



高3 化学総合 S

夏期講習会

～有機化学～

氏名

私立中高一貫校対象英語数学個別指導 スタディ・コラボ

学習内容

◆重要事項◆	4
【有機化合物の分類】	4
◆第1回 有機化合物①◆	16
<予習用問題>	16
<演習問題>	21
◆第2回 有機化合物②◆	24
<予習用問題>	24
<演習問題>	28
◆第3回 有機化合物③◆	31
<予習用問題>	31
<演習問題>	35
◆第4回 有機化合物④◆	38
<予習用問題>	38
<演習問題>	43
◆第5回 有機化合物⑤◆	45
<演習問題>	49
◆第6回 まとめ演習◆	54
<予習問題>	54
<演習問題>	56

¶1 学習方法について

最難関大学を目指す生徒にとっての、理科の学習は、できる限り実践に近い形で、できる限り多くの問題に触れることです。化学においては、必要事項の暗記と復習が鍵を握ります。“なぜそうなるのか。”ということ意識しながら、日々復習に励んでください。

コラボのテキストは、基礎レベルからハイレベルな内容まで盛り込んでいます。「学力は復習（回数）に宿る」を肝に銘じて、学習した全てが血肉となるまで、徹底した復習をしてください。

¶2 授業欠席のフォローに関して

平常授業を欠席する場合は、担当講師または事務局まで、事前に連絡をしてください。

連絡の上欠席した場合は、後日 VTR 視聴が可能です。マイパにて動画 URL をお送りしますので、次回の授業までに視聴しておいてください。また、小テストも自分でを行い、結果を報告してください。



重要 テキストの使用方法”予習”と”復習”

本テキストは、難解な入試問題への対応力を養成するため、難問レベルの入試問題で構成されています。以下に、予習と復習のポイントを挙げておきます。テキストを効果的に使用するために、熟読しておいてください。

予習用問題：授業前に予習が必要です。1 題 25～40 分を目安にノートに解答しましょう。

問題に取り組むにあたっては、以下の点に注意してください。

- ①予習の前にテキストや問題集で基本事項の復習をしておくこと
- ②解答の際ノートに図を書き直すこと
- ③該当単元の公式は答えられるようにしておくこと

演習問題：予習用問題の解説後、授業時間内で演習します。

復習：間違えた問題だけでなく、解答根拠が曖昧だった問題をすべて再確認してください。確認の回数を増やすことで論理的思考の強化をしましょう。

第1段階 *授業後3日以内

基本事項の復習と、間違えた問題・解答根拠が曖昧だった問題の書き直し

第2段階 *授業後1週間以内

間違えた問題・解答根拠が曖昧だった問題の書き直し

第3段階 *授業後1カ月以内

間違えた問題・解答根拠が曖昧だった問題の書き直し

第4段階 *直前期

■使用してよい原子量など■

原子量：H=1.0，He=4.0，Li=7.0，C=12，N=14，O=16，F=19，Ne=20，Na=23，Mg=24，

Al=27，S=32，Cl=35.5，K=39，Ca=40，Mn=55，Fe=56，Cu=63.5，Zn=65.4，Br=80，

Ag=108，I=127，Ba=137，Pb=207，

アボガドロ定数 $6.0 \times 10^{23} / \text{mol}$ ，水のイオン積 $1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/l})^2$ ，ファラデー定数 $9.65 \times 10^4 \text{C/mol}$

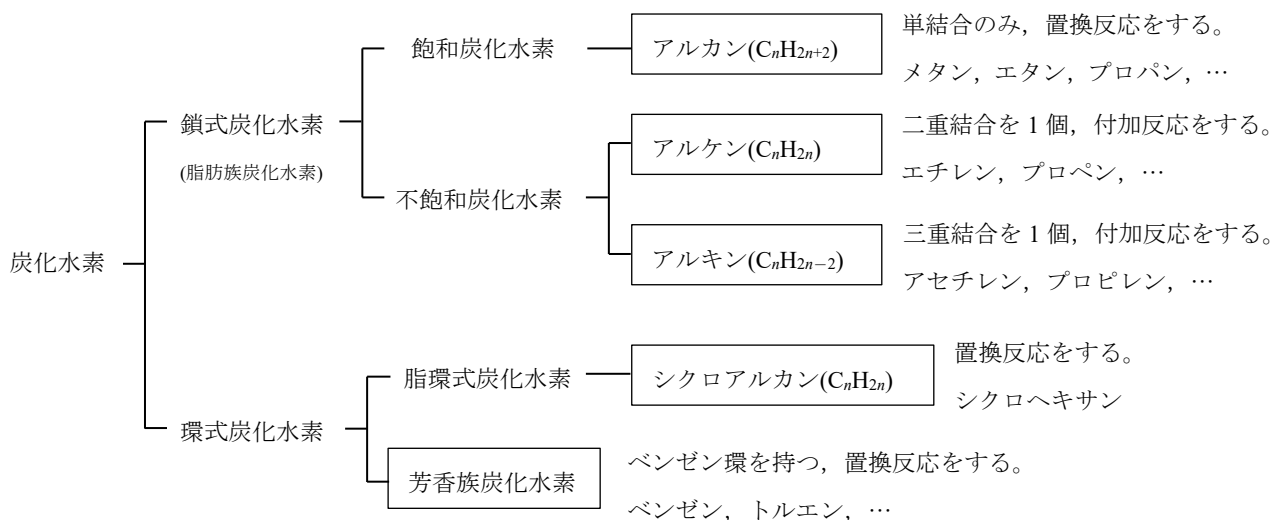
気体定数 $8.3 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol}) = 8.2 \times 10^{-2} \text{atm} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol})$

◆重要事項◆

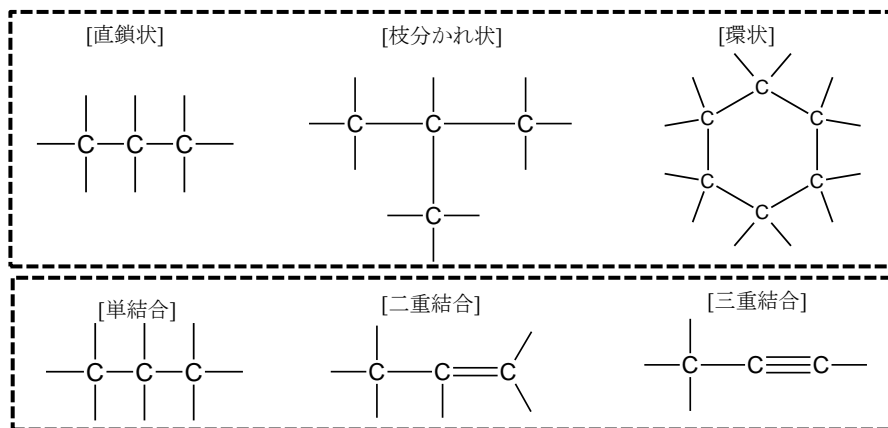
【有機化合物の分類】

■有機化合物の分類と官能基■

○炭化水素



○炭素原子のつながり方



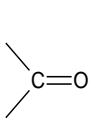
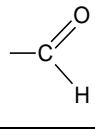
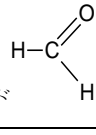
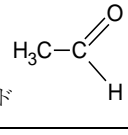
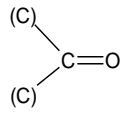
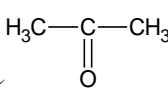
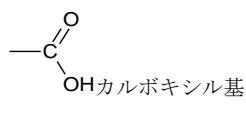
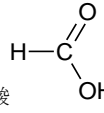
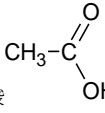
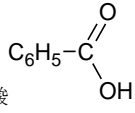
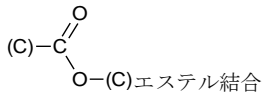
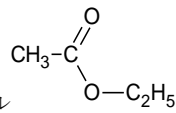
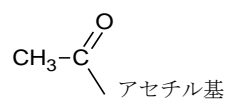
○炭化水素基

炭化水素の分子から何個かの水素原子を除いてできる原子団を炭化水素基という。
代表的な炭化水素を右に示す。

化学式	名称
$C_nH_{2n+1}-$	アルキル基
$\left\{ \begin{array}{l} CH_3- \\ CH_3CH_2- \\ CH_3CH_2CH_2- \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{メチル基} \\ \text{エチル基} \\ \text{プロピル基} \end{array} \right.$
$CH_2=CH-$	ビニル基
C_6H_5-	フェニル基

○官能基

有機化合物の性質を決定づける原子団を官能基という。代表的な官能基を以下に示す。

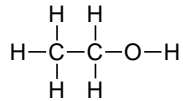
官能基	一般名	有機化合物の例
-OH ヒドロキシ(ル)基	アルコール, フェノール類	メタノール CH_3OH , エタノール $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, フェノール $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$
 カルボニル基	 アルデヒド基	 ホルムアルデヒド,  アセトアルデヒド
	 ケトン基	 アセトン
 カルボキシル基	カルボン酸	 ギ酸,  酢酸,  安息香酸
-NO ₂ ニトロ基	ニトロ化合物	ニトロベンゼン $\text{C}_6\text{H}_5-\text{NO}_2$
-NH ₂ アミノ基	アミン	アニリン $\text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}_2$
-SO ₃ Hスルホ基	スルホン酸	ベンゼンスルホン酸 $\text{C}_6\text{H}_5-\text{SO}_3\text{H}$
(C)-O-(C)エーテル結合	エーテル	ジメチルエーテル $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_3$, ジエチルエーテル $\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$
 エステル結合	エステル	 酢酸エチル
 アセチル基		

○有機化合物の表し方

分子式：原子の種類と数を表した式。

示性式：分子式の中から官能基を抜き出して明示した式。

構造式：分子中の個々の原子の結合の仕方を価標を使って表した式。

分子式	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$
示性式	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
構造式	
簡略構造式	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$

○有機化合物の立体構造の表し方（発展）

透視式（図1）：注目した原子を含む基準平面を紙面に

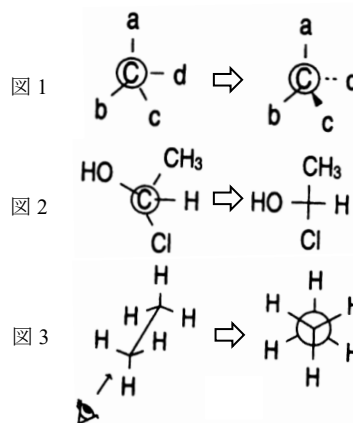
置き，紙面上の結合を実線—，紙面前方への結合を楔▼，紙面後方への結合を点線…で表す。

フィッシャーの投影式（図2）：紙面手前側に向く結合を

水平な線であ，紙面背後に向く結合を垂直な線で表し，その中心原子を省略したもの。

ニューマンの投影式（図3）：C—C結合軸を紙面に

垂直に立て，真上から紙面に投影するもので，手前側の置換基を⊙で，奥側の置換基は△と表す。



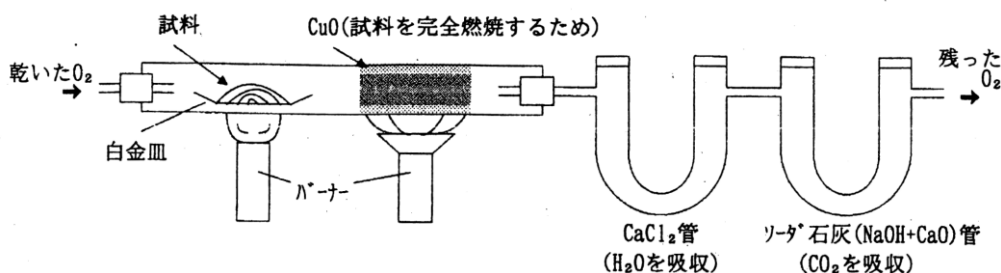
○有機化合物の分離・精製

抽出：有機化合物は一般に水に溶けにくいので，水溶性の無機化合物とは混じり合わない。

そこで，これらの混合物を分液漏斗に入れ，エーテルやベンゼンなどの有機溶媒を加えてよく振ったのち静置すると，液は2層に分かれる。上層だけをとり出し溶媒を除くと，目的の有機化合物が得られる。このように，特定の溶媒を加えて，固体や液体の混合物から目的の成分だけを溶解させて分離する方法。溶媒には，沸点の低いエーテルなどがよく用いられる。

○元素分析①～C，H～

質量を正確に測った試料を図の燃焼管に入れ，乾燥した酸素または空気を一定速度で通しながら，酸化銅(II)によって試料を完全に燃焼させる。燃焼で発生した気体は，まず，塩化カルシウム管に通してH₂Oを吸収させ，次いで，ソーダ石灰管に通してCO₂を吸収させる。それぞれの吸収管の増加分から，生成したH₂O，CO₂の質量を求め，炭素と水素の質量を計算する。



