化合物Cの決定

④ 示性式の決定、

⑤ 分子式の推論

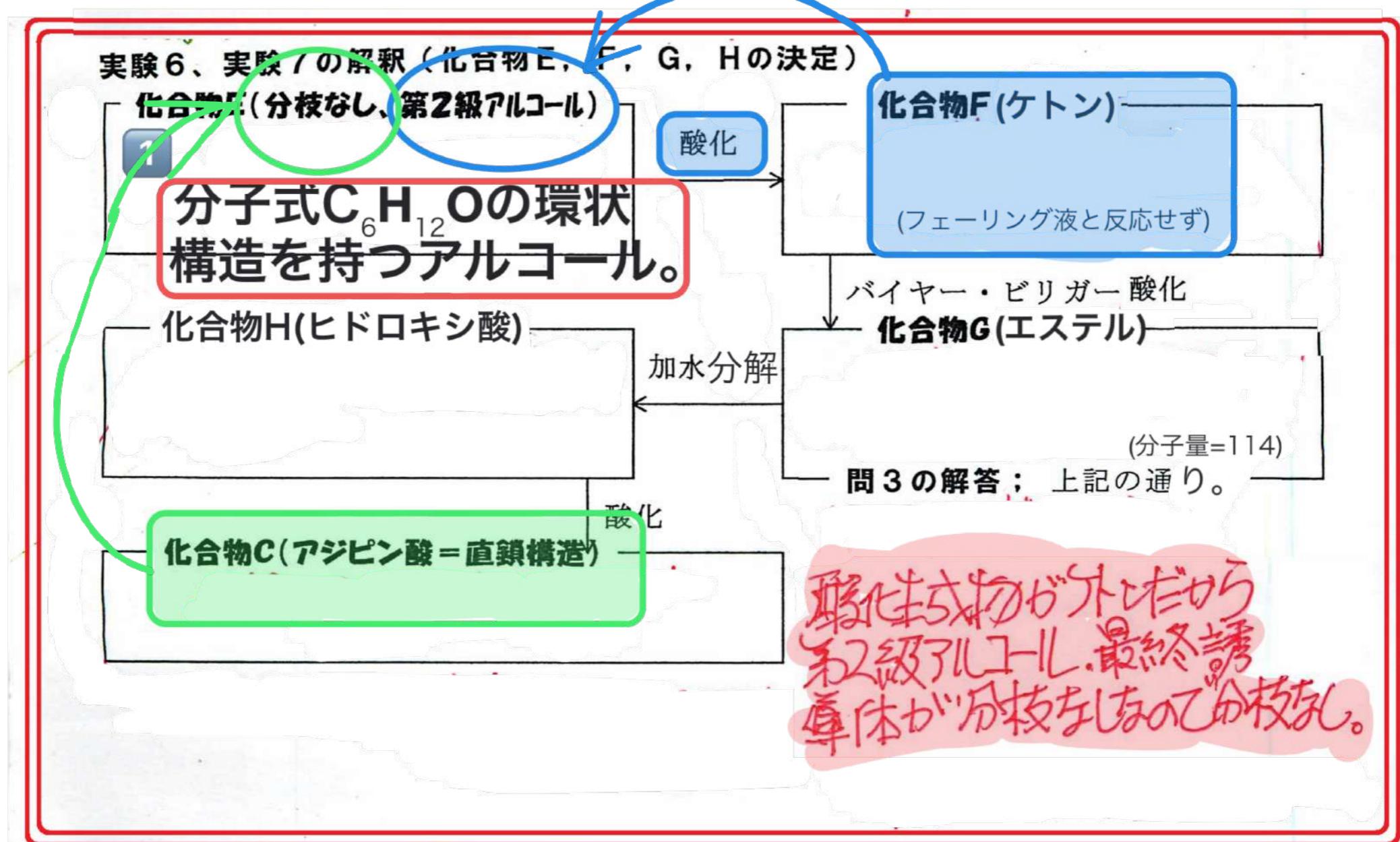
⑥ 構造の推論

⑦ 化合物Eの誘導体の流れの整理(情報の整理)

