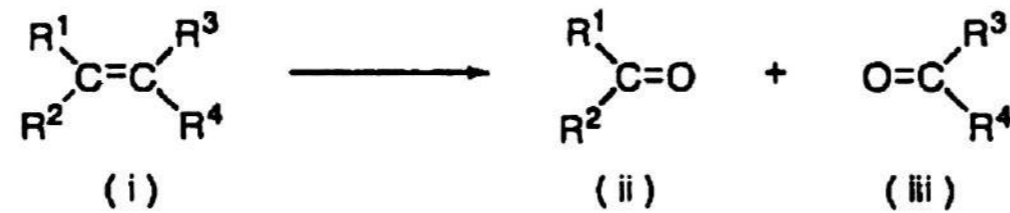


1. 炭水化物の二重結合の位置を調べる方法の1つにオゾン分解法がある。下図は(i)で表される炭化水素 (R^1 , R^2 , R^3 , R^4 はアルキル基あるいは水素原子を表す) をオゾン分解法で分解すると, (ii)および(iii)で表されるケトンあるいはアルデヒドを生じることを示している。

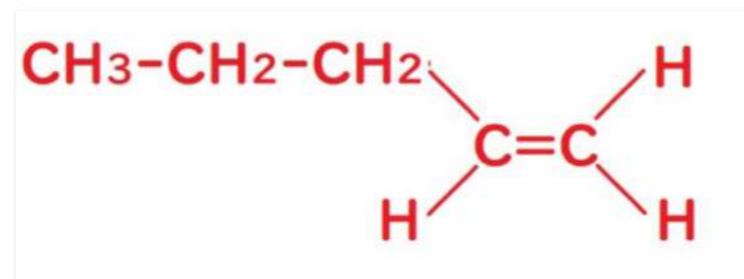


分子式 C_5H_{10} で表される 4 種の炭化水素 A, B, C および D がある。炭化水素 A~D のそれぞれをオゾン分解法で分解したところ, (1)~(3)で示すように, 化合物 E~I が得られた。

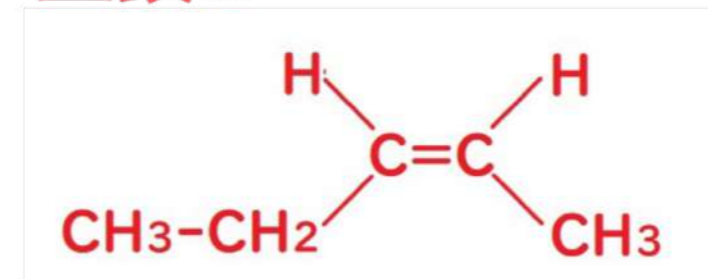
- (1) 炭化水素 A からは化合物 E と化合物 F が生じた。化合物 F は, 2-プロパノールを適当な酸化剤で酸化しても得ることができる。
- (2) 炭化水素 B からは化合物 G と分子式 C_4H_8O で表される化合物 H が得られた。化合物 G と化合物 H にアンモニア性硝酸銀水溶液を加えて加熱すると, 化合物 G では銀鏡が生成するが, 化合物 H では生成しない。
- (3) 炭化水素 C と炭化水素 D からは, いずれの場合も化合物 E と化合物 I を生じた。
以下の問に答えよ。