○組成式の決定

(i)化合物を燃焼させる場合

C, H, O, N からなる有機化合物 m [g] を上記の方法で分析する。

$$C \text{ の質量} : m_C = m_{\text{CO}_2} \times \frac{12}{44} \qquad H \text{ の質量} : m_H = m_{\text{H}_2\text{O}} \times \frac{2}{18}$$

$$N \text{ の質量} : m_N = 28 \times n_{\text{N}_2} \text{ または } m_N = 14 \times n_N = 14 \times n_{\text{NH}_3}$$

$$O \text{ の質量} : m_O = m - m_C - m_H - m_N$$

$$C : H : O : N = \frac{m_C}{12} : \frac{m_H}{1} : \frac{m_O}{16} : \frac{m_N}{14} = a : b : c : d$$

($a : b : c : d$ は一般に 10 以下の最も簡単な整数比になる。)

よって、この化合物の組成式は $\mathbf{C_aH_bO_cN_d}$

(ii)化合物中の成分元素の質量百分率がすでにわかっている場合

C 原子が $p\%$, H 原子が $q\%$, O 原子が $r\%$, N 原子が $s\%$ のとき、質量の割合を原子量で割ると、原子量の比になる。 a, b, c, d は C, H, O, N の原子量の比である。

$$C : H : O : N = \frac{p}{12} : \frac{q}{1} : \frac{r}{16} : \frac{s}{14} = a : b : c : d$$

($a : b : c : d$ は一般に 10 以下の最も簡単な整数比になる。)

よって、この化合物の組成式は $\mathbf{C_aH_bO_cN_d}$

○分子式の決定

気体の状態方程式や、希薄溶液の性質、中和滴定、化学反応の関係式などにより分子量 M を求める。

組成式を整数倍すると分子式が求まるので、(組成式の式量) $\times n =$ 分子量 M より n を求める。この化合物の分子式は $\mathbf{C_{na}H_{nb}O_{nc}N_{nd}}$ と書ける。

○示性式の決定

化合物の化学的性質より、化合物に存在する官能基が推定できる。代表例を示す。

(a)酸性を示す。⇒カルボキシル基やスルホ基がある。

フェノール類のヒドロキシ基は最も弱い酸性を示す。

(b)金属ナトリウムと反応して水素を発生する。⇒ヒドロキシ基または

カルボキシル基がある。

(c)臭素水の色を脱色する。(Br₂が付加する。)⇒炭素原子間に不飽和結合がある。

(d)還元性がある。(銀鏡反応、フェーリング反応をする。)⇒アルデヒド基がある。

(e)ヨードホルム反応を行う。(ヨードホルムの黄色沈殿が生じる。)

⇒アセチル基、または酸化するとアセチル基になる官能基がある。

○構造式の決定

有機化合物は炭素原子が共有結合して骨格をつくり、その炭素原子に官能基や水素原子が結合した構造になっている。炭素原子には不対電子が 4 個あるため、最大で 4 つの原子と共有結合することができる。(炭素原子どうしが二重結合、三重結合をすると、共有結合できる原子数は少なくなる。)

○不飽和度

- 二重結合が含まれる場合、二重結合 1 か所につき水素原子は 2 個少なくなる。
- 三重結合が含まれる場合、三重結合 1 か所につき水素原子は 4 個少なくなる。
- 環状構造をもつ場合、環状構造 1 か所につき水素原子は 2 個少なくなる。

不飽和度「二重結合の数 + 三重結合の数×2 + 環状構造の数」

$$= \frac{\text{鎖式飽和化合物中の水素原子の数} - \text{当該化合物中の水素原子の数}}{2}$$

※鎖式飽和化合物の分子式は $C_nH_{2n+2}NO_m$

○異性体

分子式は同じであるが、構造や性質が異なる化合物を互いに異性体という。有機化合物には異性体が多い。異性体は次のように分類される。

(1) 構造異性体：分子式が同じでも構造式が異なる化合物。

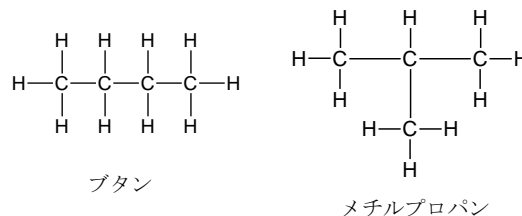
(i) 炭素骨格が異なる場合（炭素原子のつながる順序が異なる場合）

例えば、分子式が C_4H_{10} のとき、

ブタンとメチルプロパンの化合物がある。

また、アルケン(C_nH_{2n})とシクロアルカン(C_nH_{2n})

は常に構造異性体の関係である。



(ii) 官能基の位置が異なる場合

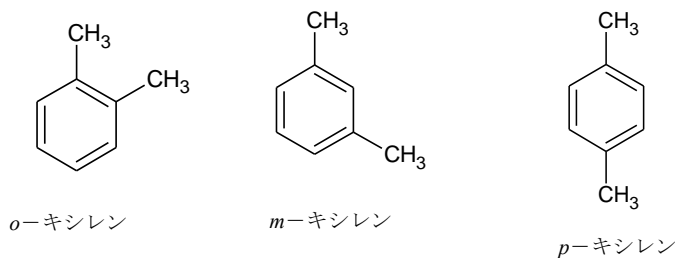
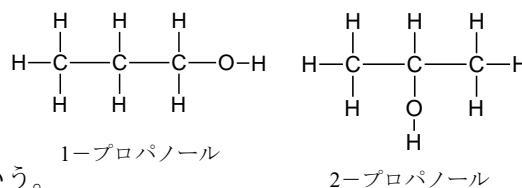
(a) 分子式が C_3H_8O のとき、1-プロパノール

と2-プロパノールの化合物がある。

(b) ベンゼン環に2つの置換基がついたものは

3種類の異性体があり、それぞれ

o- (オルト), *m*- (メタ), *p*- (パラ)異性体という。

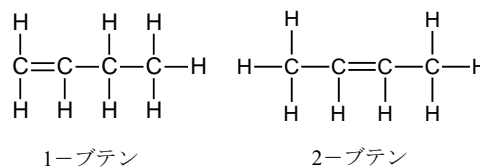


(c) 不飽和結合の位置が異なる。

分子式が C_4H_8 のとき、1-ブテンと

2-ブテンの化合物がある。2-ブテンに

はさらに幾何異性体もある。

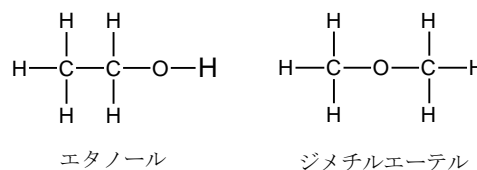


(iii) 官能基が異なる場合

アルコール($-OH$)とエーテル($-O-$)はいつも

異性体の関係になる。分子式が C_2H_6O のとき、

エタノールとジメチルエーテルの化合物がある。



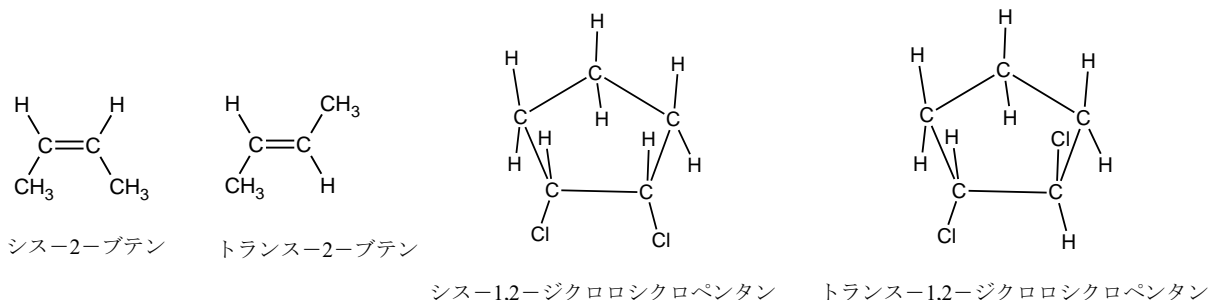
(2) 立体異性体：構造式は同じであるが、その立体構造が異なるため生じる化合物。

(i) 幾何異性体…二重結合や環状構造をもつ化合物で生じる。

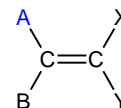
単結合はその結合軸の回りに回転できるが、二重結合のまわりの原子配置は平面的であり、二重結合は回転できない。また、化合物に環状構造が含まれるとき、環のつくる平面に対しては上下の空間が区別される。

シス形：置換基が二重結合や環に対して同じ側。

トランス形：置換基が二重結合や環に対して反対側。



※幾何異性体の存在条件…A と B が異なり、かつ X と Y が異なる原子（原子団）のとき、幾何異性体が存在する。



(ii) 光学異性体…基本的には互いに鏡像の関係にある（対掌体である）一对の立体異性体。

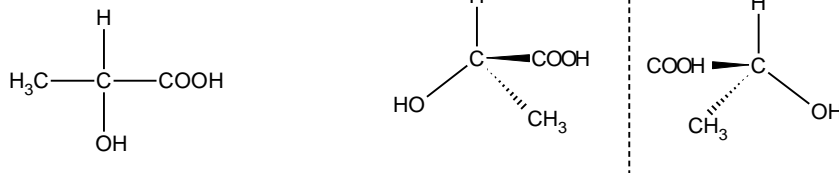
不斉炭素原子：化合物中の炭素原子が互いに異なる4つの原子（原子団）と結合しているとき、この炭素原子を不斉炭素原子という。

このとき、4つの原子（原子団）は不斉炭素原子を中心に正四面体の頂点の方向に結合しており、互いに鏡像の関係にある（対掌体である）一对の立体異性体が存在する。

なお、不斉炭素原子は、構造式などではC*で表されることがある。

一对の光学異性体を比較すると、融点や沸点、溶解度、結晶の密度などの物理的性質は等しいが、旋光性（偏光面を回転させる方向）が互いに反対である。

乳酸には右の光学異性体がある。



(iii) 光学異性体 (エナンチオマーとジアステレオマー) (発展)

分子中に偶数個の不斉炭素原子をもち、構造式中に対象面または対称点が存在する場合、光学異性体には鏡像異性体以外の異性体が存在する。

例えば、酒石酸 (図1) の場合、

(紙面手前側への結合は▼で、紙面の裏側への結合は…で示す。)

図2のように $2^2 = 4$ 種類の立体異性体が存在すると予想される。

しかし、図2の(A)と(B)、(C)と(D)は互いに鏡像体であるが、(A)と(B)は同一物である。

メソ体：分子内に対称面をもち、上半分と下半分とが互いに鏡像の関係となり、

分子内で施光性が打ち消されて、

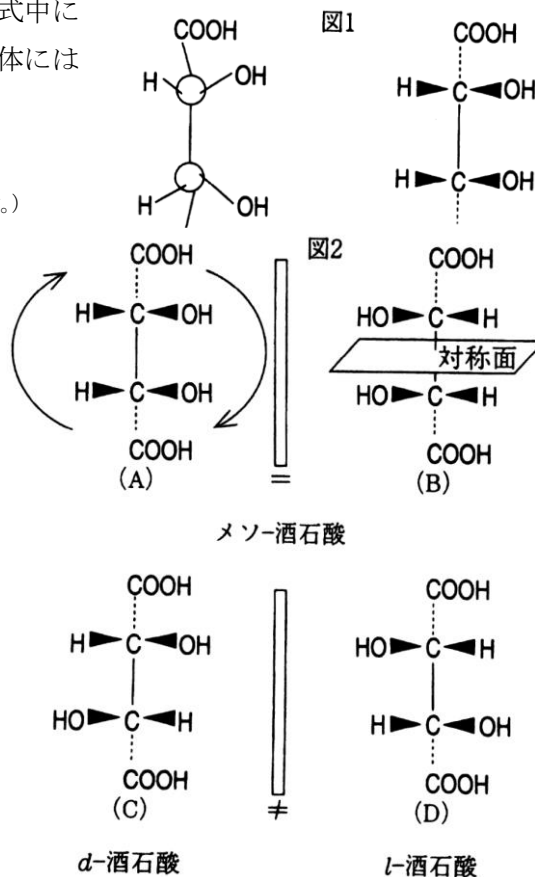
光学不活性となる化合物。例：(A)や(B)

エナンチオマー (鏡像異性体)：立体配置が鏡写しの関係にあるもの。

例：(C)と(D)

ジアステレオマー：鏡像異性体の関係にない光学異性体のこと。

例：(B)と(C)や(B)と(D)