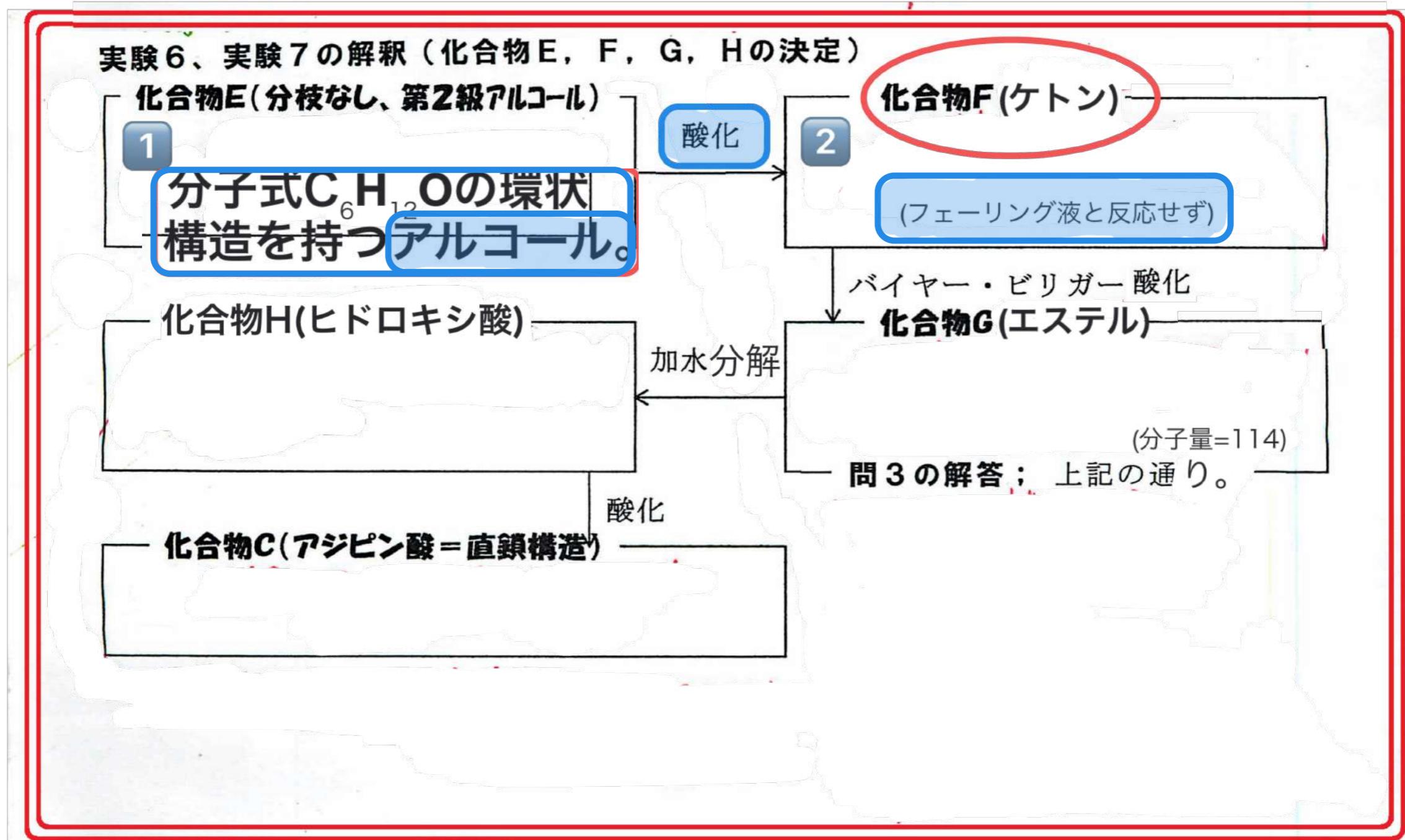
要は、実験6の流れを読み解しよう！

ということです。

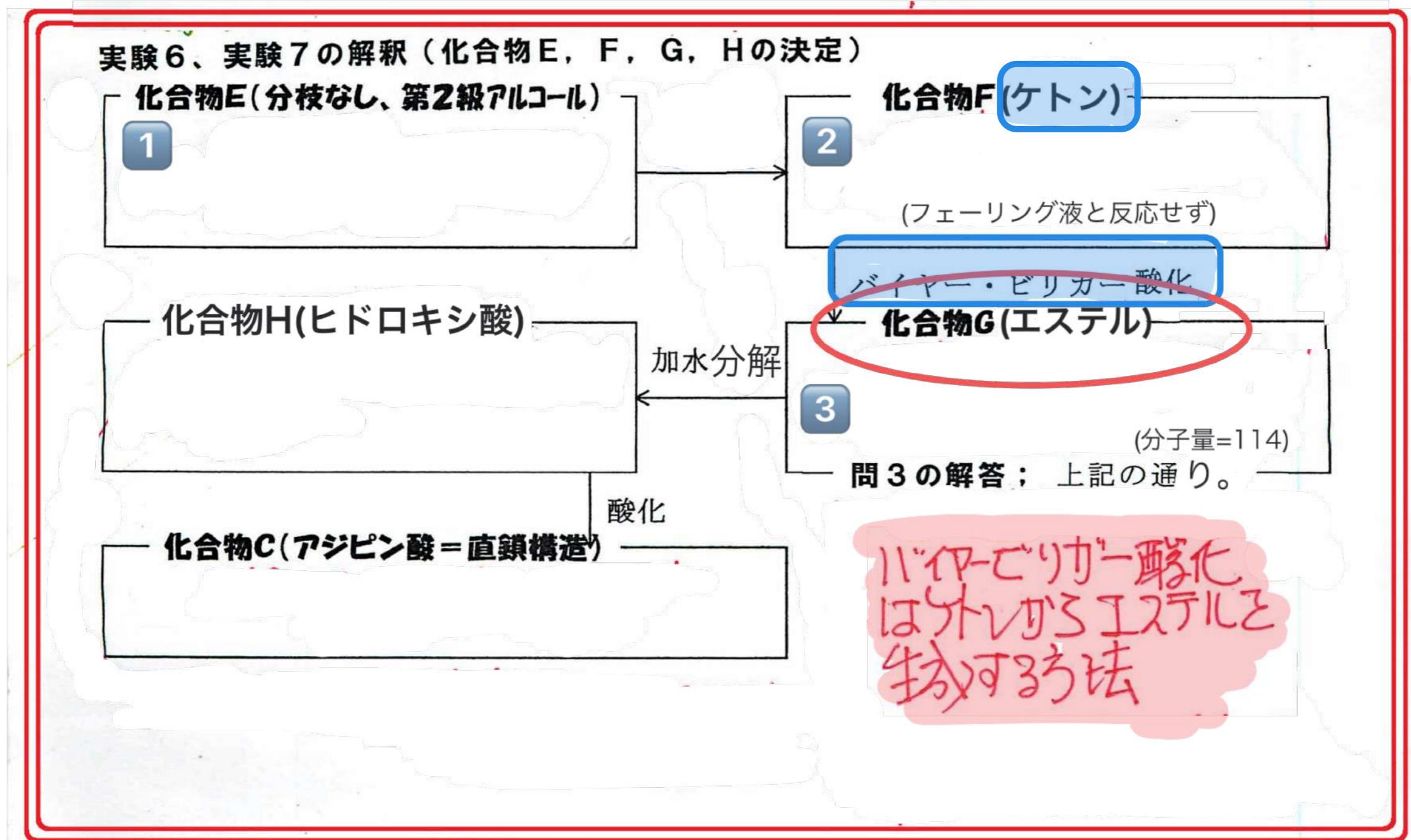
文章の流れは重要な情報源です。



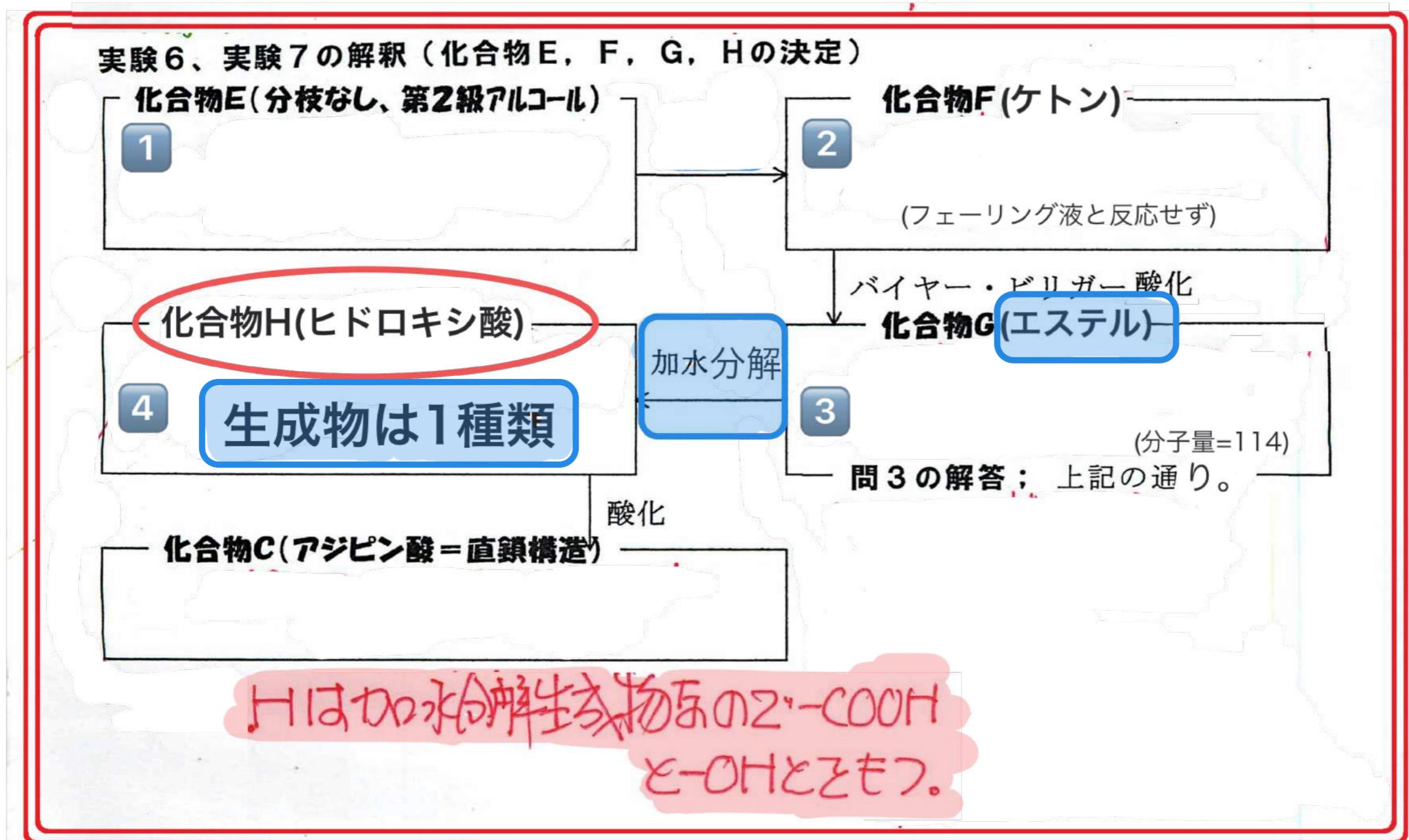
# 文章の流れは 1 ~ 6



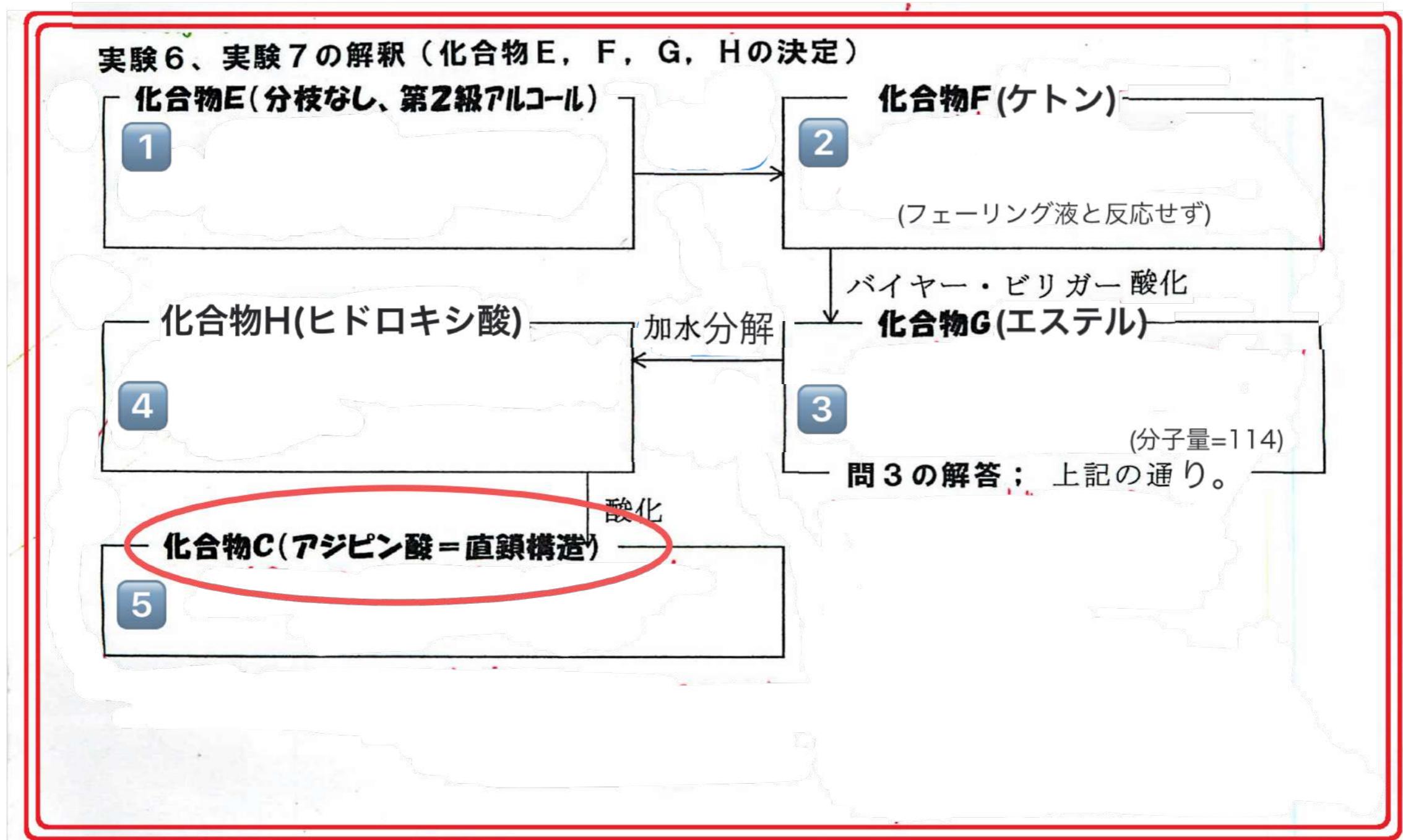
# 文章の流れは 1 ~ 6



# 文章の流れは 1 ~ 6



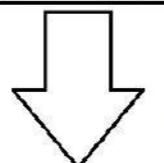
# 文章の流れは 1 ~ 6



この先で詳細に説明します。

**化合物A**

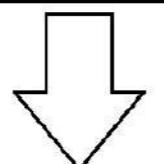
**① 分子式の決定**



**バイヤービリガーア化**

**化合物B**

**② 分子式の推論**



**加水分解**

**化合物C、**

**化合物D、**

**化合物E**

**③ 化合物Cの決定**

**④ 示性式の決定、**

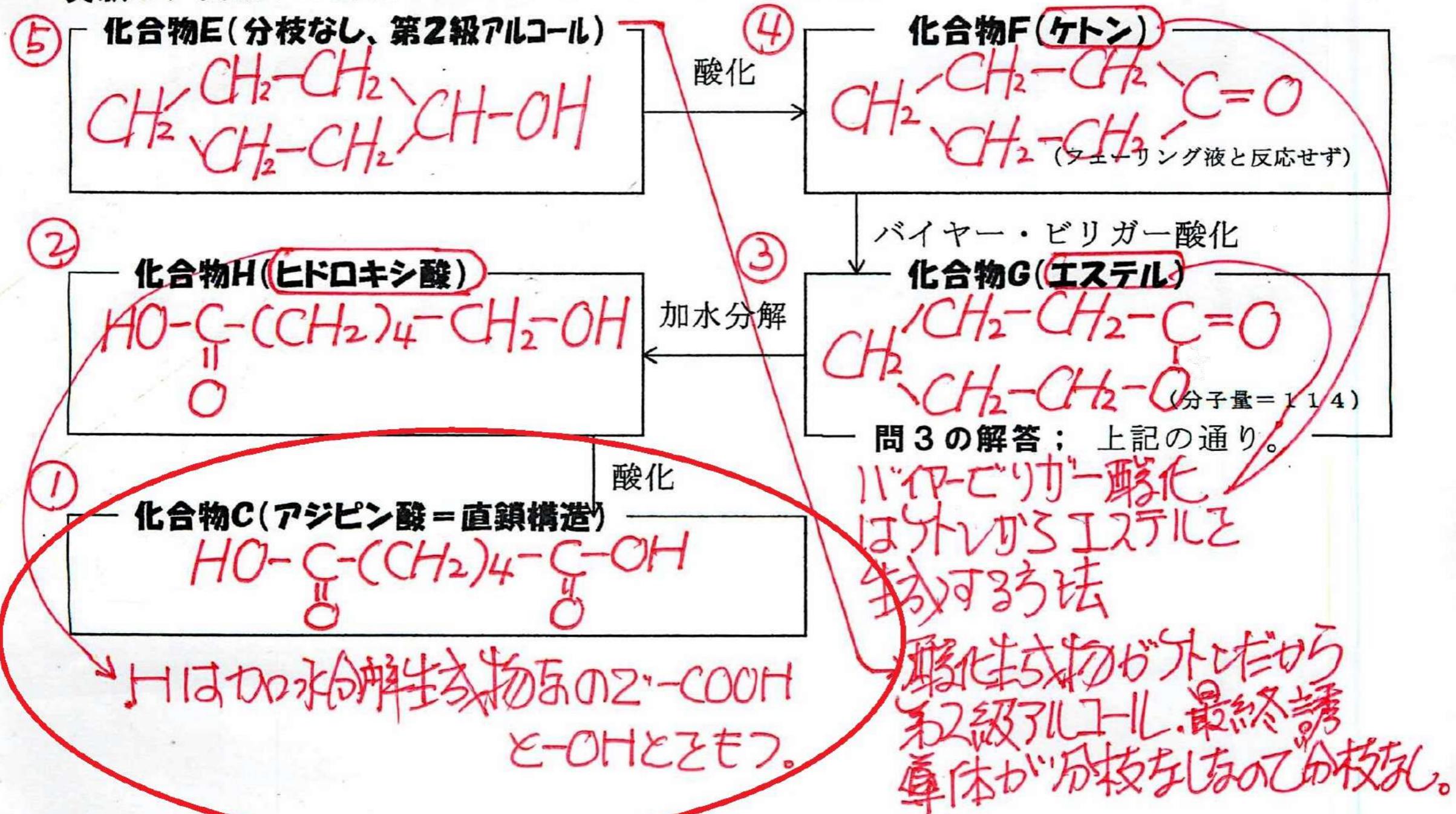