C₅H₁₀って？

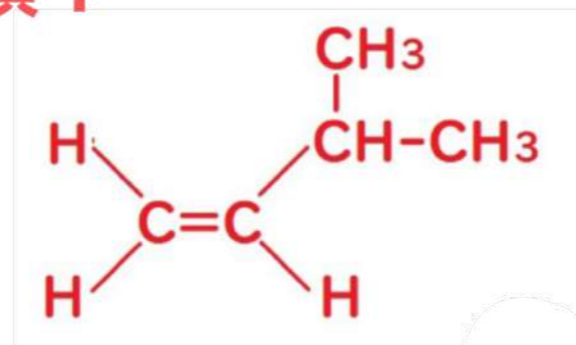
主鎖5



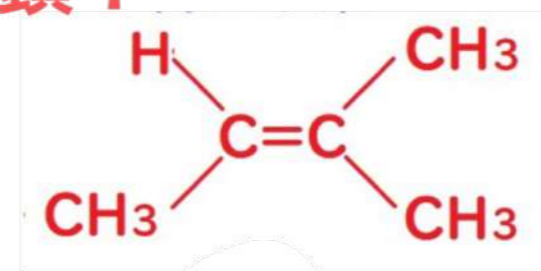
主鎖5



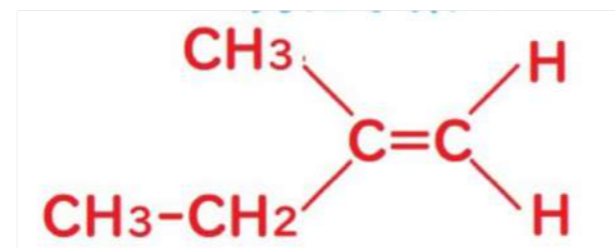
主鎖4



主鎖4

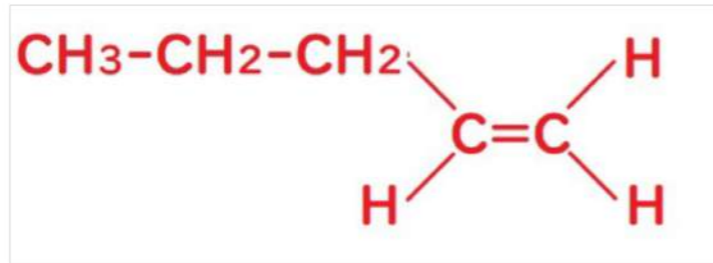


主鎖4

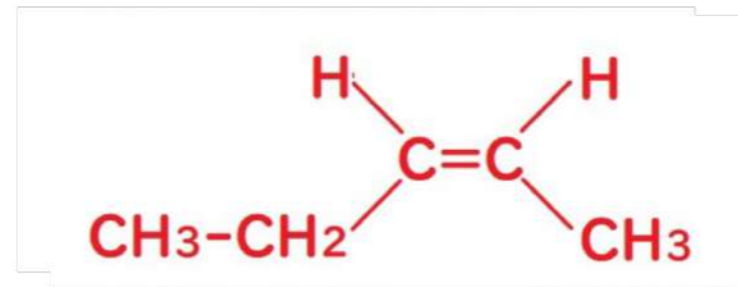


C₅H₁₀って？

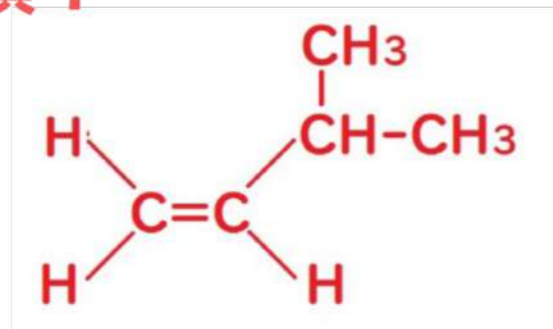
主鎖5



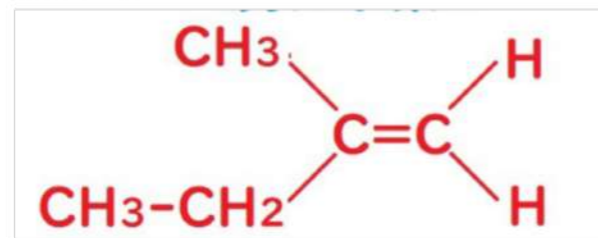
主鎖5



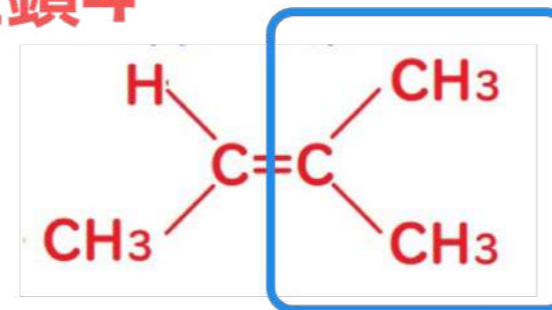
主鎖4



主鎖4



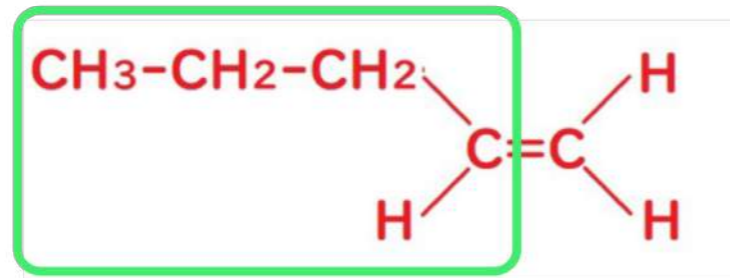
主鎖4



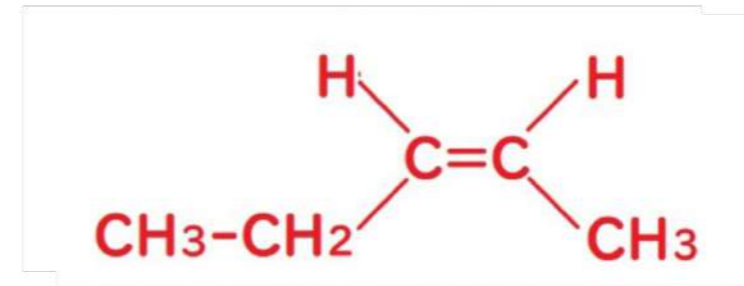
アセトンが生成するので
(1)に関係する。

C₅H₁₀って？

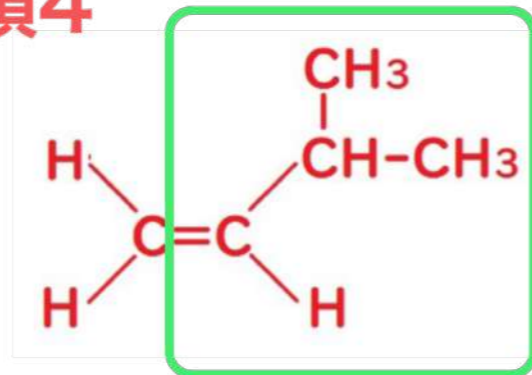
主鎖5



主鎖5

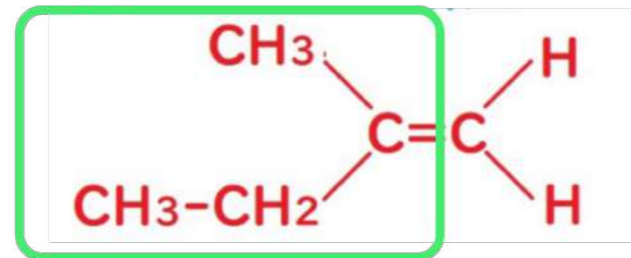


主鎖4

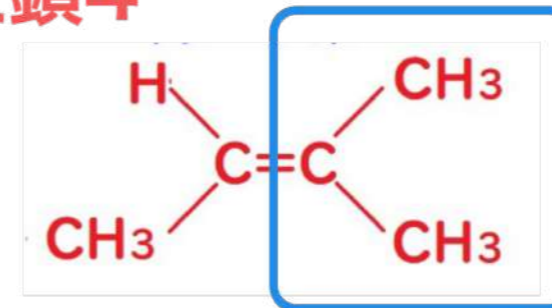


C₄H₈Oが生成するので
(2)に関する。

主鎖4



主鎖4

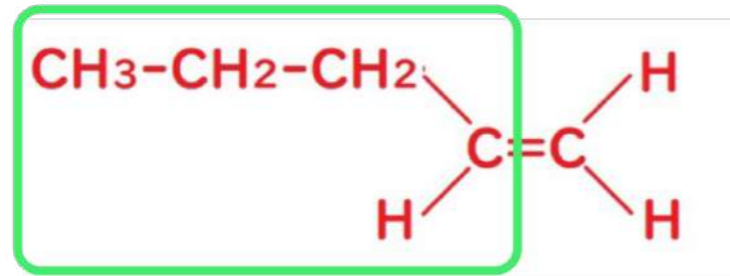


アセトンが生成するので