旋光性：偏光を不斉炭素をもつ化合物の一方の鏡像異性体の溶液に通したとき、偏光面を左、右いずれかに回転させる性質。

通過してくる光に向かって偏光面が右方向 (時計回り) に回転する場合を

右旋性 (dextrorotatory)、左に回転させる場合を左旋性 (levorotatory) という。

便宜上、右旋性は *d*-または+、左旋性は *l*-または-の符号をつけて区別する。

旋光性を持つ物質を光学活性、旋光性をもたない物質は光学不活性であるという。

※環式化合物の立体異性体について

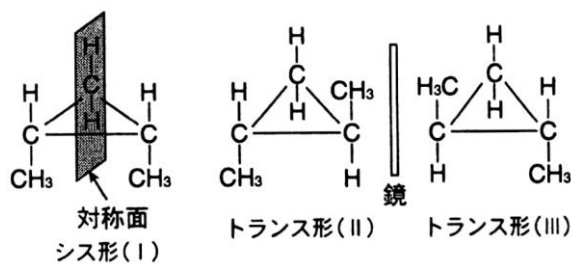
例 1 : 1, 2-ジメチルシクロプロパン

(I) - メソ体

(I) と (II) - 幾何異性体かつ
ジアステレオマー

(I) と (III) - 幾何異性体かつ
ジアステレオマー

(II) と (III) - エナンチオマー (鏡像異性体)

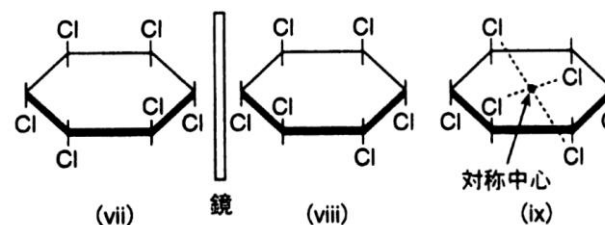
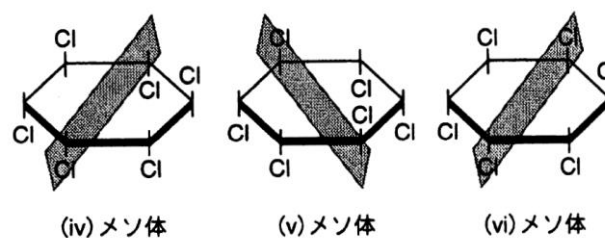
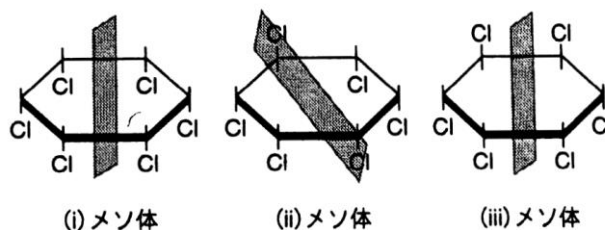


例 2 : ヘキサクロロシクロヘキサン
(ベンゼンヘキサクロリド, BHC)

(i) ~ (vi), (ix) - メソ体

(vii) と (viii) - エナンチオマー
(鏡像異性体)

※不斉炭素原子をもっていない

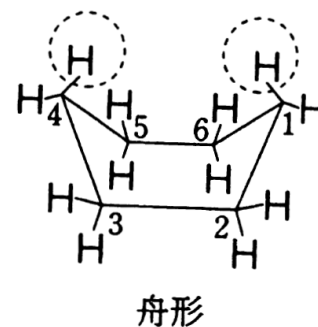
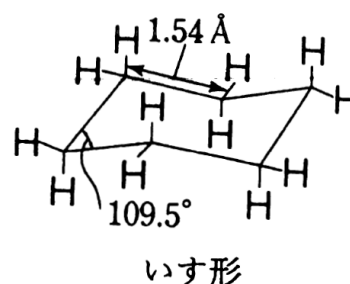


(3) 配座異性体 (発展)

シクロヘキサン C_6H_{12} では、6 個の炭素原子は同一平面上にはなく、右図のようないす形、舟形などの立体構造をとっている。このうち、いす形の方が舟形に比べてエネルギー的に安定であり、常温ではほとんどいす形として存在している。これは、舟形では、向かい合った C^1 と C^4 に結合している H 原子間の距離が近いため、それらの立体的な反発がいす形よりも大きいためと考えられている。このいす形と舟形は、C-C 結合の自由回転によって可逆的に相互変換可能である。

このように、単結合の自由回転によって生じる原子間の配置の違いを立体配座という。

※幾何異性体や光学異性体など立体配置の異なる立体異性体には含まない。



(3) 異性体の系統的な調べ方

(i) 不飽和度を出し，場合分けをする。

(ii) 最長の炭素鎖により場合分けをする。

最長の炭素鎖（主鎖）を長い順に考え，枝分かれしている炭素鎖（側鎖）の配置を調べる。環状化合物の場合は，環を構成する炭素原子数の大きい順に調べる。

(iii) 置換基の位置を示す番号をできるだけ小さくする。

母体とした炭化水素の炭素骨格の端から何番目の炭素原子にどのような原子団や不飽和結合が含まれているかに着目し，小さくなるように番号をつけ，それぞれ調べる。

(iv) 立体異性体を考える。

- 二重結合や環状化合物の場合，幾何異性体がないかを調べる。
- 不斉炭素原子が存在しないかどうかを調べ，存在する場合，光学異性体が存在する。

<NOTE>

<NOTE>

◆第1回 有機化合物①◆

<予習用問題>

【1】アルキンについて、(1)～(4)の問いに答えよ。

(1) 分子式 C_2H_2 および C_3H_4 で表されるアルキンの名称を答えよ。

(2) 分子式 C_4H_6 をもつアルキンには構造異性体が2種類存在する。これらをアルキンAおよびBとする。アルキンAおよびBについて以下の実験を行った。(a)～(c)の問いに答えよ。

【実験1】アルキンAおよびBそれぞれに対し、水素を適当な条件で反応させたところ、アルキンAからはアルケンCが、アルキンBからはアルケンDが、それぞれ生成した。アルケンCには幾何異性体が存在するが、アルケンDには幾何異性体が存在しないことがわかった。

【実験2】アルキンAおよびBに対して触媒を用いて水を付加させたところ、アルキンAからは化合物Eが得られたのに対し、アルキンBからは化合物EおよびFが生成した。

【実験3】実験1で得られたアルケンDに対し、臭素を付加させたところ、化合物Gが得られた。

(a) アルキンAおよびBの構造式をそれぞれ記せ。

(b) 化合物EおよびFの構造式をそれぞれ記せ。また、以下の(ア)～(オ)の記述のうち、化合物EおよびFのそれぞれが起こす反応として正しいものをすべて選び、記号で答えよ。

(ア) フェーリング液を還元する。

(イ) ヨードホルム反応を起こす。

(ウ) 塩化鉄(Ⅲ)水溶液で青紫～赤紫色になる。

(エ) けん化される。

(オ) アンモニア性硝酸銀水溶液と反応し、銀が析出する。

(c) 化合物Gに関する以下の(カ)～(ス)の記述のうち、正しいものをすべて選び、記号で答えよ。

(カ) さらし粉水溶液で赤紫色になる。

(キ) 幾何異性体が存在する。

(ク) 不斉炭素原子が存在する。

(ケ) 付加重合する。

(コ) 芳香族化合物である。

(サ) 臭素水を脱色する。

(シ) 炭素骨格が直鎖状である。

(ス) エチル基がある。

(3) 化合物Hは分子式 C_5H_8 をもつアルキンである。アルキンHを過剰の水素と反応させたところ、アルカンIが生成した。アルカンIの炭素鎖には枝分かれが存在する。アルキンHの構造式を記せ。

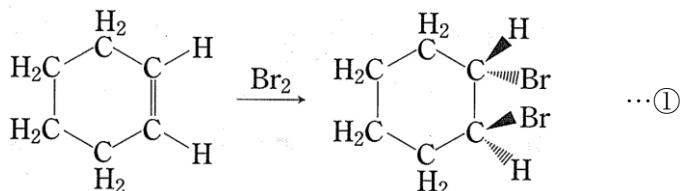
(4) 化合物Jは分子式 C_6H_{10} をもつアルキンである。アルキンJには光学異性体が存在する。アルキンJに水素を付加させてアルケンKにするとアルケンKには幾何異性体が存在しない。アルキンJの構造式を記せ(不斉炭素原子はその右肩に*をつけよ)。

(大阪府立大)

【2】 次の文の□に入れるのに最も適当なものを、〈解答群〉から選べ。

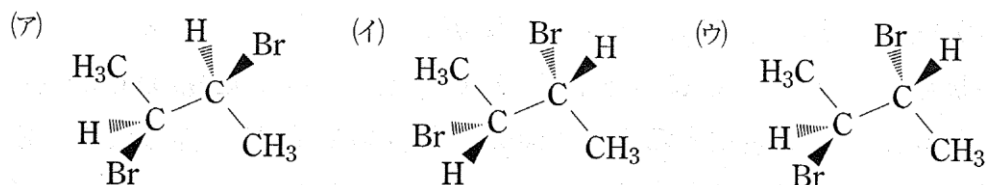
アルケンに臭素を付加させた化合物の構造について考えてみよう。

アルケンへの臭素の付加反応は、炭素-炭素二重結合のつくる面の上下から臭素が付加した生成物を与える。例えば、シクロヘキセンに臭素を付加させると、①式で示した構造をもつ1, 2-ジブロモシクロヘキサンが生成される。なお、①式の実線くさび形◀で示した結合は紙面の手前側、破線くさび形▶で示した結合は紙面の裏側に存在することを示す。



そこで、トランス-2-ブテンに臭素を付加させて化合物 A が得られた。この A の構造を①式の生成物のように示すと、□で表される。

〈解答群〉



(関西大)

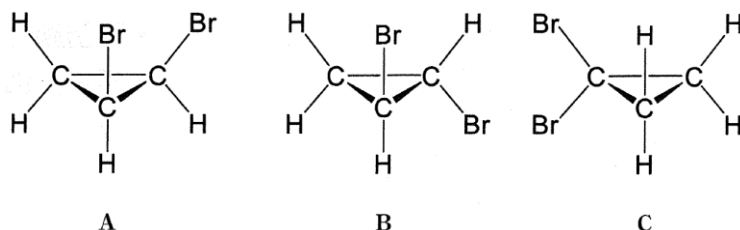
【3】不斉炭素原子に関する次の [1], [2], [3] 3つの文章を読み, 問1~問5に答えよ。

[1] 不斉炭素原子が1つ存在する化合物には, それに結合した [ア] 種の異なる基 (原子または原子団) の [イ] 配置が異なる [ウ] 対の異性体が存在する。これらの異性体は人間の右手と左手の関係にあつて, 重ね合わせることが [エ]。このような異性体は光学異性体と呼ばれる。光学異性体は, ほとんどの物理的性質や化学的性質は同じであるが, [オ] やある種の光学的性質が異なる。 [カ] の α -炭素原子は不斉炭素原子なので, これらには光学異性体が存在する。

問1 上記の文章の [ア] ~ [カ] にあてはまる最も適切な語句を以下の語句群から選べ。

語句群：虚像, 実像, 1, 2, 3, 4, 必須アミノ酸, 核酸, 脂質, 中心, 反対, 不斉, 異性, 力学的性質, 生理作用, できる, できない, 空間的, 時間的

[2] 不斉炭素原子を持つ全ての化合物に, その光学異性体が存在するとは限らない。その1つの例として, ジブロモシクロプロパンがある。互いに鏡像の関係にない3つの異性体を下に示す。



問2 光学異性体が存在する化合物を A~C の中から選べ。

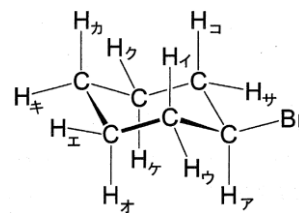
問3 不斉炭素原子を持つが, 光学異性体が存在しない化合物を A~C の中から選べ。

[3] 環状のアルカン (シクロアルカン) では, 環のサイズが大きくなるとすべての炭素原子が同じ面上に位置することができなくなる。6員環であるシクロヘキサンの安定な構造の1つに, 下に示すような「いす形」構造がある。

シクロヘキサンの水素原子の1つを臭素原子で置き換えた

ブロモシクロヘキサン ($C_6H_{11}Br$) のいす形構造を図に

示した。また, ブロモシクロヘキサンの11個の水素原子を $H_A \sim H_J$ で示した。



問4 ブロモシクロヘキサンの水素原子のうち, H_A , H_I , もしくは H_J を臭素原子で置換した3つの化合物 ($C_6H_{10}Br_2$) には, 不斉炭素原子はそれぞれいくつあるか。ある場合にはその数を, ない場合には「なし」と記せ。

問5 ブロモシクロヘキサンの水素原子 $H_A \sim H_J$ の1つを塩素原子で置換した化合物 ($C_6H_{10}BrCl$) が不斉炭素原子を持たないためには, どの水素原子を置換すると良いか。可能なすべての水素原子を記号で記せ。 (2012年 大阪大)