**⑤ 分子式の推論**

**⑥ 構造の推論**

**⑦ 化合物Eの誘導体の流れの整理(情報の整理)**

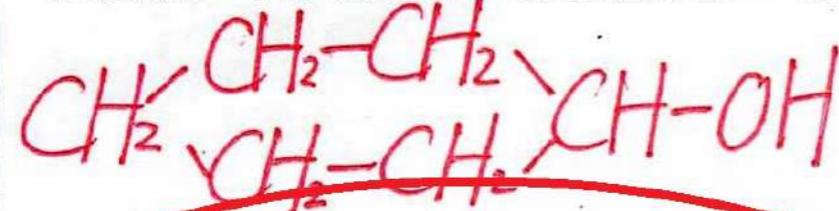
**⑧ 同上のように詳細な検討と検証(化合物Eの決定)**

## 実験6、実験7の解釈（化合物E, F, G, Hの決定）



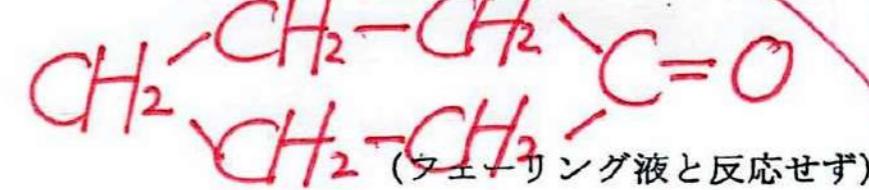
実験6、実験7の解釈（化合物E, F, G, Hの決定）

⑤ 化合物E(分枝なし、第2級アルコール)

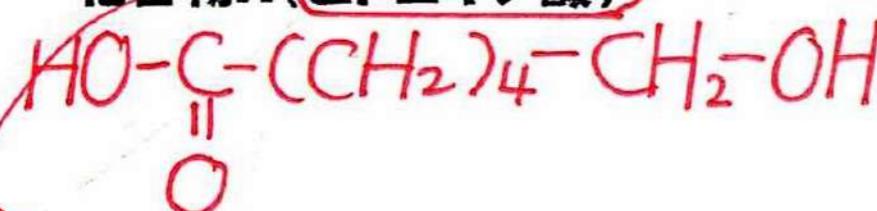


④ 酸化

化合物F(ケトン)

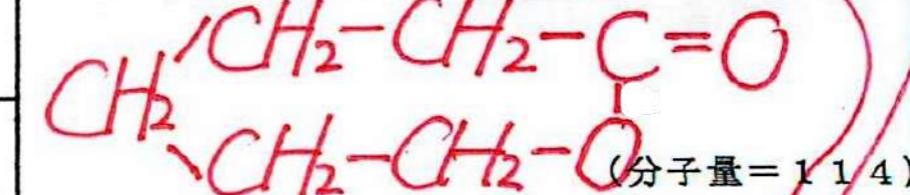


化合物H(ヒドロキシ酸)



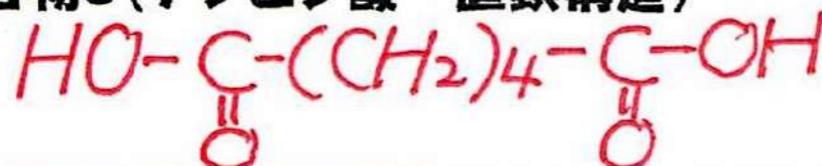
③ 加水分解

化合物G(エステル)



問3の解答：上記の通り。

① 化合物C(アジピン酸=直鎖構造)



② 酸化