(1)に関する。

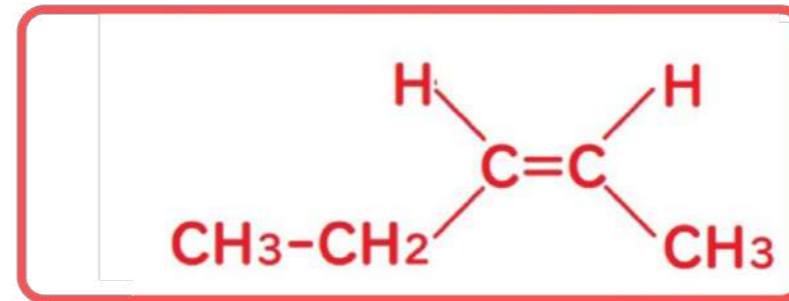
C₅H₁₀って？

残りは(3)
に関係する。

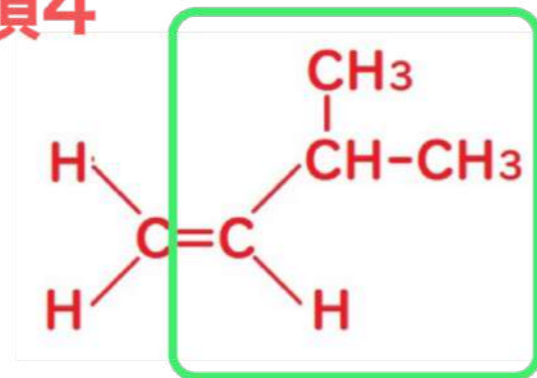
主鎖5



主鎖5

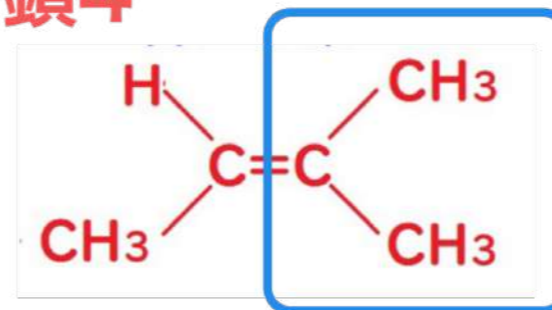


主鎖4

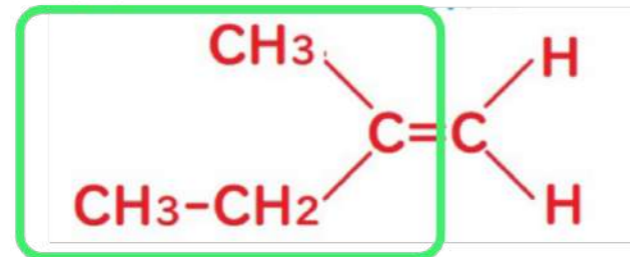


C₄H₈Oが生成するので
(2)に関係する。

主鎖4



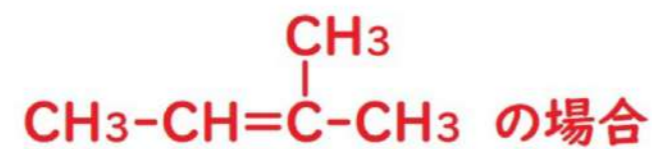
主鎖4



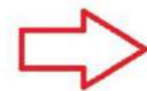
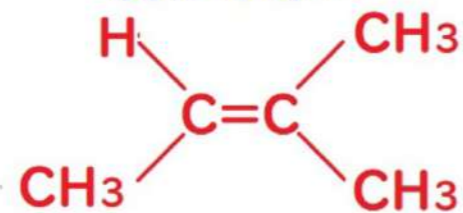
アセトンが生成するので
(1)に関係する。

(1) 炭化水素 A からは化合物 E と化合物 F が生じた。化合物 F は、2-プロパノールを適切な酸化剤で酸化しても得ることができる。

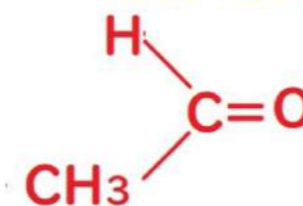
文章(1)の検討



炭化水素 A



化合物 E



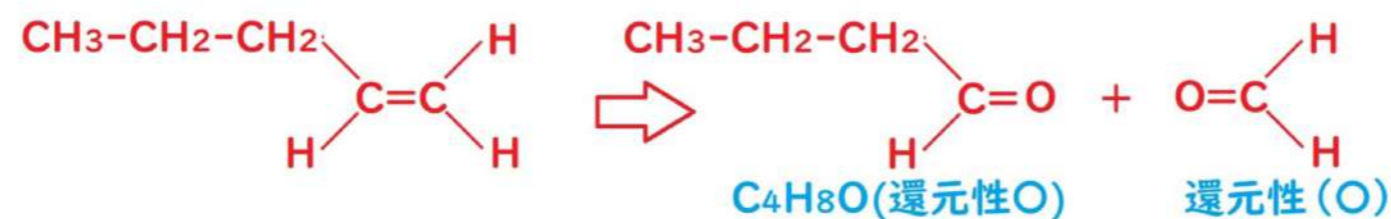
化合物 F



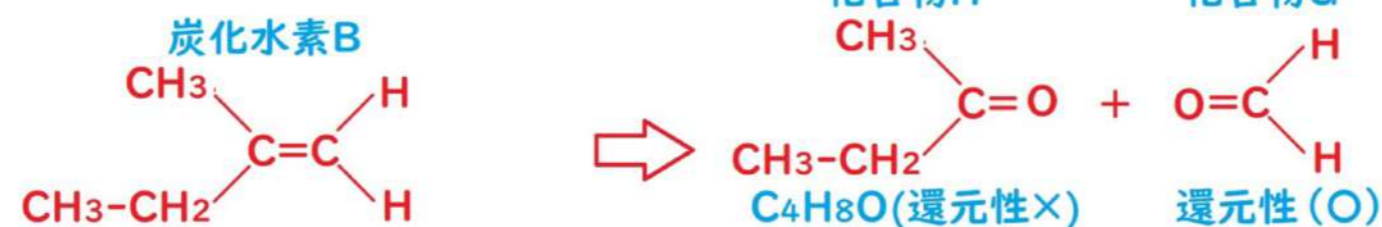
(2) 炭化水素 B からは化合物 G と分子式 C_4H_8O で表される化合物 H が得られた。化合物 G と化合物 H にアンモニア性硝酸銀水溶液を加えて加熱すると、化合物 G では銀鏡が生成するが、化合物 H では生成しない。