【4】芳香族化合物に関する実験(a), (b)の記述を読み, 以下の問ア〜カに答えよ。

(a) 安息香酸, フェノール, ナフタレンを等量ずつ含む混合物 3g をジエチルエーテル 40mL に溶解した溶液がある。この溶液に 5%炭酸水素ナトリウム水溶液 20mL を加えて混ぜ①分液漏斗を用いて下層のみをフラスコ 1 に取り, 上層は分液漏斗内に残した。続いてこの分液漏斗に 5%水酸化ナトリウム水溶液 15mL を加え, よく振り混ぜた。静置後に溶液の下層をフラスコ 2 に, 上層をフラスコ 3 に取り分けた。

〔問〕

ア (a)の下線部①の分液漏斗の操作上, どのようなことに特に注意する必要があるか。炭酸水素ナトリウム水溶液との反応に関連づけて 2 行程度で説明せよ。

イ (a)の操作のあとフェノールを回収するには, フラスコ 1〜3 のうちのどのフラスコに取った溶液にどのような操作を行えばよいか。フラスコの番号と操作の概略を 2 行程度で答えよ。

(b) フェノール 9.5g と濃硫酸 21.5mL を混合し, まず湯浴であたためた。生じた溶液を冷却後濃硝酸 47.5mL 中にゆっくりと加えた。このとき気体の発生が観測された。発生が止まってから湯浴であたためた後, 冷水 300mL 中に注ぐと, 化合物 X が結晶として得られた。これをろ過して洗浄した後再結晶を行い, 得られた純粋な結晶の乾燥後重量を測定すると, 18.2g であった。

化合物 X は炭素, 水素, 窒素, 酸素からなる有機化合物である。これを燃焼させて重量法で元素分析する方法を図 3-1 に示した。試料の入った白金皿と酸化銅(II)を燃焼管に入れ, 乾いた酸素ガスを流しながら試料を燃焼させる。この燃焼管の出口には, 塩化カルシウムを充填した U 字管 A とソーダ石灰を充填した U 字管 B をつなぎ, ここで吸収された化合物の重量を測定して元素分析を行う。

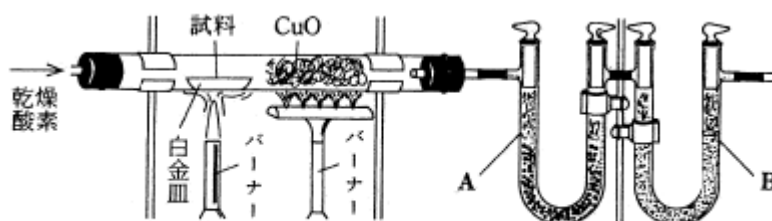


図 3-1

〔問〕

- ウ U字管 A と U字管 B のつなぐ順番を逆にしてはならない理由を 1 行程度で答えよ。
- エ 化合物 X 21.3mg を上記の方法で元素分析した結果，U字管 A の重量が 2.5mg，U字管 B の重量が 24.6mg それぞれ増加した。化合物 X の構造式を示せ。結果だけでなく，求める過程も示すこと。
- オ 得られた純粋な化合物 X の量は，理論的に得られる量の何%か。小数点以下 1 桁まで示せ。結果だけでなく，求める過程も示すこと。
- カ 化合物 X にアンモニアを作用させると何が生成するかを記せ。

(2000 年 東京大)

<演習問題>

解答時間 20 分

【1】次の文章を読み、以下の問ア～キに答えよ。

分子式 $C_4H_{10}O$ で表されるすべての異性体 8 種類を用意した。沸点の高い方から順番にこれらの化合物に A_1, A_2, A_3, \dots と試料番号をつけると、沸点は以下の表に示すとおりであった。なお、 A_3 と A_4 の沸点は完全に同一であった。試料 $A_1 \sim A_8$ を用いて、以下に示す実験 1 を行い試料 $B_1 \sim B_8$ を得た。また、試料 $B_1 \sim B_8$ を用いて実験 2 の操作を行い、試料 $C_1 \sim C_8$ を得た。

試料	沸点
A_1	118℃
A_2	108℃
A_3	99℃
A_4	99℃
A_5	83℃
A_6	39℃
A_7	35℃
A_8	33℃

実験 1： $A_1 \sim A_8$ のそれぞれの試料に希硫酸酸性中、二クロム酸カリウムを穏やかな条件で作用させた後有機成分を蒸留によって精製した。 A_1 を用いた場合に得られた有機成分を B_1 、 A_2 からのものを B_2 、以下同様に番号をつけて B_8 までの試料が得られた。 $B_1 \sim B_8$ の中で最も沸点が高かった試料では、実験 1 の操作前後で沸点に変化はなかった。

実験 2： $B_1 \sim B_8$ のそれぞれの試料に、十分な量のアンモニア性硝酸銀の水溶液を作用させた後酸性にして、有機成分を蒸留によって精製した。 B_1 を用いた場合に得られた有機成分を C_1 、 B_2 からのものを C_2 、以下同様に番号をつけて C_8 までの試料が得られた。 $C_1 \sim C_8$ の中で最も沸点が高かった試料は C_1 であった。

〔問〕

- ア 試料 $A_1 \sim A_5$ と試料 $A_6 \sim A_8$ では沸点に大きな開きがある。その原因となる分子間力は何か。
- イ 試料 $A_1 \sim A_8$ のうち、実験 1 で化学変化が起こったものは何種類か。また、化学変化した場合、反応の前後で、(a)すべて沸点が高くなった、(イ)すべて沸点が低くなった、(ウ)沸点が高くなったものと低くなったものがある、のいずれが正しいか。記号で解答せよ。
- ウ 試料 $B_1 \sim B_8$ の中に同一の化合物はあるか。あればその構造式を示せ。
- エ 試料 B_1 の化合物の構造異性体の中には不斉炭素原子を有する化合物がいくつかある。そのうちの一つの構造式を示せ。

オ A, B, C 各試料群の中で最も沸点の高い化合物の沸点をそれぞれ T_A , T_B , T_C とする。不等号あるいは等号を用いて、沸点の大小関係を示せ。以下の解答例を参考に T_A , T_B , T_C の関係が明確になるように記述すること。

解答例 : $T_A > T_B > T_C$, $T_A = T_B > T_C$

不適切な例 : $T_A < T_B > T_C$ (T_A と T_C の大小関係が不明)

カ A, B, C 計 24 個の試料の中には同一の化合物も存在する。この点を考慮し、24 個すべての試料中には実際に何種類の化合物が存在するか解答せよ。

キ 多くの有機化合物には複数の水素原子が含まれているが、化合物中の水素原子の中には化学的性質が同一であり、等価なものも存在する。例えば、メタンやベンゼン、ジメチルエーテルなどの化合物では分子内に存在するすべての水素原子が等価であり、1 種類の水素原子から成り立っているといえる。一方、ジメチルエーテルと同様 2 つのメチル基を有する酢酸メチルでは、メチル基の置かれている環境が異なるため、分子内に 2 種類の水素原子が存在する。また、ブロモエタンの場合にも、分子内に 2 種類の水素原子が存在することになる。A₁ ~ A₈ の 8 種類の化合物の中で、分子内の水素原子の種類が最も少ない化合物の構造式をすべて示せ。

(2004 年 東京大)

<NOTE>

◆第2回 有機化合物②◆

<予習用問題>

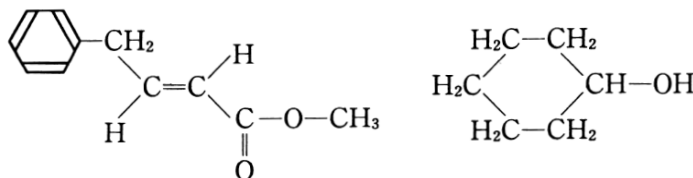
【1】次の文章を読んで、(1)～(6)に答えよ。

分子式 C_3H_6O で表される鎖式化合物には、安定な4種類の異性体 A, B, C, D が存在する。化合物 A, B, C, D の 1 atm における沸点を調べたところ、それぞれ $56^\circ C$, $48^\circ C$, $97^\circ C$, $5^\circ C$ であった。①エタノール、アセトアルデヒド、ジメチルエーテルの沸点が、それぞれ $78^\circ C$, $20^\circ C$, $-25^\circ C$ であることを参考にすると、化合物 C はアルコールに分類され、化合物 D は〔ア〕に分類される。化合物 A, B はともに〔イ〕基をもっている。これらの化合物を区別するために、ヨードホルム反応と銀鏡反応を行った。ヨードホルム反応に対しては、化合物 A のみが陽性であり、銀鏡反応に対しては、化合物 B のみが陽性であった。

さらに、化合物 B を二クロム酸カリウムの硫酸性溶液で酸化すると、分子式 $C_3H_6O_2$ で表される化合物 E になった。また、化合物 C に対して水素付加反応を行うと、分子式 C_3H_8O で表される化合物 F になった。化合物 E, F の混合物に少量の硫酸を加え加熱すると、芳香をもつ化合物 G が主生成物として得られた。

- (1) 空欄〔ア〕, 〔イ〕にあてはまる適切な語句を記入せよ。
- (2) 化合物 A～D の構造式を、記入例にならって書け。
- (3) 下線部 (1) において、エタノールの沸点が、アセトアルデヒド、ジメチルエーテルの沸点より高いのはなぜか。その理由を 30 字以内で説明せよ。
- (4) 化合物 G の構造式を、記入例にならって書け。
- (5) 分子式 C_3H_6O で表される鎖式化合物には、A, B, C, D 以外に、いくつかの不安定な異性体も考えられる。化合物 H はそのひとつであるが、不安定であるので、ただちに化合物 A に変化する。化合物 H の構造式を、記入例にならって書け。
ただし、化合物 H が化合物 A に変化する反応は、ビニルアルコールが不安定であるので、ただちにアセトアルデヒドに変化する反応と同様である。
- (6) 分子式 C_3H_6O で表される化合物には、環式化合物も存在する。その可能なすべての異性体の構造式を、記入例にならって書け。ただし、光学異性体は区別しなくてよい。

〔構造式の記入例〕



(2002年 神戸大)

【2】化合物 C, D, E, F, G は、炭素、水素、酸素だけからなる異性体で、いずれもベンゼン環を含む。これらについてつぎの実験 1~7 を行った。問ア~カに答えよ。

1. 化合物 C 12.2mg を完全に燃焼させると、二酸化炭素 30.8mg と水 5.4mg が生成した。
2. 化合物 C 0.25g をラウリン酸[CH₃(CH₂)₁₀COOH]8.00g に溶解し、その溶液の凝固点を測定したところ、純粋なラウリン酸よりも 1.00K 低かった。ラウリン酸のモル凝固点降下は 3.90K · kg · mol⁻¹である。
3. 化合物 C に炭酸水素ナトリウム水溶液を作用させると、気体が発生した。
4. 化合物 D を水酸化ナトリウム水溶液中で加熱した後、反応液を酸性にすると、化合物 H と I が生成した。
5. 化合物 H にアンモニア性硝酸銀水溶液を作用させると、銀が析出した。
6. 化合物 E, F, G に FeCl₃水溶液を作用させると、いずれも着色した。
7. 化合物 C のベンゼン溶液における存在状態を調べるために、凝固点降下を測定したところ、ラウリン酸溶液の場合(実験 2)とは異なり、凝固点降下度は分子量から計算される値の約{(a)4 倍, (b)3 倍, (c)2 倍, (d)0.5 倍}であった。

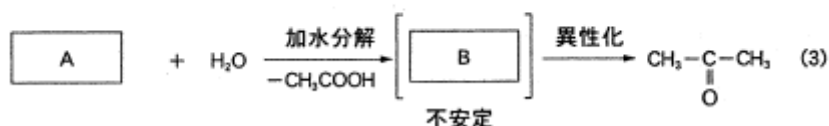
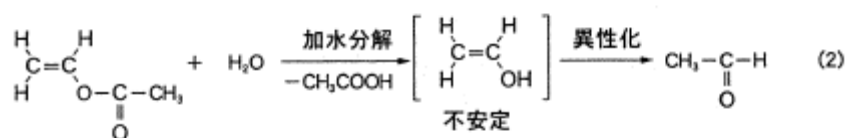
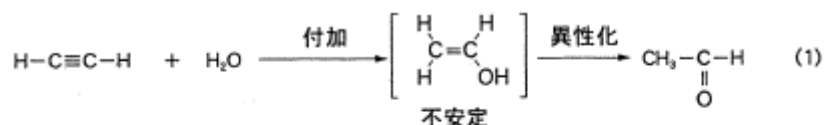
〔問〕