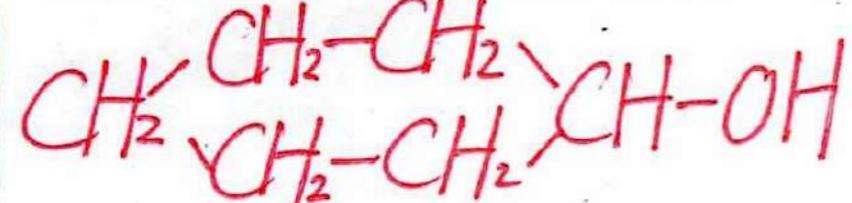
Hは加水分解生成物の $\text{2}'\text{-COOH}$ と $\text{-OH}$ とともに。

バイヤー・ビリガー酸化  
はアツレカラエステルと  
生ずる方法

酸化生成物がアツレカラ  
第2級アルコール。最終誘  
導体が分枝をもつて分枝なし。

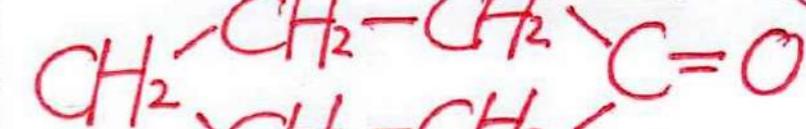
## 実験6、実験7の解釈（化合物E, F, G, Hの決定）

⑤ 化合物E(分枝なし、第2級アルコール)



④ 酸化

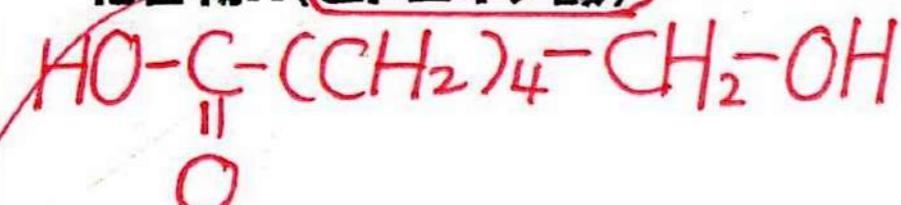
化合物F(ケトン)



(タエーリング液と反応せず)

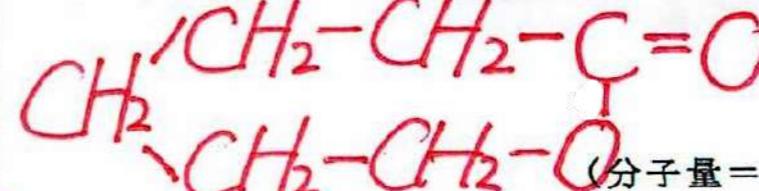
②

化合物H(ヒドロキシ酸)



加水分解

化合物G(エステル)



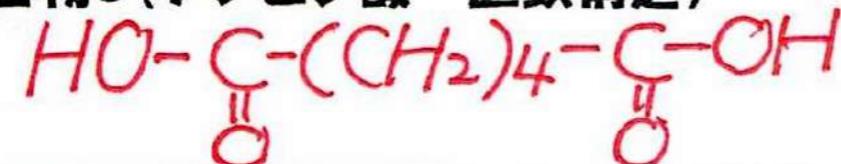
(分子量 = 114)

問3の解答：上記の通り。

酸化

①

化合物C(アジピン酸=直鎖構造)