文章(2)の検討

$CH_3-CH_2-CH_2-CH=CH_2$ の場合



$CH_3-CH_2-C(CH_3)=CH_2$ の場合



$CH_2=CH-CH(CH_3)-CH_3$ の場合

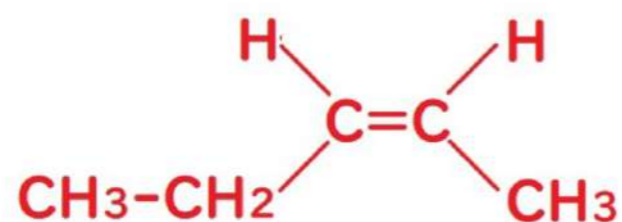


(3) 炭化水素 C と炭化水素 D からは、いずれの場合も化合物 E と化合物 I を生じた。
以下の問に答えよ。

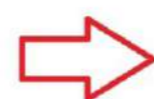
文章(3)の検討

$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH=CH-CH}_3$ の場合

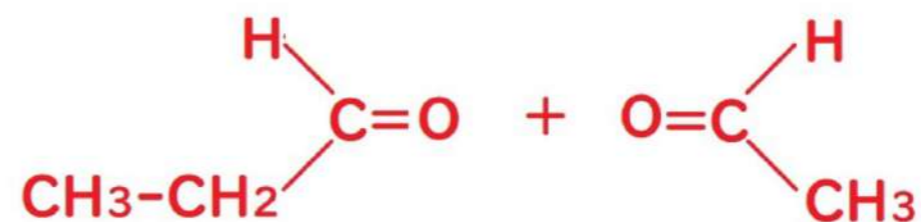
炭化水素 C, D (幾何異性体)



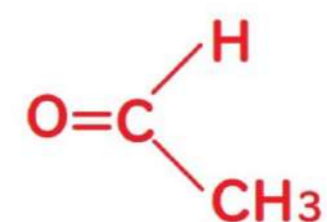
シストランス異性体がある。



化合物 I



化合物 E

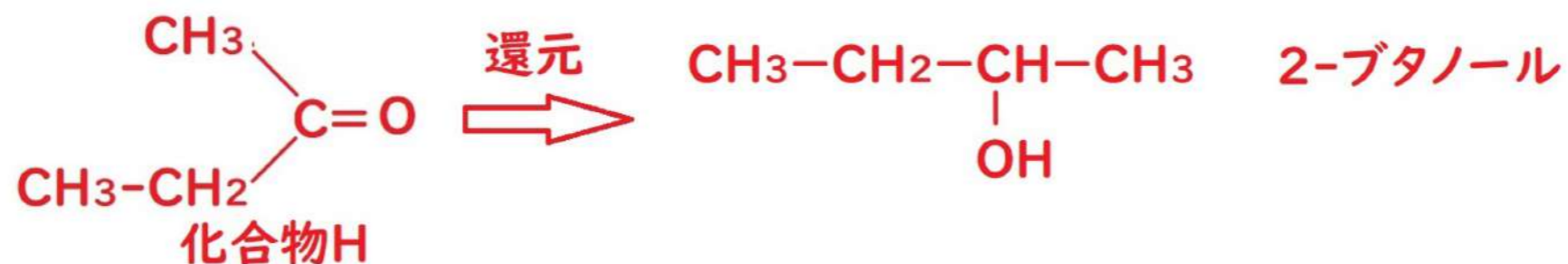


どちらの幾何異性体からも同じものが生成する。

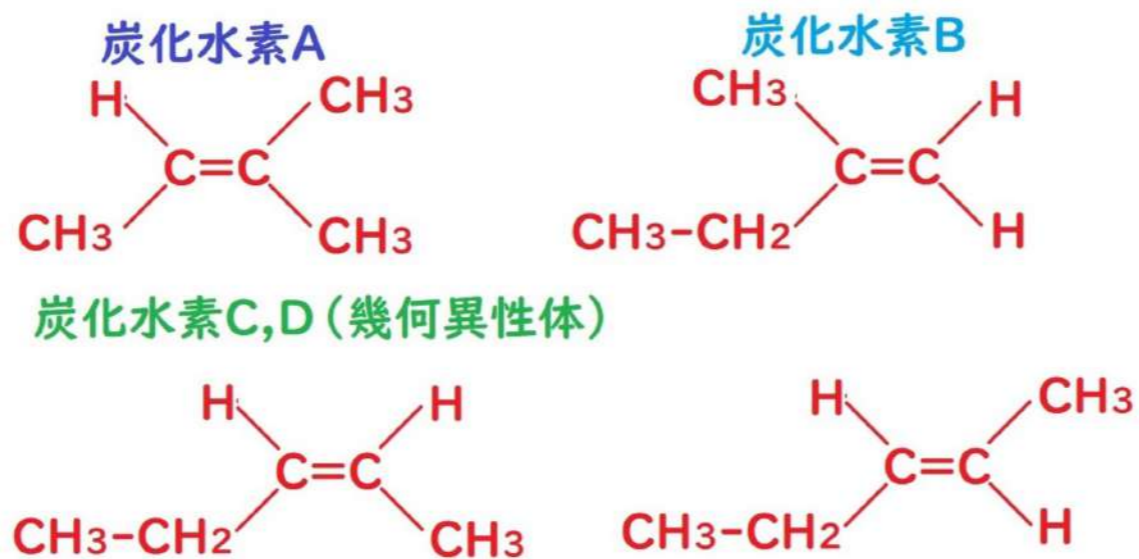
問1 炭化水素 A~D のそれぞれを四塩化炭素に溶かし，臭素の四塩化炭素溶液を滴下するといずれの場合も臭素の色が消失する。炭化水素(i)の構造式を用いて，この化学変化を反応式で示せ。