- ア 化合物 C の組成式を求めよ。
- イ 実験 2 より、化合物 C の分子量を求めよ。小数点以下を四捨五入して、整数値で示せ。また計算式も示せ。
- ウ 化合物 C, D, H, I を、それぞれ構造式で示せ。
- エ 化合物 E, F, G として可能な構造式を 3 つ示せ。ただし、各構造式がどの化合物に対応するかは示さなくてよい。
- オ 化合物 E, F, G のうち、一つだけがきわだって低い沸点をもつ。その化合物はどれか、構造式で示せ。また、沸点が低くなる理由を 40 字程度で述べよ。
- カ 実験 7 の{ }内の値のうち、正しいものはどれか、記号で答えよ。また、この実験結果から、化合物 C はベンゼン中ではどのような状態で存在していると考えられるか、構造式を用いて図示せよ。

(2005 年 東京大)

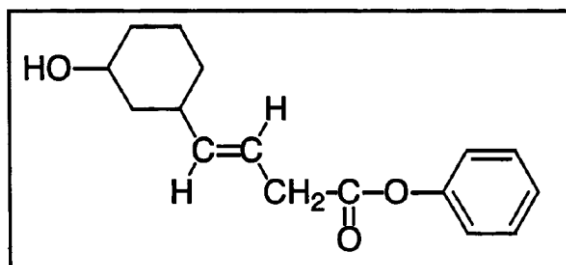
【3】 次の文(I), (II)を読んで, 問1~問5に答えよ。

(I) 炭素-炭素二重結合の炭素原子にヒドロキシル基が結合している構造をもつ化合物はエノールと総称されるが, 一般に不安定で, カルボニル基をもつ安定な構造異性体(ケト形という)に変化する。ビニルアルコールは, 最も単純なエノールであり, 式(1)に示すように, 硫酸水銀(II)を触媒とするアセチレンへの水の付加で生成するほか, 式(2)のように, 酸触媒による酢酸ビニルの加水分解でも生成するが, すぐにアセトアルデヒドに異性化する。また, 式(3)に示すように酢酸エステル A を加水分解すると, エノール B が生成するが, すぐにアセトンに異性化する。



問1 化合物 A および B の構造式を記入例にならって記せ。

記入例：



問2 フェノールは, 図1の破線で囲んだ部分構造に着目すると, エノール形の化合物である。しかし, 異性化してケト形になる一般的なエノール形の化合物とは異なり, フェノールには特殊な条件下でのみケト形の異性体が存在することが知られている。図1の破線で囲んだ部分構造に対応する, フェノールのケト形異性体の構造式を, 問1の記入例にならって記せ。

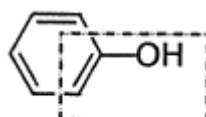
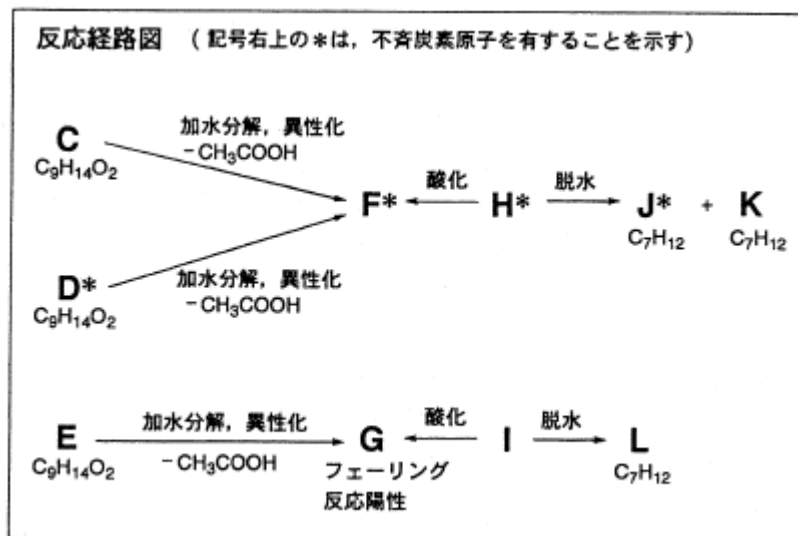


図 1

- (II) 下の反応経路図に示したように、分子式 $C_9H_{14}O_2$ の六員環構造を有する酢酸エステル C, D および E を酸触媒存在下で加水分解すると、いずれも異性化をともなって、C および D からは化合物 F と酢酸が、E からはフェーリング反応に陽性の化合物 G と酢酸が得られた。また、F および G はシクロヘキサン骨格をもつアルコール H および I を酸化することでも得られた。H を酸性条件下で脱水させると、化合物 J と K の混合物になり、同様に I を脱水させると化合物 L のみを得られた。J, K および L はいずれも六員環構造と二重結合を有する分子式 C_7H_{12} の炭化水素であった。D, F, H および J は不斉炭素原子をもつものに対し、C, E, G, I, K および L は不斉炭素原子をもたない。



以下の問3～問5の構造式を、問1の記入例にならって記せ。ただし、立体異性体は示さなくてよい。

- 問3 六員環構造と二重結合をもつ分子式 C_7H_{12} の炭化水素には4種類の構造異性体が存在する。これらの構造式をすべて記せ。
- 問4 アルコール H の構造式を記せ。
- 問5 C, D および E の構造式を記せ。

(2003年 京都大)

<演習問題>

解答時間 13 分

- 【1】化合物 A, B, C および D に関する(a)~(f)の記述を読み, 設問ア~エに答えよ。
- (a) 化合物 A の組成は炭素 75.79%, 水素 7.37%, 酸素 16.84%であり, 分子量は 190 であった。
 - (b) 化合物 A を過剰の水酸化ナトリウム水溶液と加熱して反応させ, 続いて塩酸により酸性としたところ, 鎖状(非環状)の脂肪族化合物 B およびベンゼン環をもつ化合物 C が得られた。
 - (c) 化合物 B の分子量は 100 であり, 完全燃焼させると二酸化炭素と水が物質量比(モル比) 5 : 4 で生成した。
 - (d) 化合物 B は炭酸水素ナトリウム水溶液に可溶であり, また, 幾何異性体も光学異性体(鏡像異性体)も存在しなかった。
 - (e) 触媒を用いて化合物 B に水素を付加させると不斉炭素原子をもつ化合物が生成した。
 - (f) 化合物 C は塩化鉄(III)水溶液によって青色に呈色し, 鉄粉の存在下で臭素と反応させると, 2 個の臭素が置換した化合物 D が生成した。D には, ベンゼン環に置換する 2 個の臭素の位置の違いにより 4 種類の異性体が存在する。

[問]

- ア 化合物 A の分子式を示せ。
- イ (d)までの記述から, 化合物 B に可能な化合物として 4 種類が考えられる。これら 4 種類の化合物の構造式をすべて記せ。
- ウ (e)の記述から, 化合物 B の構造式はイで挙げた中のどれになるか。
- エ (f)に述べられた 4 種類の異性体の構造式をすべて記せ。

(1995 年 東京大)

<NOTE>

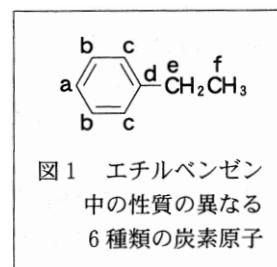
<NOTE>

◆第3回 有機化合物③◆

<予習用問題>

【1】有機化合物の反応と構造に関する次の文章を読み、以下の問に答えよ。

近年発展した核磁気共鳴分光装置により有機化合物の測定を行うと、分子中に物理的・化学的性質の異なる炭素原子が何種類存在するかを観測することができ、分子構造を決定するうえで非常に役に立つ。例えば、ベンゼンに対してこの測定を行うと、1種類のみ炭素原子が観測された。この結果は、ベンゼンの炭素骨格が平面正六角形であり、分子中の炭素原子の性質が全て等しい事実と一致する。一方、エチルベンゼンを測定すると異なる性質をもつ炭素原子が6種類観測された。この測定結果から、エチルベンゼンにおいては、図1にも示すようにa~fの炭素原子がお互いに異なる性質をもつことがわかる。ベンゼン環の炭素原子がa~dの4種類に分かれるのは、ベンゼンにエチル基が置換すると、置換基との距離が異なるため、a~dの環境（物理的・化学的性質）が等しくなくなるからである。



- 問1 エチルベンゼンの構造異性体である三つの芳香族化合物に対して上述の測定を行った。その結果、観測された炭素原子の種類は、それぞれ、5種類、4種類、および、3種類であった。対応する構造式を書け。
- 問2 トルエンに少量の臭素を加えて光を照射すると、メタンのハロゲン化と同様の反応が起こり C_7H_7Br の分子式をもつ H が得られた。その構造異性体の中でもっとも生成量の多い I に対して上述の測定を行ったところ、観測された炭素原子の種類数は H の場合と同数であった。H, I の構造式を書け。

(2008年 大阪大)

【2】 次の(1)～(3)の文章を読んで、問1～3に答えよ。

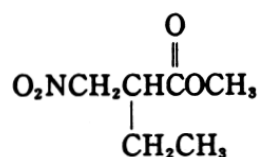
(1) 炭素数が n 個の飽和の炭化水素基の一般式は〔ア〕で表される。炭素数が5の飽和の炭化水素基にニトロ基が結合した化合物の構造異性体の数は全部で〔イ〕個ある。その内で不斉炭素原子を持つ構造異性体は〔ウ〕個ある。この中の一種である化合物(A)はニトロ基が不斉炭素原子に結合していない。

(2) $C_6H_{11}NO$ の分子式を持ち、アミド結合($-CO-NH-$)を持つ化合物(B)を酸性条件下で加水分解した後、中性に戻すと分子式が $C_6H_{13}NO_2$ である化合物(C)が得られた。化合物(C)は不斉炭素原子を持たず、その炭素鎖には枝分かれがない。

問1 空欄(ア)～(ウ)に適切な化学式または数値を入れなさい。

問2 上の記述に当てはまる化合物(A)、(C)の構造式を下の例に従って示せ。

構造式の例



(1994年 神戸大)

【3】 次の文を読んで、問1～問5に答えよ。

分子式 C_5H_{10} の鎖状炭化水素には、5個の構造異性体が存在する。これらをA, B, C, D, Eと名付ける。さらに、Aには2個の立体異性体A1とA2がある。これらの立体異性体は〔ア〕異性体という。

Aに水素を付加させて得られた炭化水素Fは、Bに水素を付加させて得られたものと同一である。

また、Cに水を付加させたところ、2種類の1価アルコールGとHを生成した。GとHをそれぞれ酸化剤である二クロム酸カリウムの希硫酸水溶液に入れて温めると、Gは酸化されなかったがHからは中性の化合物Jが得られた。化合物Jに①水酸化ナトリウム水溶液とヨウ素を加えると、特有のにおいのする黄色結晶が生成することが確認された。この反応は〔イ〕反応と呼ばれる。

一方、同じ分子式 C_5H_{10} の環状炭化水素には〔ウ〕個の構造異性体が存在する。さらに、その中で②1, 2-ジメチルシクロプロパンには立体異性体がある。

問1 A1とA2について、構造式を記入せよ。

問2 化合物B, G, Jの構造式を記入せよ。

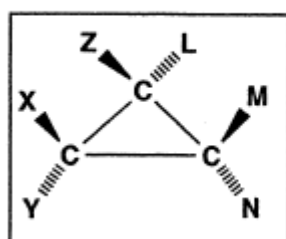
問3 〔ア〕～〔ウ〕に適切な語句あるいは数値を記入せよ。

問4 下線部①の反応はJのような化合物の確認に用いられる。この反応は下記の反応式で表される。〔1〕と〔2〕に適切な構造式を記入せよ。



問5 下線部②のすべての立体異性体について、立体配置が分かるように、記入例にならって構造式を記入せよ。

記入例：



炭素原子を紙面上に置いたとき、
 — は、紙面上にある結合を示す。また、
 ▲ は、紙面の表側に出ている結合を、
 ▨ は、紙面の裏側に出ている結合を示す。
 L, M, N, X, Y, Zは原子または原子団である。

(2002年 京都大)

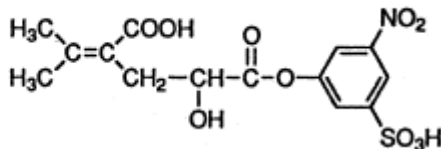
【4】次の文を読んで、問1～問5に答えよ。

化合物Aは、炭素、水素および酸素からなる。Aの20.7mgを完全燃焼させると、二酸化炭素51.0mgと水13.4mgが得られた。Aを濃い水酸化カリウム水溶液で加水分解すると、中性化合物BとC、および組成式 $C_4H_3O_2$ で表される酸性化合物Dが得られた。Dは、230℃に加熱すると分子内で脱水反応がおこり、酸無水物Eに変化した。Eは、分子式 $C_{10}H_8$ の芳香族炭化水素Fを酸化バナジウム触媒を用いて空気酸化することによっても得られる。一方、化合物Bは、水と任意の割合で溶けあう液体であり、銅触媒の存在下、高温で空気酸化すると〔ア〕に変化した。さらに、〔ア〕を酸化したところ、無色刺激臭の液体G(沸点101℃)が生じた。化合物Gは、〔イ〕とよばれ、〔ウ〕基をもつため、水に溶けて酸性を示した。また、〔エ〕基をもつため、赤紫色の硫酸酸性の過マンガン酸カリウム水溶液を脱色した。化合物Cは、分子内に1つの酸素原子と1つの不斉炭素原子をもつことがわかった。Cは、硫酸酸性の二クロム酸カリウム水溶液を用いておだやかに酸化すると化合物Hに変化した。Hは、分子内に1つの不斉炭素原子をもち、銀鏡反応を示した。