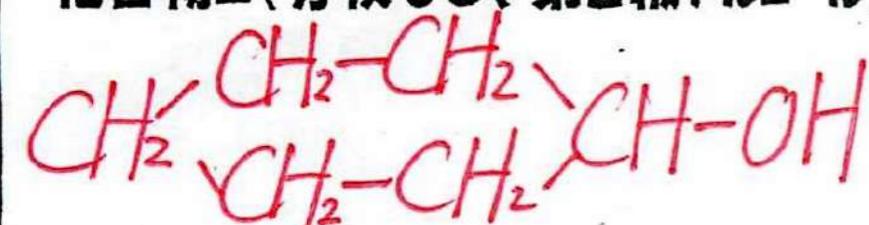


Hは加水分解生成物Eの $\text{2}'\text{-COOH}$ と $\text{-OH}$ とともに。

バイヤー・ビリガー酸化  
はケトンからエステルと  
生成する方法  
→酸化生成物がケトンか  
第2級アルコール。最終誘  
導体が分枝しないので分枝なし。

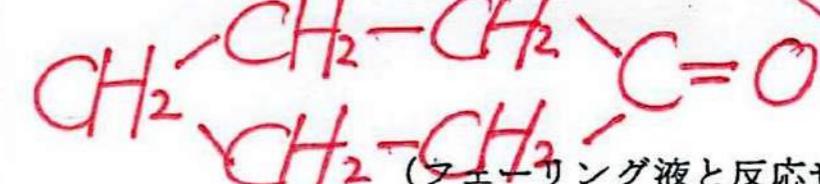
実験6、実験7の解釈（化合物E, F, G, Hの決定）

⑤ 化合物E(分枝なし、第2級アルコール)



酸化

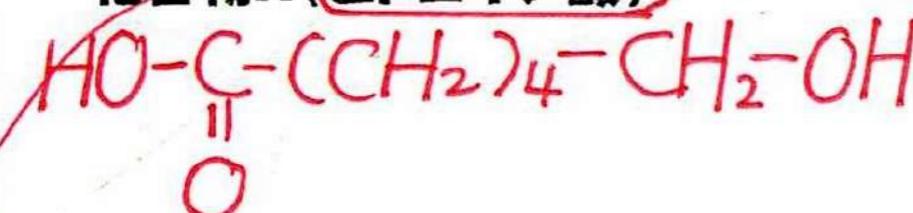
化合物F(ケトン)



(フェーリング液と反応せず)

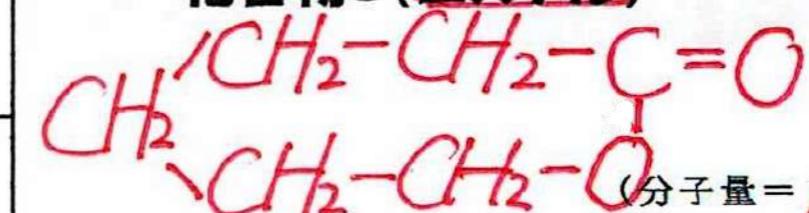
②

化合物H(ヒドロキシ酸)



加水分解

化合物G(エステル)



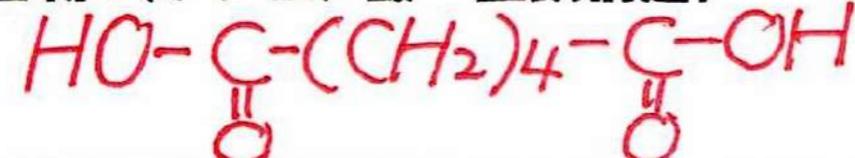
(分子量 = 114)

問3の解答：上記の通り。

ハイマー・ビリガー酸化  
はオトロカルエステルと  
生むする方法

酸化されたものがオトロカル  
第2級アルコール。最終誘  
導体が分枝をもつて分枝をもつ。

① 化合物C(アジピン酸=直鎖構造)

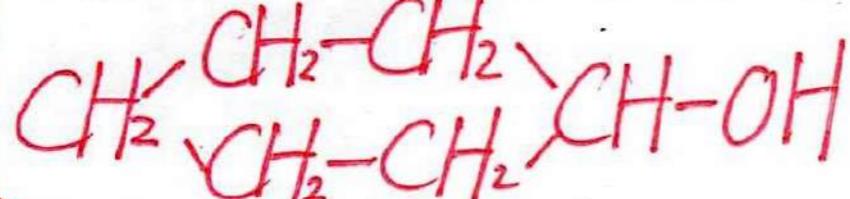


Hは加水分解生成物の $\text{2}'-\text{COOH}$   
と $-\text{OH}$ とをもつ。

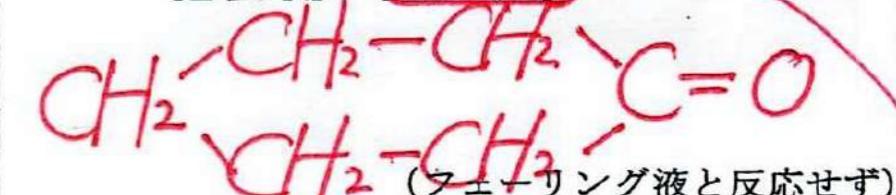
分子式C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>Oの環状  
構造を持つアルコール。検証

実験6、実験7の解釈（化合物E, F, G, Hの決定）

化合物E(分枝なし、第2級アルコール)

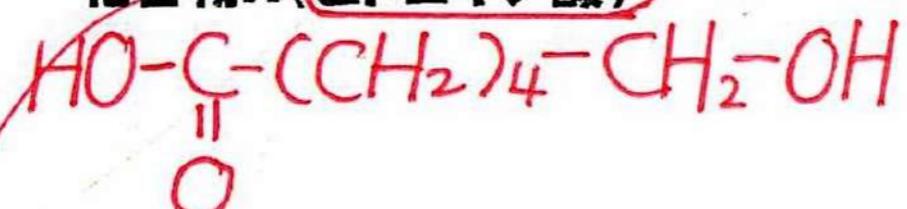


化合物F(ケトン)



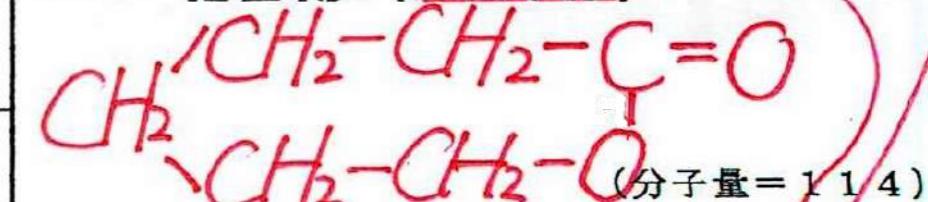
②

化合物H(ヒドロキシ酸)



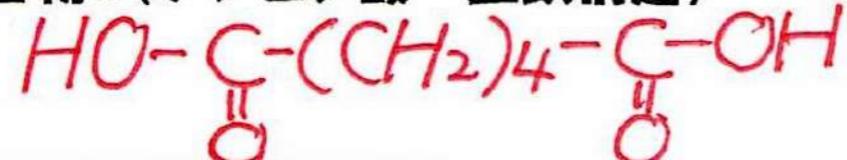
④ 酸化

バイヤー・ビリガー酸化  
化合物G(エステル)



①

化合物C(アジピン酸 = 直鎖構造)