問2 化合物 H をニッケル，白金などの触媒を用いて水素で還元したとき得られる化合物の，名称と構造式を書け。

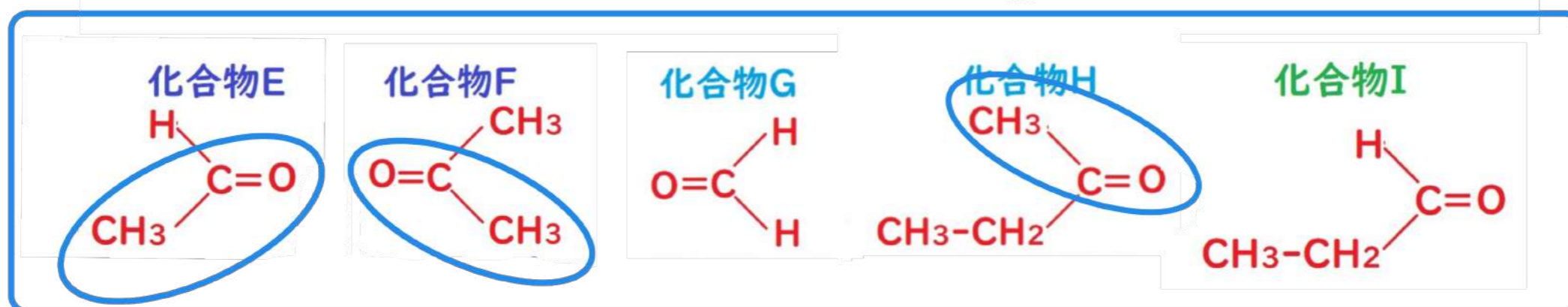


問3 炭化水素 A~D の構造式を炭化水素(i) にならって書け。



問4 炭化水素 A~D, および化合物 E~I の中からヨードホルム反応に陽性を示す化合物をすべて選び, 記号で答えよ。

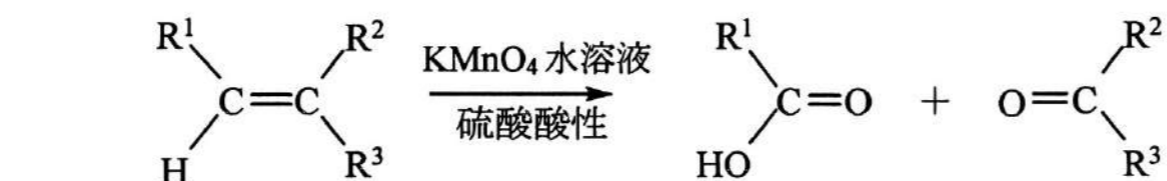
メチルケトン構造; 化合物E、化合物F、化合物H



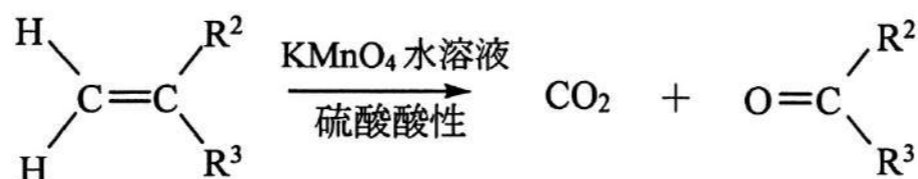
2. 東京女子医科大学

化合物 A~D はいずれも分子式 C_6H_{12} で表されるアルケンで、化合物 A, B, D にはそれぞれシス-トランス異性体（幾何異性体）が存在する。①②の説明を読み、以下の問いに答えよ。ただし、構造式は略式構造式でよい。

- ① 一般に、アルケンを硫酸酸性の $KMnO_4$ 水溶液中で加熱すると、二重結合が開裂してケトンまたはカルボン酸あるいは二酸化炭素が生ずる（下図を参照。 $R^1 \sim R^3$ はアルキル基を表す）。