問1 化合物Aの組成式を記せ。

問2 化合物EおよびFの構造式を記入例にならって記せ。

構造式の記入例：



問3 本文中の〔ア〕、〔イ〕に化合物名を、〔ウ〕、〔エ〕に官能基名をそれぞれ記せ。

問4 化合物Gに濃硫酸を加えて熱すると、脱水反応がおこり気体が発生する。この気体の化合物名を記せ。

問5 化合物HおよびAの構造式を問2の記入例にならって記せ。

(1998年 京都大)

<演習問題>

解答時間 20 分

【1】 次の文を読んで、問 1～問 5 に答えよ。

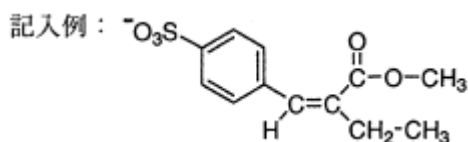
分子式 $C_{15}H_{12}N_2O_7$ で表される化合物 A がある。化合物 A を水酸化ナトリウム水溶液で加水分解し、化合物 B(分子式 $C_7H_5NO_5$)と化合物 C(分子式 $C_7H_7NO_3$)を得た。化合物 B はフェノールの誘導体であり、水酸基から見て、オルト位とパラ位に置換基をもつ。一方、化合物 C はアニリンの誘導体であり、アミノ基から見て、メタ位とパラ位に置換基をもつ。1mol の化合物 B は 1mol の無水酢酸と反応し、化合物 D が生成した。一方、1mol の化合物 C は 2mol の無水酢酸と反応し、化合物 E が生成した。化合物 C に塩酸を加えると化合物 F となった。化合物 F の塩酸溶液を冷やしながら、亜硝酸ナトリウムの水溶液を加えると化合物 G が得られた。化合物 G は一般に 塩とよばれる。化合物 G に化合物 B を加えると着色物質が生成した。化合物 B はスズと塩酸で処理すると、化合物 C に変化した。化合物 D は、解熱鎮痛作用をもつ化合物 H に濃硝酸と濃硫酸の混合物を作用させると得られる。化合物 H は、ナトリウムフェノキシドと二酸化炭素を高温・高圧下で反応させた後希硫酸を作用させて得られる化合物 I をアセチル化することにより得られる。

問 1 文中の に適切な語句を記入せよ。

問 2 下線部の反応は、一般に、反応生成物 G の分解を抑えるために低温で行う。

アニリンの 塩を例にとり、室温で反応を行った時に起こる分解反応の化学反応式を記せ。

問 3 化合物 C は水溶液の pH に応じて、種々の電離状態をとる。化合物 C の水溶液に炭酸ガスを十分吹き込んだ時の化合物 C の電離状態を示す構造式を、記入例にならって記せ。



問 4 化合物 D および化合物 E の構造式を記せ。

問 5 化合物 A には 2 つのエステル結合が含まれる。化合物 A として考えられる構造は何種類可能か、その数を記せ。

(2001 年 京大)

<NOTE>

<NOTE>

◆第4回 有機化合物④◆

<予習用問題>

【1】グリセリン1分子と脂肪酸3分子からなる油脂Aについて、下記の問いに答えよ。

油脂Aに含まれる脂肪酸はパルミチン酸 ($C_{16}H_{32}O_2$, 分子量 256), ステアリン酸 ($C_{18}H_{36}O_2$, 分子量 284), オレイン酸 ($C_{18}H_{34}O_2$, 分子量 282), リノール酸 ($C_{18}H_{32}O_2$, 分子量 280) が考えられる。①油脂A 1.00 g を完全にけん化するのに水酸化カリウム 190 mg が必要であった。また、②油脂A 100 g に付加するヨウ素は 85.8 g であった。

- (1) 文中の脂肪酸のうち、炭素原子間の不飽和結合 ($C=C$) を1分子中に1つもつ脂肪酸の名称を書け。また、天然の不飽和脂肪酸がとる幾何異性体は、シス形、トランス形のどちらをとるのが多いかを書け。
- (2) 下線部①について答えよ。
 - (i) 油脂Aの平均分子量を求めよ。
 - (ii) 生成するセッケンの質量は何gか。
- (3) 下線部②から、油脂A 1分子中に存在する $C=C$ の数は平均でいくつか。
- (4) 油脂Aが(2)の分子量(整数値)と(3)を満たす純物質と仮定する。油脂Aとして可能なものはいくつあるか。光学異性体は考慮するが、幾何異性体は(1)で答えた形のみとする。

(2008年 日本女子大)

【2】分子量 886 の 2 種類の油脂 A, B がある。これらの油脂の構造を決定するために以下のような実験を行った。I, II の記述を読み、以下の間に答えよ。

必要があれば、気体定数 $R = 0.082 \text{ L} \cdot \text{atm} / (\text{K} \cdot \text{mol})$ を用いよ。

〔I〕油脂 A 132.9mg を用い、パラジウムを触媒として水素付加を行ったところ、 0°C 、1atm 換算で 6.72mL の水素を吸収して油脂 C が得られた。また、油脂 B に対して同様に水素付加を行っても C が得られた。①油脂 C 89.0mg を水酸化ナトリウム水溶液中で加水分解し反応液を酸性にした後、②有機溶媒で抽出した。この抽出液から単一な直鎖の高級脂肪酸 D が得られた。D の収量は 82.6mg であった。

以下の問ア～エに答えよ。

〔問〕

ア 水素吸収量から推定される油脂 A の 1 分子中に存在する炭素原子間の不飽和結合の種類と数について、すべての可能性を示せ。結果だけでなく、求める過程も示せ。

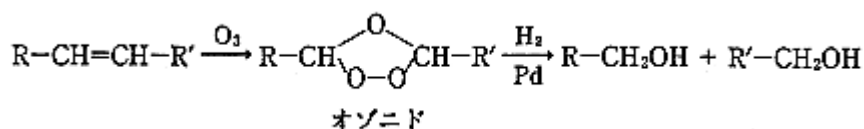
イ 下線部①の加水分解反応が完全に進行するとき、生成する脂肪酸の全量は何 mg か。有効数字 3 桁で答えよ。結果だけでなく、求める過程も示せ。

ウ 下線部②で抽出に用いる溶媒として必要な条件を述べ、下記の中から該当する化合物名をすべて挙げよ。

メタノール、エタノール、ジクロロメタン、酢酸、
ジエチルエーテル、アセトン、トルエン

エ 高級脂肪酸 D の分子式を示せ。結果だけでなく、求める過程も示せ。

〔II〕炭素原子間に二重結合を持つ化合物にオゾンと反応させると、下式に示すようなオゾニドを形成する。このオゾニドは、パラジウムを触媒として水素を反応させると 2 分子のアルコールに還元される。この一連の反応は還元的オゾン分解と呼ばれる反応のひとつで、炭素原子間の二重結合の位置を化学的に決定する方法として用いられる。また、炭素原子間に三重結合が存在する場合にも、類似の分解反応により三重結合が切断される。



油脂 A に上述の還元的オゾン分解反応を行ったところ、E と F と二価アルコール G を得た。E は分子式 $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$ を有する一価アルコールであった。F を加水分解したところ、グリセリンと高級脂肪酸 D とヒドロキシ酸 H が得られた。H の組成は質量百分率で炭素 62.0%、水素 10.4%、酸素 27.6% であった。

油脂 B について同様の還元的オゾン分解反応を行ったところ、E と G に加えて、F の代わりに I が得られた。I を加水分解したところ、F を加水分解した場合と同様に、グリセリンと D と H が得られた。また、A は偏光面を回転させ不斉炭素を持つことを示したのに対し、B はそのような作用を示さなかった。

以下の問オ～クに答えよ。

〔問〕

- オ 油脂中に炭素原子間の不飽和結合が存在することを確認する方法の中から、水素付加やオゾン分解以外の方法を2つ挙げよ。
- カ 化合物 H の分子式を求めよ。結果だけでなく、求める過程も示せ。
- キ 油脂 A の構成成分である高級不飽和脂肪酸の構造式を示せ。結果だけでなく、求める過程も示せ。
- ク 油脂 A および油脂 B の構造式を示せ。なお、脂肪酸の構造式はその炭化水素基部分の違いに応じて $R-COOH$ 、 $R'-COOH$ 等と略記する。この例にならって、油脂 A、B の脂肪酸炭化水素基部分は略記してよい。

(2002年 東京大)

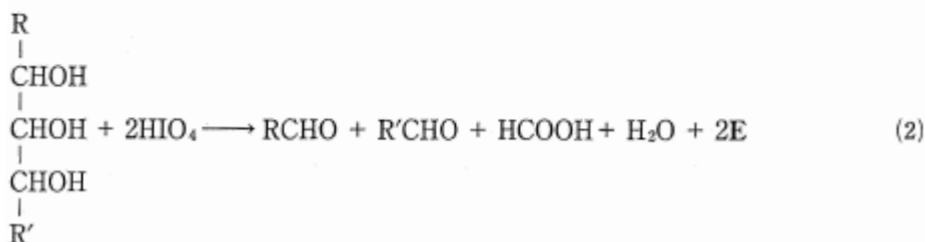
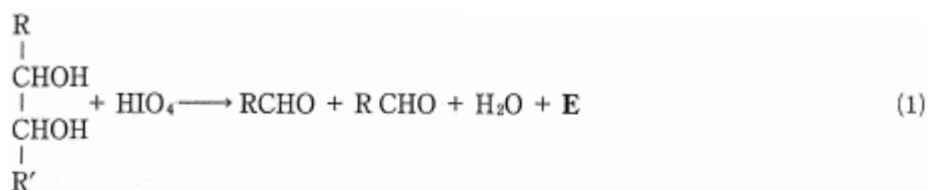
【3】 次の文(A), (B)を読んで, 問1~問6に答えよ。

(A) 分子式 $C_{15}H_{20}O_4$ の化合物Aを完全に加水分解すると, それぞれ同じ物質量の化合物B, C, Dが得られた。化合物Bの分子量は166と決定された。化合物Bを33.2mgとり, 元素分析装置で完全燃焼させたところ, H_2O 吸収管の質量は10.9mg増加し, CO_2 吸収管の質量は70.5mg増加した。化合物Bは臭素水を脱色しなかった。化合物Bを加熱したところ, 脱水反応が起こり, 分子量148の化合物が得られた。化合物Cの沸点は, 化合物Dの沸点より高かった。化合物C, Dを酸化したところ, いずれもケトンを与えた。①化合物Cを濃硫酸と170°Cで反応させたところ, 生成物として異性体の混合物が得られた。

問1 化合物A, B, C, Dの構造式を記入例にならって記せ。

問2 下線部①で得られたすべての異性体の構造式を, 問1の記入例にならって記せ。

(B) 隣接した炭素原子にヒドロキシ基(水酸基)をもつ多価アルコールは, 過ヨウ素酸(HIO_4)と反応する。例えば, 反応式(1)のように, 隣接した2つの炭素原子にヒドロキシ基をもつ2価アルコールは, 過ヨウ素酸と反応して2分子のアルデヒドを与える。また, 反応式(2)のように, 連続した3つの炭素原子にヒドロキシ基をもつ3価アルコールでは, ヒドロキシ基をもつ炭素原子のうち中央の炭素がギ酸となり, 同時に2分子のアルデヒドを生じる。しかし, 1価アルコールは過ヨウ素酸と反応せず, また, 多価アルコールでもヒドロキシ基のつく炭素原子が隣接していない場合には, このような反応は起こらない。このため, 過ヨウ素酸と多価アルコールとの反応は, 多価アルコールの構造異性体を区別するのに用いられる。



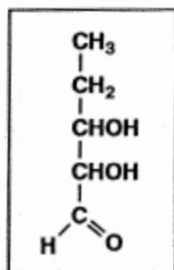
分子式 $C_5H_{12}O_3$ で表され, ヒドロキシ基がそれぞれ別の炭素原子に結合している直鎖状3価アルコールと過ヨウ素酸の反応について考えてみよう。②この3価アルコールには構造異性体が存在するが, それらのうち化合物Fは過ヨウ素酸と反応して, 不斉炭素原子をもつ鎖状化合物Gを生成物として与える。また, ③この3価アルコールの構造異性体のうちには, 過ヨウ素酸と全く反応しないものも存在する。