酸化

→ Hは加水分解生成物Eの2'-COOH  
と-OHとともに。

問3の解答：上記の通り。  
バイヤー・ビリガー酸化  
はアトロカーティカルエステルを  
生成する方法

→ 酸化生成物がアトロカーティカル  
第2級アルコール。最終誘  
導体が分枝しないのが分枝なし。

**化合物A** ① 分子式の決定

↓ バイヤービリガー酸化

**化合物B** ② 分子式の推論

↓ 加水分解

**化合物C、**

**化合物D、**

**化合物E**

③ 化合物Cの決定

④ 示性式の決定、

⑤ 分子式の推論

⑥ 構造の推論

⑦ 化合物Eの誘導体の流れの整理(情報の整理)

⑧ 同上により詳細な検討と検証(化合物Eの決定)

⑨ 化合物Dの決定

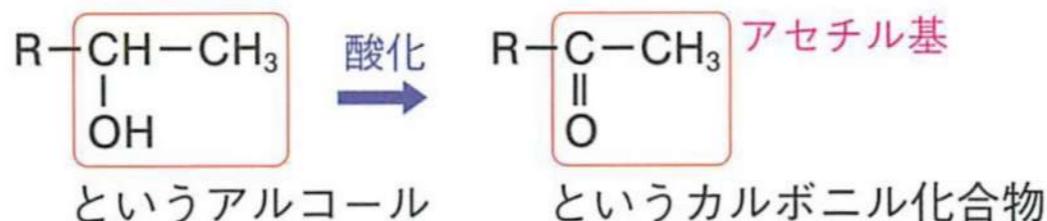
残りを片付けよう。情報は設問文中にあった。

# と、その前に確認しておこう。

『不斉炭素原子をもち、かつ、ヨードホルム反応を示す構造』は、ヨードホルム反応を示すことを優先して考える！

## ヨードホルム反応を示す化合物の構造

ヨードホルム反応を示すのは、右下の構造をもつカルボニル化合物、および、酸化されると右下の構造をもつようになる、左下の構造をもつアルコールです。

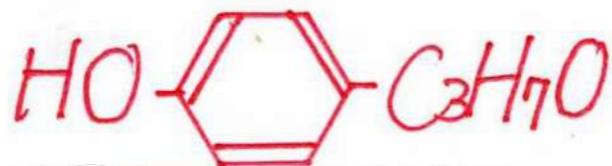


ただし、Rは炭化水素基または水素原子です。すなわち、右上の構造でR-が $\text{HO}-$ である場合（酢酸）やR-が $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-$ である場合（酢酸エチル）はヨードホルム反応を示しません。ちなみに、ヨードホルム反応を示すアルコールは、RがHまたは $\text{CH}_3$ の場合を除き、不斉炭素原子をもっています。

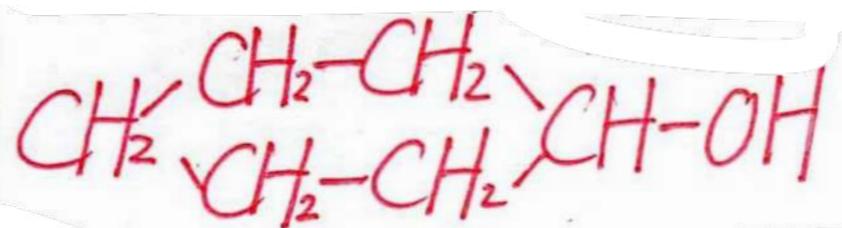
### 化合物C



### 化合物D

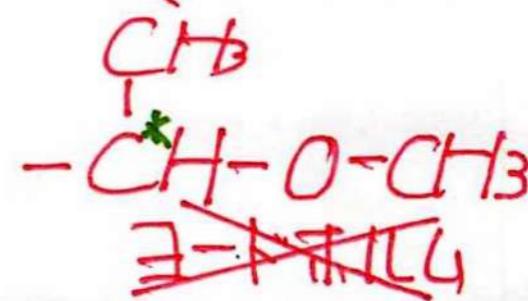
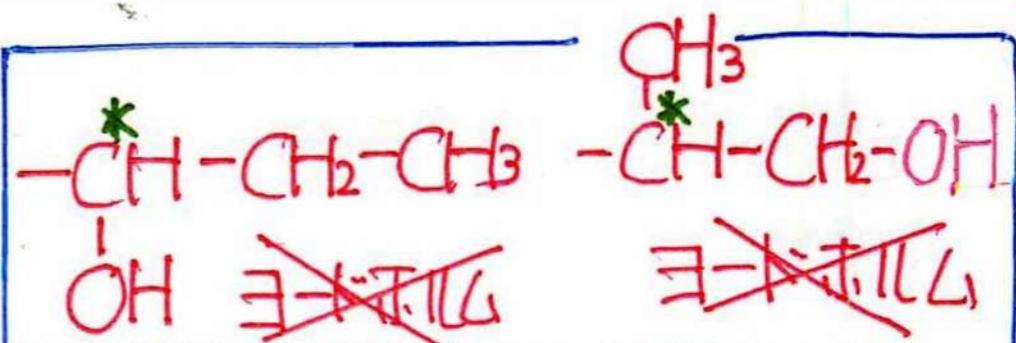
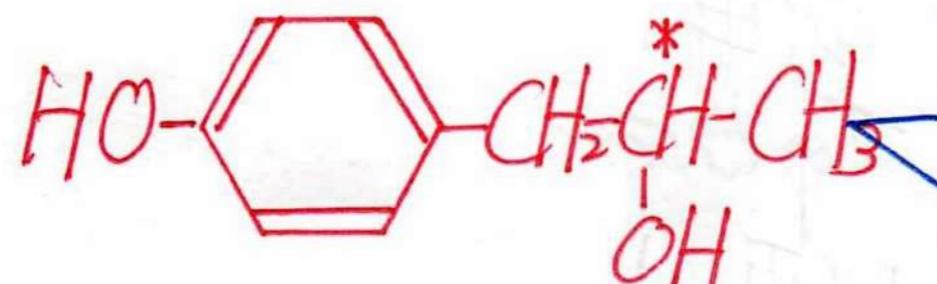


### 化合物E



問4の解釈（化合物Dの決定）

（不斉炭素原子をもち、ヨードホルム反応を示す）

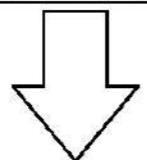


ひととて不斉炭素原子 $\text{C}^*$ をもつが…

問2の解答

**化合物A**

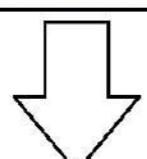
① 分子式の決定



バイヤービリガ一酸化

**化合物B**

② 分子式の推論



加水分解

**化合物C、**

**化合物D、**

**化合物E**

③ 化合物Cの決定

④ 示性式の決定、

⑤ 分子式の推論

⑥ 構造の推論

⑦ 化合物Eの誘導体の流れの整理(情報の整理)

⑧ 同上により詳細な検討と検証(化合物Eの決定)