$R^1 = H$ の時

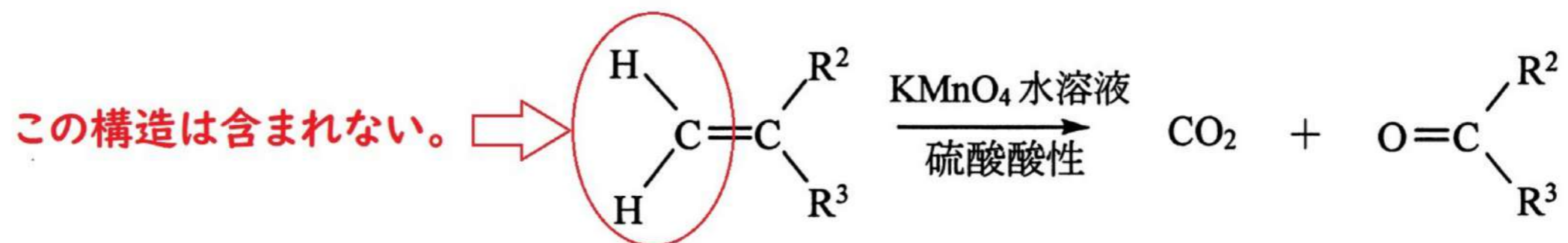


$R^1 \sim R^3$ はアルキル基を表す

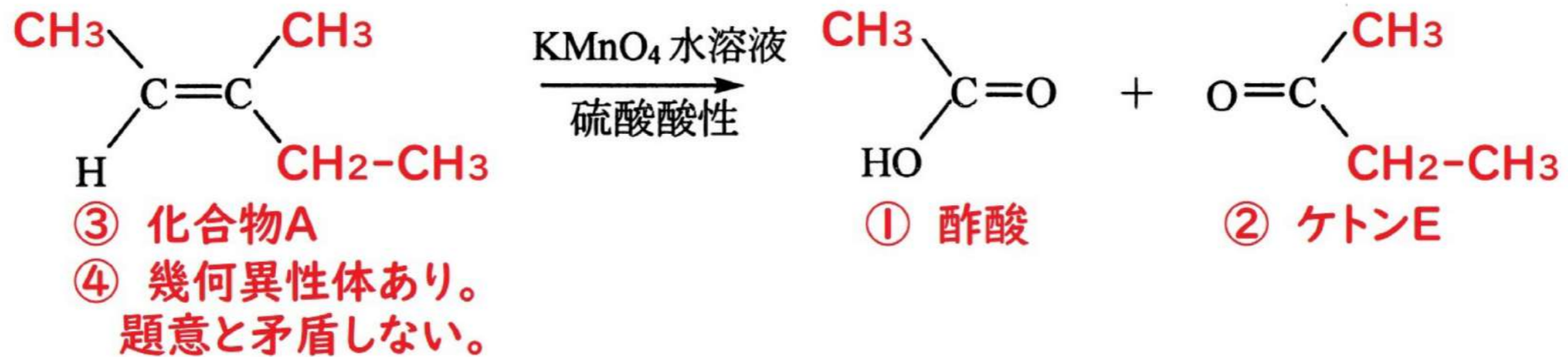
化合物 A, B, C, D それぞれをこの方法で処理したところ、いずれからも二酸化炭素は得られず、得られた生成物は合計で 5 種類であった。このうち、化合物 A からは酢酸とケトン E が生成した。化合物 B からは化合物 F のみを得られた。また、化合物 C からは、化合物 B から得られた化合物 F のほかにケトン G が生成した。

- ② 化合物 A, B, C, D それぞれに白金やニッケルの触媒を用いて水素を作用させたところ、A からは化合物 H が、B からは化合物 I が、C と D からは化合物 J が生成した。

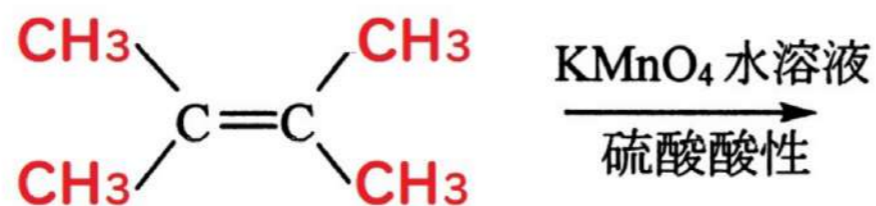
化合物 A, B, C, D それぞれをこの方法で処理したところ, いずれからも二酸化炭素は得られず,