問3 反応式(1), (2)中のヨウ素を含む化合物Eの分子式を記せ。また, 化合物Eのヨウ素原子の酸化数を解答欄に記入せよ。

問4 下線部②の直鎖状3価アルコールにはいくつかの構造異性体が存在する。その数を記せ。ただし, 不斉炭素原子により生じる異性体は考慮しないものとする。

問5 化合物F, Gの構造式を記入例にならって記せ。

構造式の記入例:



問6 下線部③の, 過ヨウ素酸と全く反応しない3価アルコールの構造異性体の構造式を, 問5の記入例にならって記せ。

(1993年 京都大)

<演習問題>

解答時間 20 分

【1】 次の文(A), (B)を読んで, 問 1~問 5 に答えよ。

- (A) (1) 化合物 X, Y, Z は, いずれも炭素, 水素, 酸素だけから構成されている。
また, これら 3 種類の化合物の分子量は, すべて 90.0 である。
- (2) 化合物 X と Y を, それぞれ飽和炭酸水素ナトリウム水溶液に加えると発泡がみられる。
- (3) 1mol の化合物 Z は, 金属ナトリウムと反応してアルコキシドとなり, 水素分子 1mol を発生する。
- (4) 天然に存在する炭素には, ^{13}C が約 1%含まれる。化合物 X, Y, Z それぞれ 1mol について, ^{13}C 原子を少なくとも 1 個含む分子の数を比較すると, その数は X より Y が, Y より Z が大きい。
- (5) 化合物 X, Y, Z のうち, 2 つの化合物は, それぞれ不斉炭素原子を 1 個だけもつ。
- (6) 化合物 X, Y, Z は, いずれもアルデヒド基とエチル基をもたない。

問 1 化合物 X, Y, Z のうち, 1 分子に含まれる炭素原子数が最も多いものを X, Y, Z の記号で記せ。

問 2 化合物 X, Y, Z の分子式を記せ。

問 3 化合物 X, Y, Z の構造式を記せ。ただし, 光学異性体を区別して記す必要はない。

(B) 炭素, 水素, 酸素だけからなる脂肪族有機化合物 A を完全に加水分解したところ, 3 種類の化合物 B, C, D が同じ物質質量 (モル量) ずつ得られた。化合物 B を濃硫酸の存在下で過マンガン酸カリウムと反応させると, 揮発性の液体である化合物 E が生成し, E はベンゼンからクメン法で得られる 2 つの最終生成物の一方と同じであった。化合物 C に二クロム酸カリウムの希硫酸溶液を加えておだやかに温めると, アルデヒドが生成し, また C に濃硫酸を加えて加熱すると, おもに 1-ブテンが生成した。化合物 D は直鎖状カルボン酸であり, ヨウ素と反応せず, その 0.200g を含む水溶液を完全に中和するのに, 0.100mol/L の水酸化ナトリウム水溶液 27.4mL を要した。

問 4 化合物 D の分子量を求め, 有効数字 3 けたで答えよ。

問 5 化合物 A~E の構造式を記せ。

(1995 年 京都大)

<NOTE>

◆第5回 有機化合物⑤◆

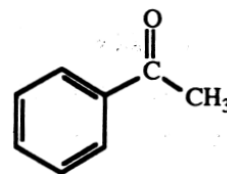
【1】 次の〔1〕,〔2〕に答えよ。

〔1〕 次の文章を読んで、問1~4に答えよ。

- ① A~Fはいずれも芳香族化合物である。
- ② AとBの分子式は C_7H_8O で、Cの分子式は $C_8H_{10}O$ である。
- ③ Aは水酸化ナトリウム水溶液によく溶けたが、BとCはあまり溶けなかった。
- ④ AとCはいずれも無水酢酸と反応してエステルを生成したが、Bはエステルを生成しなかった。
- ⑤ Aを適当な条件でニトロ化して、そのベンゼン環に1個のニトロ基を導入したとすると2種類のニトロ化合物を生成する可能性がある。
- ⑥ Cをおだやかな条件で酸化すると、 C_8H_8O の分子式で表される還元性の物質Dが得られた。
- ⑦ Dをさらにきびしい条件で酸化すると、 $C_8H_6O_4$ 分子式で表される2価のカルボン酸Eが得られた。
- ⑧ Eを加熱すると分子内で脱水反応を起こし、 $C_8H_4O_3$ の分子式で表される物質Fを生成した。

問1 1.08 gのAを完全燃焼させたときに発生する二酸化炭素の量は何gか求めよ。

問2 A~CおよびFの化合物の構造式を例と同程度に簡略化して書け。



構造式の例

問3 A~Dの中で塩化鉄(Ⅲ)水溶液によって青色を呈するものはどれか、記号で答えよ。

問4 BおよびEのベンゼン環に1個のニトロ基を導入した場合に、それぞれ最大で何種類のニトロ化合物を生成する可能性があるか、その数を答えよ。

〔2〕 次のA群の記述に該当する化合物名をB群の中から選び記号で答えよ。

A群

- (1) 常温で固体の物質であり、水によく溶けて強酸性を示す。
- (2) 熱に対して不安定な物質で、フェノールと反応すると橙赤色の物質を生じる。
- (3) 水銀塩の存在下でアセチレンに水を付加させることによって得られる物質で、還元性を示す。
- (4) カルボニル基を持つ化合物で、水と任意の割合で混ざりあう。還元性は示さない。
- (5) メタノールの酸化によって得られる気体で、刺激臭をもち、水によく溶ける。

B群

- | | | |
|---------------|------------------|----------|
| (ア) アセチレン | (イ) アセトアルデヒド | (ウ) アセトン |
| (エ) エタノール | (オ) 塩化ベンゼンジアゾニウム | (カ) ギ酸 |
| (キ) サリチル酸 | (ク) ニトロベンゼン | (ケ) ベンゼン |
| (コ) ベンゼンスルホン酸 | (サ) ホルムアルデヒド | |

(1997年 神戸大)

【2】次の文章を読んで、問1～6に答えよ。

化学実験では、実験の内容や方法をよく理解しておくことや安全への注意が特に重要である。ベンゼンから化合物Aを約3.5g合成することを目的に次の実験を行った。

(ア) 容量約10 mLの試験管に3.0 mLの濃硝酸をとり、これに3.0 mLの濃硫酸を冷却しながら少しずつ加えて混ぜ合わせた。さらに、3.0 mLのベンゼンを数滴ずつ加えた。ベンゼンを添加中に、試験管内の温度が50～60℃以上に上がらないように、ときどき試験管を水につけて冷却した。その後、(イ) この試験管を約60℃の温水に入れ、振り混ぜながら約10分間加熱した。しばらく放置すると、。試験管の内容物を水100 mLを入れた容量約200 mLのビーカーに注意深く注ぎ、ガラス棒でかき混ぜてから静置すると、。生成物を分離、分析したところ、化合物Aが3.2 g生成していることがわかった。

問1 下線部(ア)について、実験上の問題点を20字以内で答えよ。

問2 下線部(イ)の操作の目的は何か、15字以内で答えよ。

問3 空欄とにあてはまる最も適切な文を次の(a)～(e)から選び記号で答えよ。

- (a) 粉末状の生成物が浮かんできた
- (b) 粉末状の生成物が沈殿してきた
- (c) 油状生成物が浮かんできた
- (d) 油状生成物が沈んできた
- (e) 均一な溶液となった

問4 この実験で得られた化合物Aの収率はベンゼンを基準にすると何%か、次の(a)～(f)から選び記号で答えよ。ただし、3.0 mLのベンゼンの質量は2.6 gである。また、収率とは化学反応式から計算した生成物の量に対する、実際に実験で得られた生成物の量の割合のことである。

- (a) 63% (b) 69% (c) 72% (d) 78% (e) 81% (f) 87%

問5 ベンゼンから化合物Aが生成する反応と反応様式が同じものを、次の(a)～(e)から選び記号で答えよ。

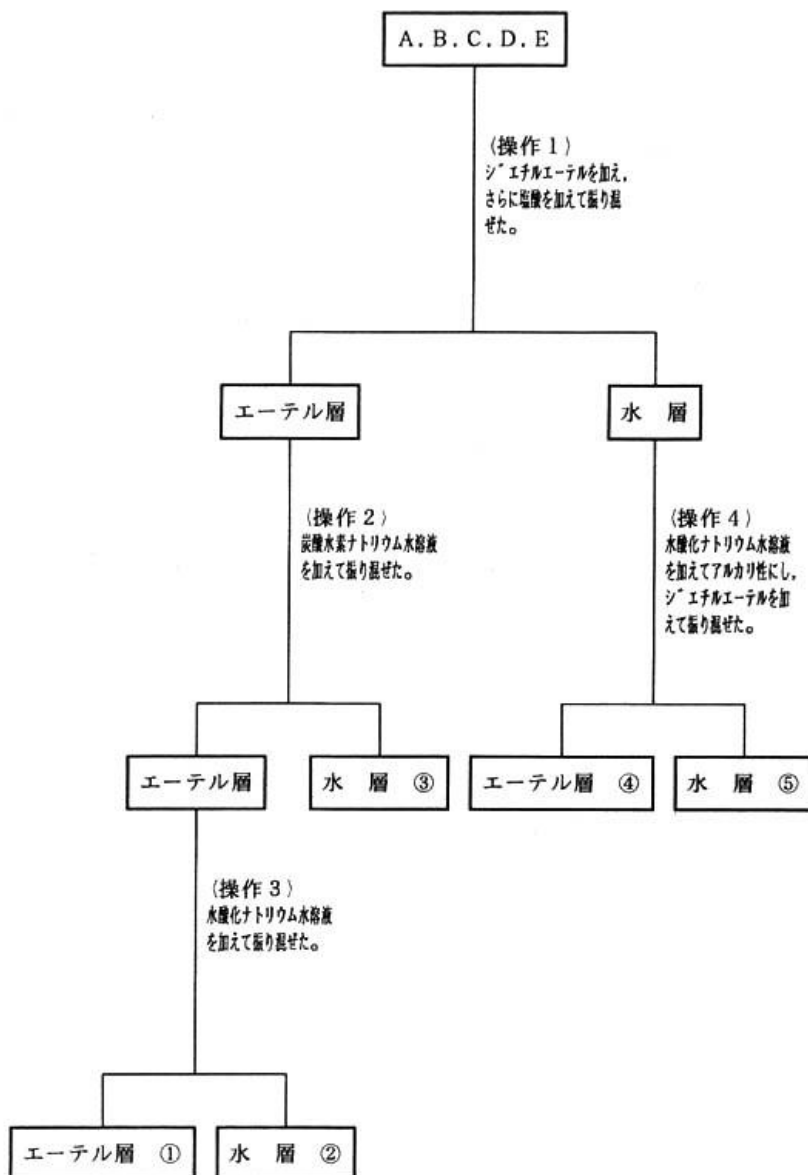
- (a) $C_2H_2 + HCl \rightarrow CH_2 = CHCl$
- (b) $CH_4 + 4Cl_2 \rightarrow CCl_4 + 4HCl$
- (c) $CH_2ClCH_2Cl \rightarrow CH_2 = CHCl + HCl$
- (d) $CH_2 = CH_2 + Cl_2 \rightarrow CH_2ClCH_2Cl$
- (e) $CH_3CH_2CH = CH_2 \rightarrow CH_2 = CHCH = CH_2 + H_2$

問6 化合物Aを含む5種類の有機化合物の混合物がある。各化合物の分離を目的として、図に示すような抽出操作1~4を行った。なお、A以外の化合物B、C、D、Eの構造は、次の1~4より推定せよ。

1. 化合物Bは分子式 C_6H_7N で、化合物Aの官能基を、ニッケルなどを触媒にして水素で還元すると得られる。
2. 化合物Cは分子式 $C_7H_6O_2$ で、トルエンの過マンガン酸カリウムによる酸化により得られる。
3. 化合物Dは分子式 C_6H_6O で、化合物Bのジアゾ化により得られる生成物との塩基性条件下でのカップリングにより、アゾ化合物を生じる。
4. 化合物Eは分子式 $C_2H_5NO_2$ で、化合物Bの官能基と化合物Cの官能基が同じ炭素に結合した構造をしている。

- (1) エーテル層①、④には主としてどのような有機化合物が含まれるか、 C_2H_5CHO のような示性式で答えよ。
- (2) 水槽②、③、⑤に主として溶解している有機化合物の状態を構造式で答えよ。

(1998年 神戸大)



【3】次の文章を読み、下記の問いに答えよ。

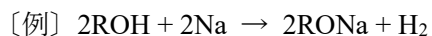
不斉炭素を1つもつ化合物 A がある。その分子式は $C_{11}H_{12}N_2O_5$ で、