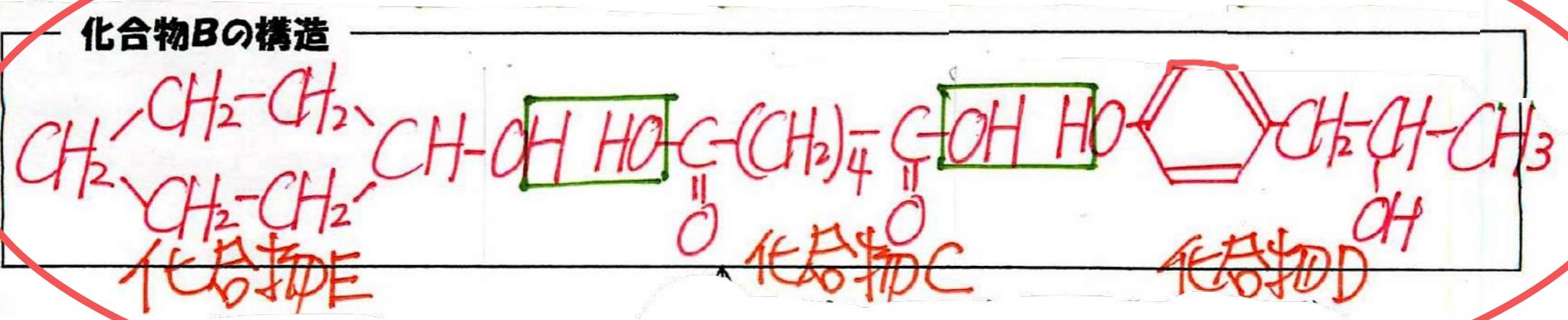
⑨ 化合物Dの決定～**化合物B、化合物Aの決定**

化合物Aはヨードホルム反応を示すので、同反応の原因であるアルコール構造は残っていなくてはならない。

フェノール性のOHが結合する。

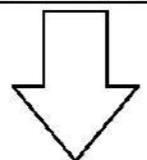
以上情報と問4の解釈(ヨードホルム反応陽性)

化合物Bの構造



**化合物A**

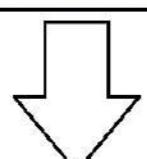
① 分子式の決定



バイヤービリガ一酸化

**化合物B**

② 分子式の推論



加水分解

**化合物C、**

**化合物D、**

**化合物E**

③ 化合物Cの決定

④ 示性式の決定、

⑤ 分子式の推論

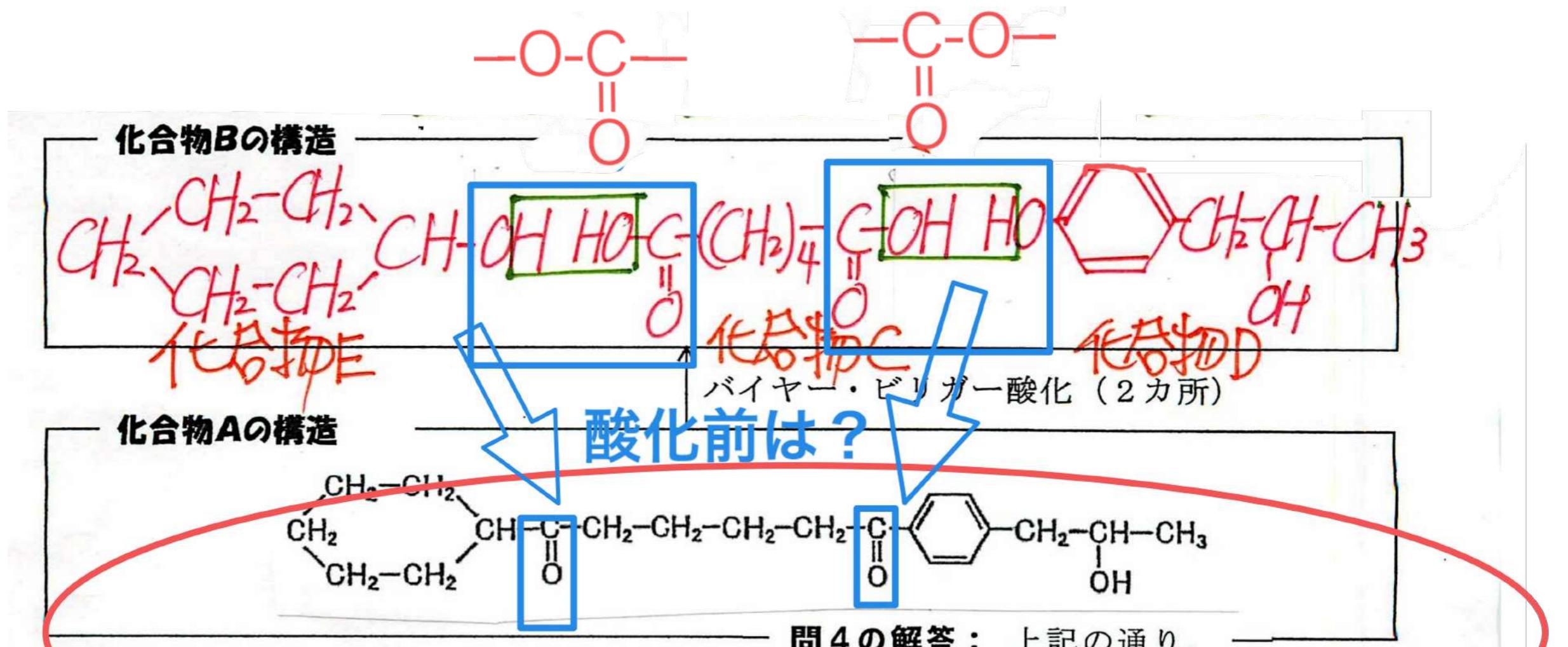
⑥ 構造の推論

⑦ 化合物Eの誘導体の流れの整理(情報の整理)

⑧ 同上により詳細な検討と検証(化合物Eの決定)

⑨ 化合物Dの決定、化合物B、化合物Aの決定

以上情報と問4の解釈(ヨードホルム反応陽性)



~~問1の解答；上記の通り。~~

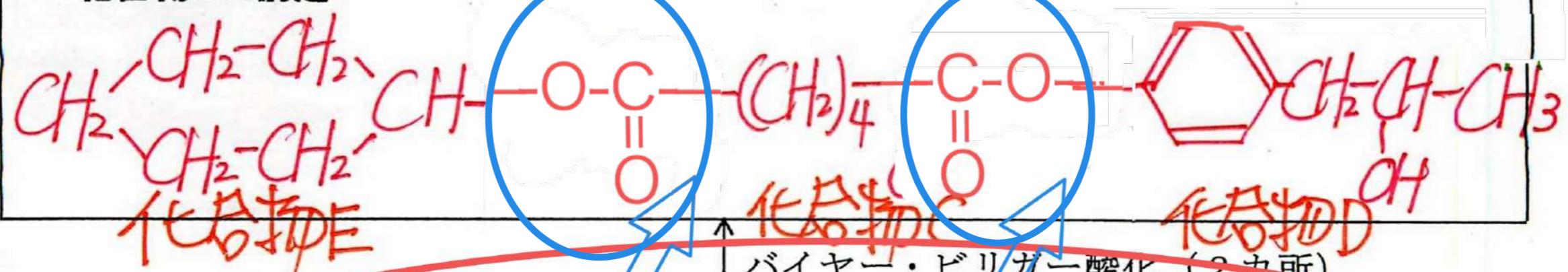
~~問2の解答；4つ~~

~~問3の解答；上記の通り。~~

~~問4の解答；上記の通り。~~

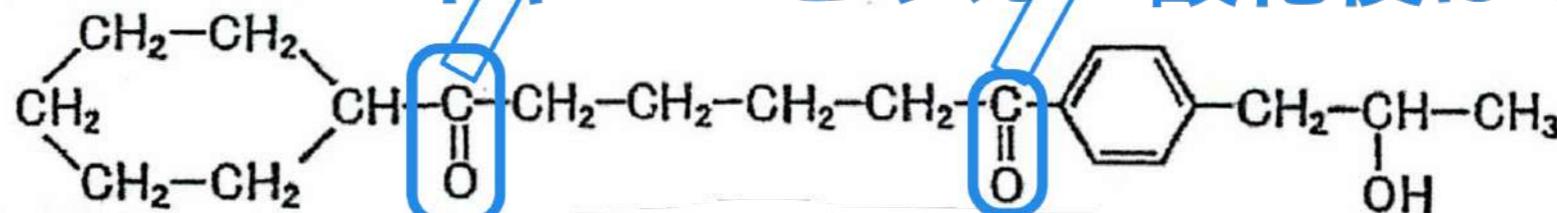
以上情報と問4の解釈(ヨードホルム反応陽性)