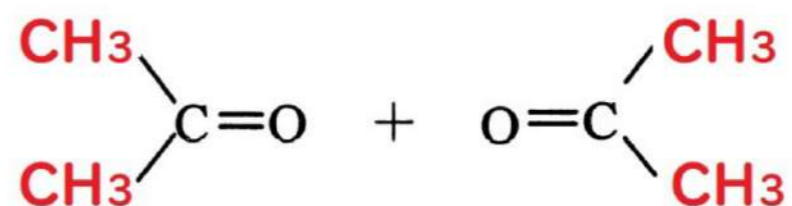
化合物 A から酢酸とケトン E が生成した。



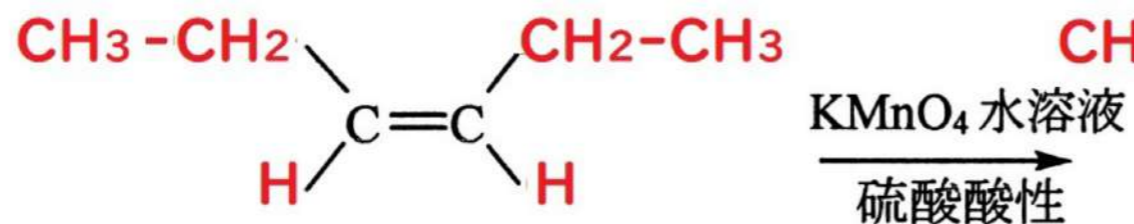
化合物 B からは化合物 F のみが得られた。



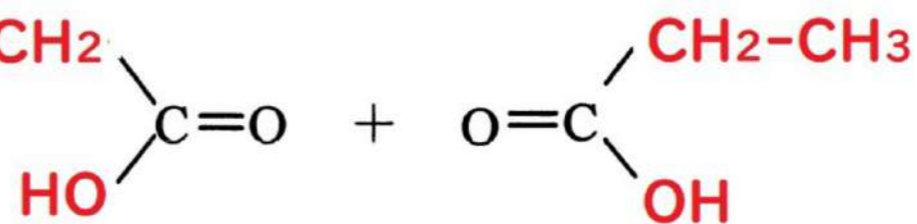
- ① 化合物 B の可能性 I
- ③ 幾何異性体なし。



- ② 化合物 F の可能性 I

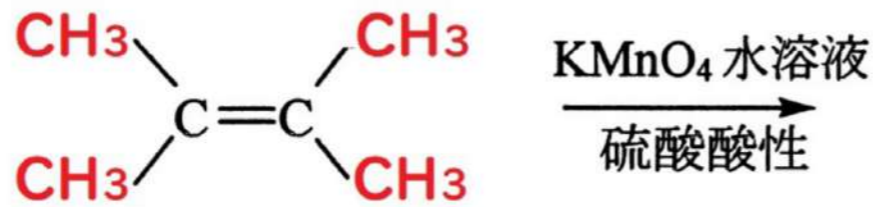


- ① 化合物 B の可能性 II
- ④ 幾何異性体あり。



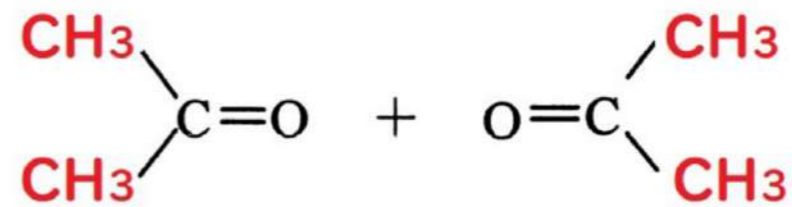
- ② 化合物 F の可能性 II

化合物 A, B, D にはそれぞれシス-トランス異性体（幾何異性体）が存在する。

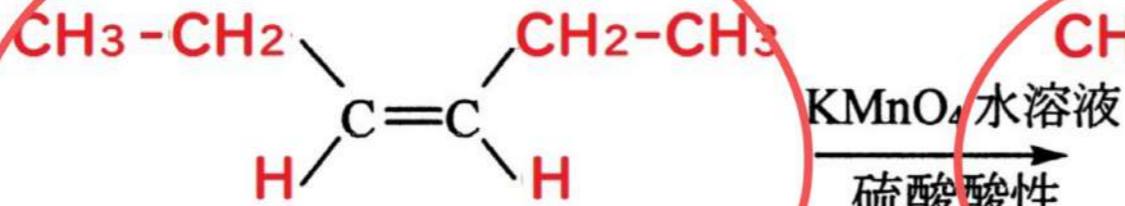


① 化合物Bの可能性I

③ 幾何異性体なし。

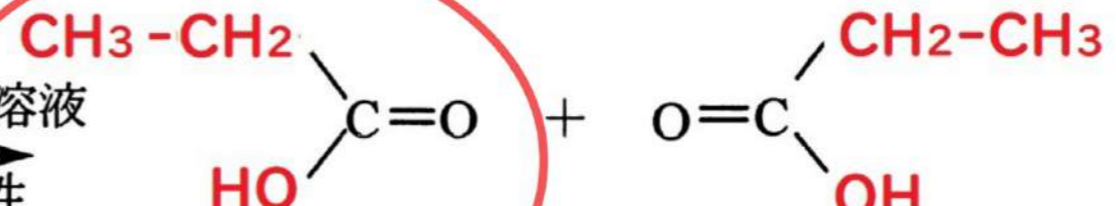


② 化合物Fの可能性I



① 化合物Bの可能性II

④ 幾何異性体あり。



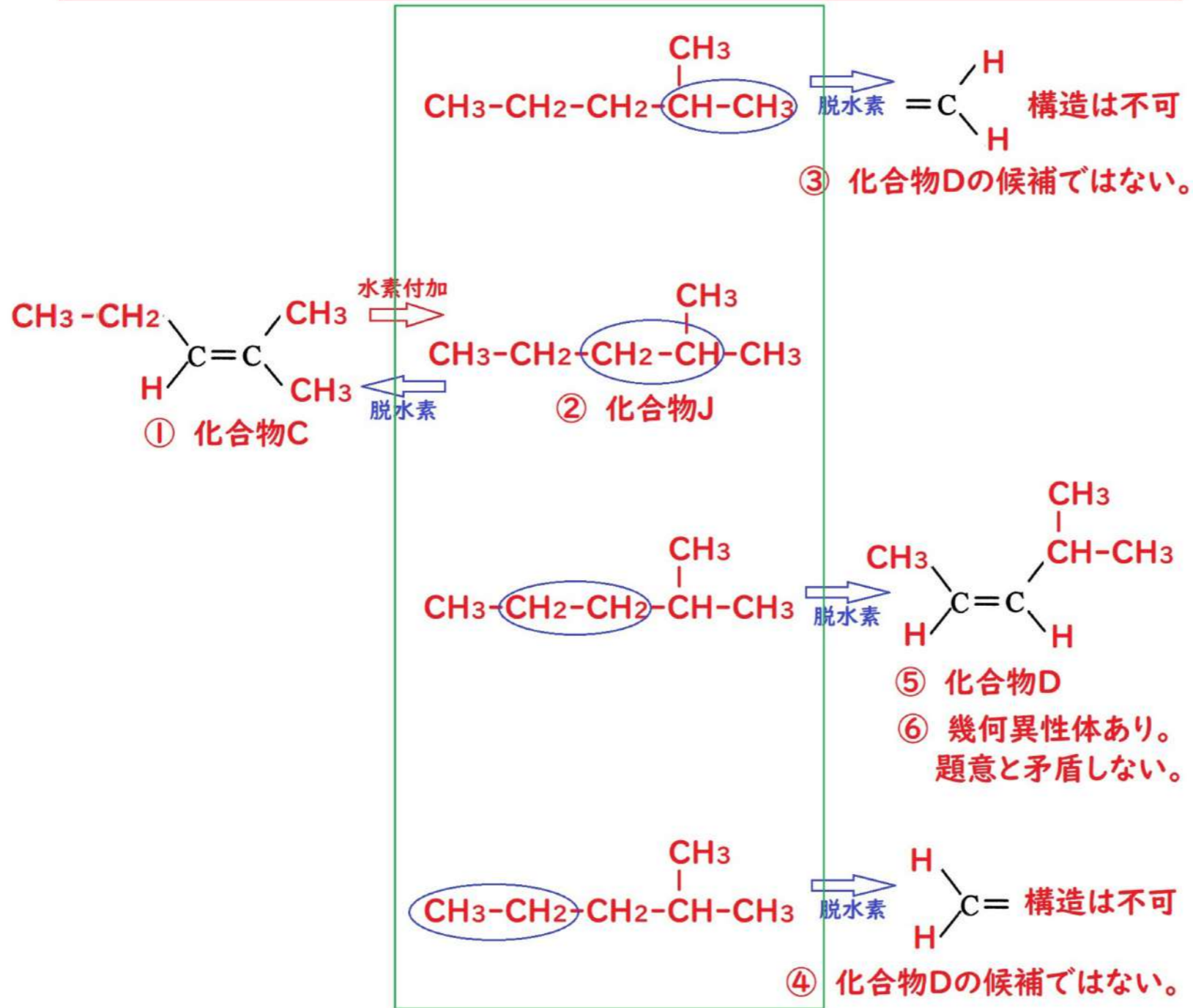
② 化合物Fの可能性II

化合物B

化合物F

⑤ 化合物Bには幾何異性体があるので決定！

化合物 A, B, C, D それぞれに白金やニッケルの触媒を用いて水素を作用させたところ、～途中省略～ C と D から化合物 J が生成した。