(a)炭酸水素ナトリウムの水溶液に気体を発生しながら溶けた。化合物 A を水酸化ナトリウム水溶液と加熱したところ、パラ二置換ベンゼンの化合物 B が黄色の固体として沈殿した。この化合物 B は分子量 138 で、希塩酸によく溶けた。化合物 B をろ過で分離した後、ろ液に希塩酸を加えて酸性とし、エーテルで抽出したところ、エーテル層から白色の固体の化合物 C が得られた。定性分析の結果、化合物 C には窒素は含まれていなかった。また、化合物 B、C ともに不斉炭素はもっていなかった。

(b)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し、化合物 D を得た。化合物 D は加熱すると高分子化合物 E になった。

(1) 化合物 A で、炭素、水素、窒素のそれぞれの含有率を、パーセント表示で小数第 1 位まで求めよ。

(2) 下線部(a)の反応について、化学反応式を書け。なお、化合物 A は、例にならって、反応に関わる官能基のみを示した化学式で書くこと。



(3) 化合物 A~E の構造式を示せ。

(4) 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 を鉄と塩酸で反応させたが、化合物 D は得られなかった。その理由および生成物を記せ。

(2007 年 横浜市立大)

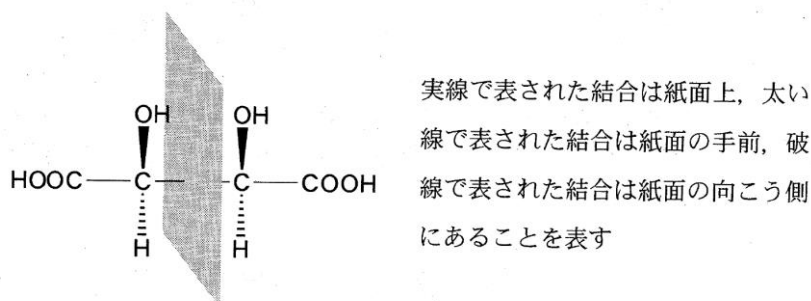
<演習問題>

解答時間 25 分

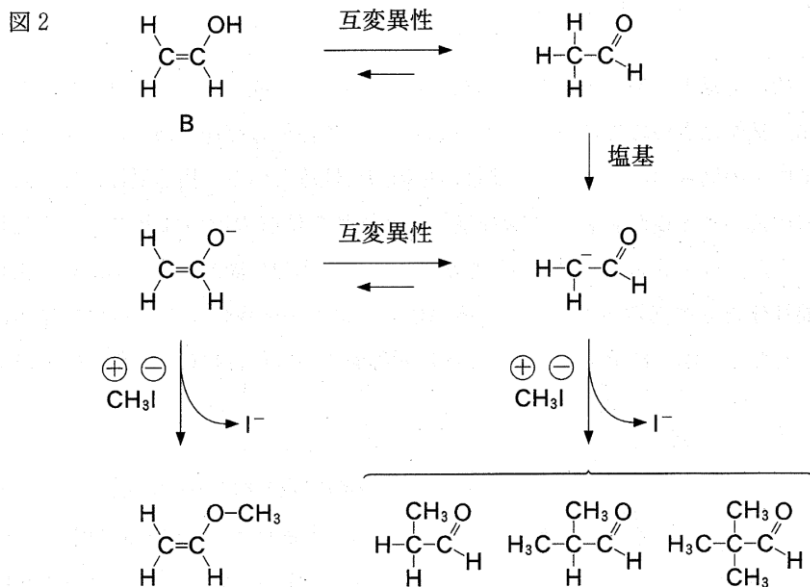
【1】 つぎの文章を読んで、設問〔1〕～〔5〕に答えよ。

一般に有機化合物は炭素原子を含む分子を指し、構成元素の種類は少ないが化合物の種類はきわめて多い。その理由の一つに異性体の存在がある。分子式が同じで原子の結合の仕方が異なる異性体を構造異性体という。構造異性体は、炭素骨格の違いや不飽和結合の位置の違い、官能基の位置の違いなどによって生じる。また、分子式も構造式も同じだが、分子の立体的な構造が異なるために生じる異性体を立体異性体という。立体異性体には、幾何異性体と光学異性体がある。ただし、図1に示すような分子内に対称面をもつ化合物（分子式 $C_4H_6O_6$ ）は不斉炭素原子をもっているが光学異性体を持たない。分子式が C_6H_{12} で表される炭化水素には全部で ア 種類の構造異性体が考えられる。

図1



一つの反応で複数の異性体が生成することもある。水銀(Ⅱ)イオンを触媒としてAと希硫酸を反応させると不安定なビニルアルコールBを経てアセトアルデヒドが得られる。アセトアルデヒドはCを二クロム酸カリウムの希硫酸水溶液と加熱することによっても得られる。図2に示すように、ビニルアルコールBとアセトアルデヒドは構造異性体で、お互いに変換可能である。このような現象を互変異性といい、互変異性を示す2つの化合物を互変異性体という。アセトアルデヒドに塩基を作用させると、ビニルアルコールあるいはアセトアルデヒドより水素原子が1個少なく、酸素原子上あるいは炭素原子上に負電荷を持った互変異生体が生成する。ここで生成する負電荷を持った互変異性体は正電荷を持った反応剤と反応し新たに結合を形成することができる。ヨウ化メチル(CH_3I)はその炭素原子上に部分正電荷をもつので、この互変異性体の負電荷と反応してヨウ素の陰イオン(I^-)を放出する。

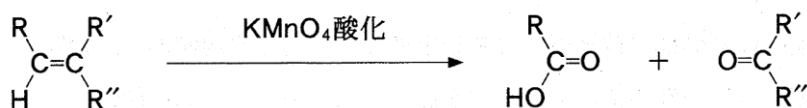


\oplus は部分正電荷を, \ominus は部分負電荷を表す

設問

[1]

- (1) 文中の ア に適当な数字を入れ, 考えられる構造異性体の中で不斉炭素原子をもつ化合物の構造式をすべて書け。
- (2) 上記の間(1)で考えられる構造異性体のうち, 不斉炭素原子をもつが光学異性体をもたない化合物の構造式を一つ書け。また, その理由を簡単に説明せよ。
- [2] アルケンを過マンガン酸カリウム (KMnO_4) 水溶液で酸化すると, 下の反応式で示すようにケトンまたはカルボン酸を生じる。 C_6H_{12} で表される構造異性体のうちのある化合物 D (840mg) を過マンガン酸カリウム水溶液で酸化すると, 2種類の生成物がそれぞれ 740mg と 580mg 得られた。化合物 D の構造式を書け。



- [3] マレイン酸と幾何異性体の関係にある化合物 E は, マレイン酸と同じ構造式をもつにも関わらずマレイン酸よりも高い融点を示す。その理由を化合物 E の構造にもとづいて説明せよ。
- [4] A および C にあてはまる化合物名を書け。

[5] 分子量 126 で炭素含有率 57%の化合物 F がある。化合物 F には互変異性体 G を考えることができる。化合物 F と G は不斉炭素原子を持たず、三重結合やエーテル結合も含まない。また、分子内に対称面をもち、その酸素含有率は炭素含有率の $\frac{1}{2}$ 以上となる。この互変異性体がアセトアルデヒドと同じような反応性を示すと仮定すると、塩基性条件下で過剰のヨウ化メチルとの反応で、2 種類の化合物 H (分子量 168) と I (分子量 210) の生成が考えられる。化合物 F, G, H, I の構造式を書け。

(2009 年 京都府立医科大)

<NOTE>

<NOTE>

◆第6回 まとめ演習◆

<予習問題>

【1】次の文章を読み、問1～問3に答えよ。

トルエンを濃硝酸と濃硫酸の混合物と穏やかに反応させて、ベンゼン環の水素原子が一つ置換された構造異性体 a, b の混合物を得た。この混合物を蒸留により分離したのち、それぞれの化合物を過マンガン酸カリウムと加熱して、a から c を、b から d を得た。一方、トルエンを過マンガン酸カリウムと加熱して e を得、これを濃硝酸と濃硫酸の混合物と反応させて f を得た。以上の実験によって、3種類の構造異性体 c, d, f を合成した。

得られた3種類の異性体のうち、cの構造を決める実験を行った。まず、cにスズと塩酸を加えて加熱し、反応生成物を亜硝酸ナトリウムおよび塩酸と反応させて g を得、これを酸性水溶液中で加熱して h を得た。一方、h を次のように別の方法で合成した。化合物 i のナトリウム塩を二酸化炭素と高温・高圧で反応させ j を得た。これに希硫酸を作用させて h を得た。このとき、h に未反応の i が混合していたので、次のような分離操作を行った。混合物をエーテルに溶かしたのち抽出を行い、得られた水層を塩酸酸性にして h を得た。

問1 a から j の化合物の構造式を書け。

問2 下線部に示した抽出の手順を30字以内で記せ。

問3 下線部に示した抽出によって2種の化合物を分離できる理由を、80字以内で記せ。

(2003年 大阪大―後期)

【2】 次の (1), (2) の各問に答えよ。

(1) 化合物 A は $C_6H_8O_4$ の分子式をもつ酸性物質である。

- (a) A を加水分解すると、ジカルボン酸 B と中性物質 C が得られた。
- (b) C はヨードホルム反応を示し、二クロム酸カリウムで酸化するとアセトアルデヒドを生成した。
- (c) B は $140^\circ C$ に加熱すると酸無水物を与えた。

ア (c) の実験を行わないと、ジカルボン酸 B にはどのような異性体が考えられるか。それらすべてのジカルボン酸の構造式を示せ。

イ A の構造式を書け。

(2) 化合物 X は C, H, O のみからなる中性物質である。

- (a) 6.24g の X を水酸化ナトリウム水溶液で完全に加水分解したところ、飽和脂肪酸 Y のナトリウム塩 6.08g とグリセリン 0.94g とが生成した。
- (b) 1.45g の Y を中和するのに 1.0mol/L の水酸化ナトリウム水溶液 5.1mL を必要とした。
- (c) X のメタノール溶液は旋光性を示したので、X には不斉炭素原子が存在する。

ア X の分子式を書け。

イ X を完全に加水分解したさいに得られる脂肪酸 Y とグリセリンの mol 数の比を求めよ。

ウ X の構造式を書き、不斉炭素原子の右上に * を付けよ。なお、脂肪酸の炭化水素基 (アルキル基) は R で表してよい。

(1989 年 東京大)

<演習問題>

解答時間 15 分

【1】次の文章を読んで、問いに答えよ。構造式を記入するときは、記入例にならって記せ。なお、構造式の記入に際し、幾何異性体および光学異性体は区別しないものとする。

不斉炭素原子を1個もつ化合物H(分子式 $C_{27}H_{28}O_8$, 分子量 480) に白金触媒の存在下で水素を付加させると、不斉炭素原子をもたない化合物I(分子式 $C_{27}H_{30}O_8$) が得られた。一方、化合物Hに含まれる4個のエステル結合を完全に加水分解すると4種類の化合物J, K, L, Mが得られた。化合物Jは一価カルボン酸であり、触媒を用いてトルエンを空気酸化しても得られる。分子式 C_3H_8O の化合物Kは酸化によりカルボニル基を有する化合物Nになった。化合物Nの水溶液は中性であった。化合物Nをフェーリング液に加えて沸騰水中で温めても赤色沈殿は生成しなかった。化合物Lは粘性の高いアルコールであり、高級脂肪酸とのエステルは油脂と呼ばれる。分子式 $C_7H_8O_4$ の化合物Mは同一炭素に2個のカルボキシ基が結合した二価カルボン酸である。化合物Mのカルボキシ基を2個とも水素原子に置き換えると、五員環構造を有するアルケン(シクロペンテン)になる。

問1 化合物JとLの化合物名を記せ。

問2 化合物KおよびNに関する記述として正しいものを(ア)~(オ)の中からすべて選び、記号で答えよ。

- (ア) 化合物KとNをそれぞれ完全燃焼させると、生成する二酸化炭素と水の物質量の比はともに3:4となる。
- (イ) 化合物Kに金属ナトリウムを加えると水素が発生し、炭酸水素ナトリウム水溶液を加えると二酸化炭素が発生する。
- (ウ) 化合物Kとエチルメチルエーテルは互いに構造異性体の関係にあり、前者の沸点は後者の沸点よりも高い。
- (エ) 1リットルの水に0.1 molの化合物Kと0.1 molのアニリン塩酸塩を一緒に溶かすとその溶液は中性となる。
- (オ) 化合物KとNはともにヨードホルム反応に陽性を示す。

問3 48.0 gの化合物Hを完全に加水分解すると、化合物Jは何g生成するか。

有効数字2桁で答えよ。

問4 化合物Hの構造式を記せ。

(2012年 京都大)

<NOTE>