化合物Bの構造

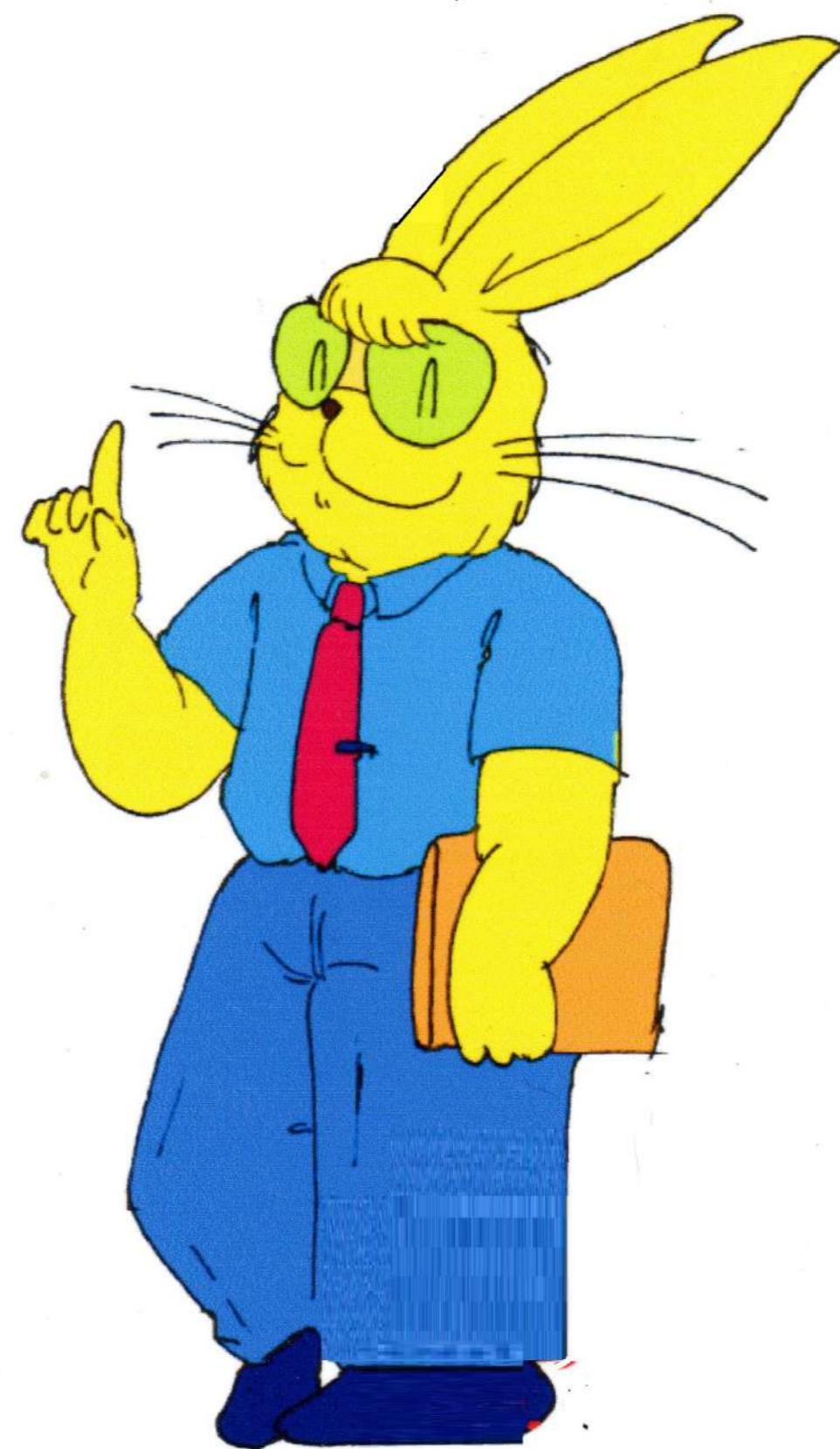


化合物Aの構造

バイヤー・ビリガーニ酸化後は？



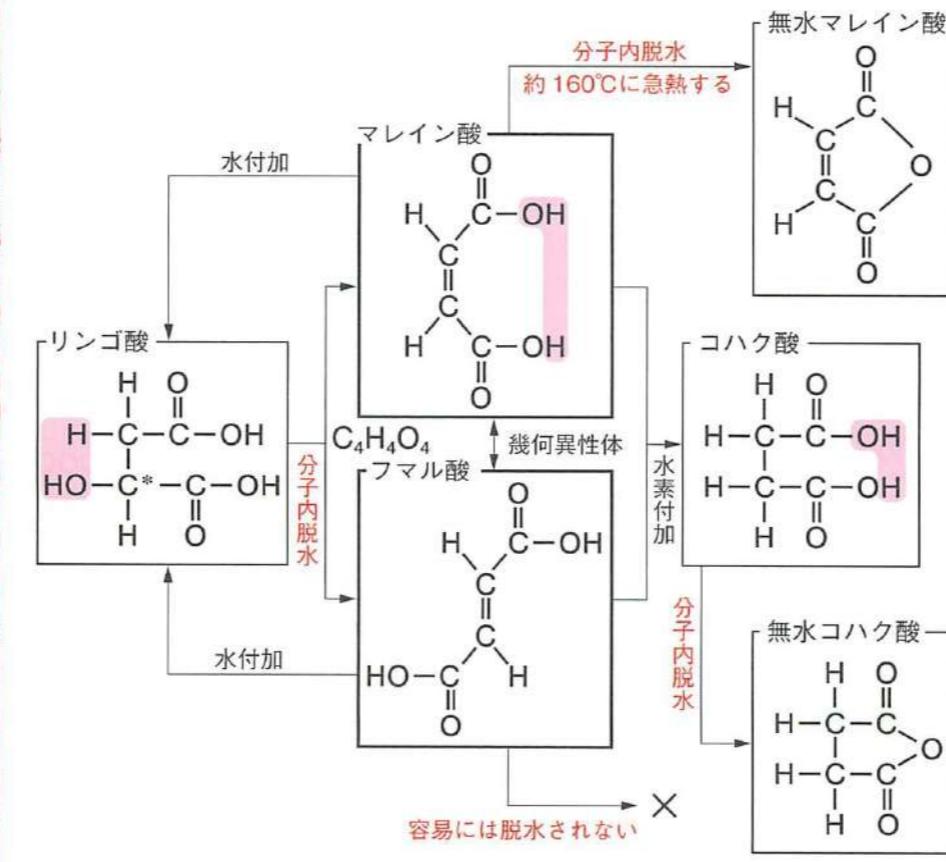
問4の解答： 上記の通り。



### マレイン酸、フマル酸の性質

マレイン酸は極性分子です。よって、水によく溶けます。一方で、フマル酸は分子全体として無極性です。よって、水にあまり溶けません。また、マレイン酸もフマル酸も、カルボン酸ですから、それぞれの分子間で水素結合を形成します。ただし、マレイン酸の場合、分子内でも水素結合を形成し、その分だけ、分子間の水素結合の数は減少します。よって、分子間に働く力はフマル酸の方が強く、これも一因となって、フマル酸の方がマレイン酸よりも高い融点を示します。これらの性質の違いでも、両者を判別できます。

#### マレイン酸とフマル酸の周辺をまとめると？



	マレイン酸（無色の結晶）	フマル酸（無色の結晶）
水素結合	分子内でも水素結合を形成する。	分子間のみで水素結合を形成する。
融点	133°C	300°C(封管中:通常は200°Cで昇華)

$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$  は頻出の分子式！