化合物 A, B, C, D それぞれに白金やニッケルの触媒を用いて水素を作用させたところ, A からは化合物 H が, B からは化合物 I が,

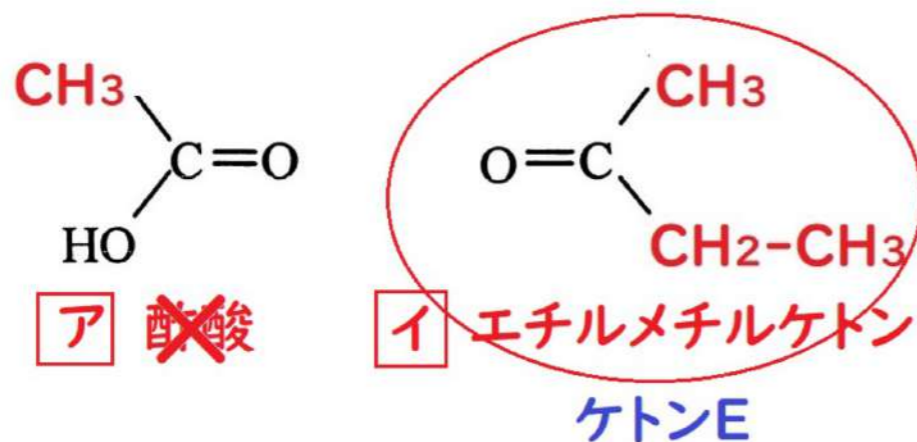


化合物 A, B, C, D それぞれをこの方法で処理したところ, ~途中省略~ 得られた生成物は合計で 5 種類であった。

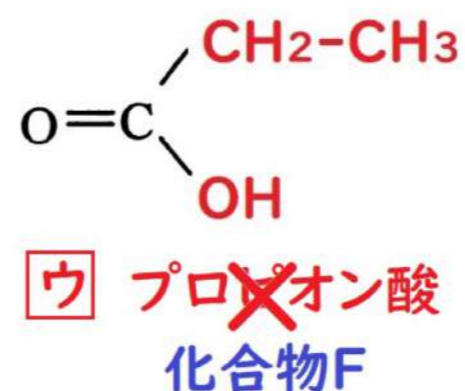
酢酸、ケトンE、化合物F(カルボン酸)、ケトンG、
化合物Dから生成する酢酸以外のカルボン酸。

問1 上記の①で得られた5種類の化合物のうちで、ヨードホルム反応陽性のものがあるならば、その構造式をすべて書け。もし、ない場合には、「なし」と書け。

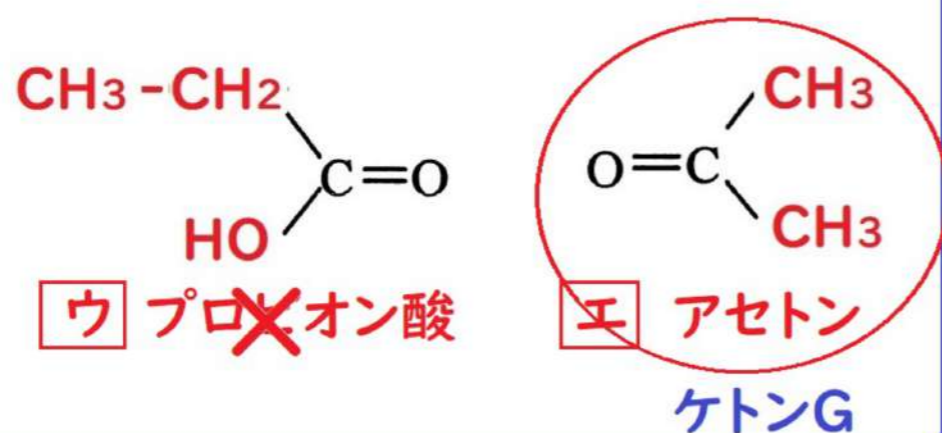
化合物Aからの生成物



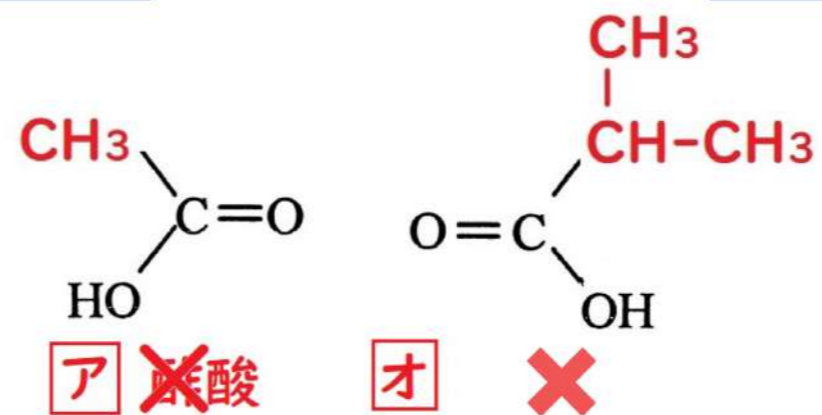
化合物Cからの生成物



化合物Bからの生成物



化合物Dからの生成物



問 2 上記の①で得られた 5 種類の化合物のうち、カルボン酸は何種類か。

3種類

問 3 化合物 I の名称を書け。

問 4 化合物 H の構造式を書け。

化合物 I; ヘキサン

化合物 H; $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\text{-CH}_2\text{-CH}_3$

問 5 上記①の方法で、化合物 D を処理したとき生成する有機化合物の構造式をすべて書け。

