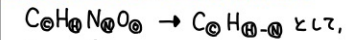


## 第1問

問1 分子式  $C_5H_{10}$  で表される化合物 A ~ E がある。化合物 A, B, C は不飽和結合を有する。化合物 A と B は互いにシス-トランス異性体の関係にあり、化合物 A はシス型、化合物 B はトランス型の構造を持つ。化合物 C にはシス-トランス異性体は存在しない。1分子の化合物 C に1分子の水素が付加するとペンタンが生じる。化合物 D は不飽和結合を持たず、エチル基を有する。化合物 E はメチル基を持たない。A ~ E の構造式を書け。

## ① ☆1. 分子式を見たら即 不飽和度!



$$\textcircled{U} = \frac{1}{2} \{ 2\textcircled{C} + 2 - (\textcircled{H} - \textcircled{N}) \}$$

※組成式で不飽和度を求めないよう注意!

$$C_5H_{10} : \textcircled{U} = \frac{1}{2} \{ 5 \times 2 + 2 - 10 \} = 1 : \textcircled{E} \times 1 \text{ or } \textcircled{環} \times 1$$

## ② ☆2: 異なる文字は異なる分子

※「異なる」のレベルに注意。構造異性体は異なる文字でおかれるが、立体異性体は同じ文字の場合も異なる文字の場合もある。

## ☆3: 構造決定の2大手法

① 全書き出し 「モシなく、ダダリなく」

「 $\textcircled{U}$ とOの共存はキツイ」「可能性の大小も $\textcircled{U}$ 」

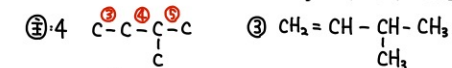
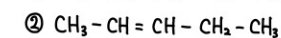
② 条件から絞る 「常に残りC, O,  $\textcircled{U}$ に注目」

「最小構成で書き出す」を活用

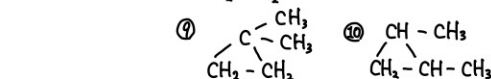
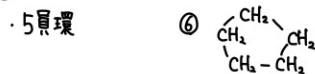
※基本は②。但し、①が強力なこともある。②で詰まったり大変になったら途中から①というhybrid型も活用

今回は  $C_5H_{10}$  : ①: 全書きでやってみる

・ $\textcircled{E} \times 1$  のとき



・ $\textcircled{環} \times 1$  のとき



## ③ A ~ C : ① ~ ⑤ の5択

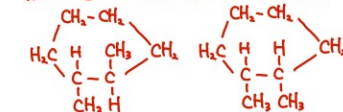
※不飽和結合: 2重結合 or 3重結合

## ④ ☆4: C=C に関して

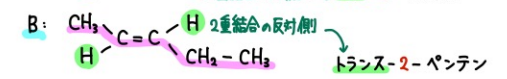
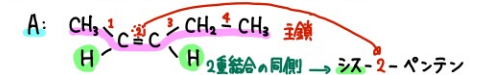
・幾何異性体をもつ条件  $\begin{array}{c} R_1 \\ | \\ R_2-C=C-R_3 \\ | \\ R_4 \end{array}$   
:  $R_1 \neq R_2$  かつ  $R_3 \neq R_4$

・二重結合は原則 開いて書く

※環構造でも幾何異性体あり得る



今回 幾何異性体を持つのは ②のみ。

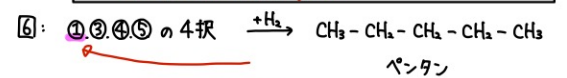


⑤: 絞れず...

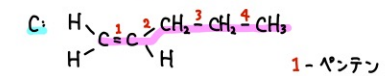
## ☆5: 陰性条件に注目

「OOをもたない」「OOをもつのは $\Delta\Delta$ のみ」も立派な条件!

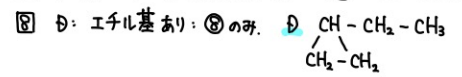
☆3: ①全書と相性 good



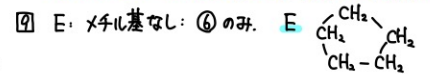
ペンタン



⑦ D:  $\textcircled{U}=1$  かつ不飽和結合なし:  $\textcircled{環}$ : ⑥ ~ ⑩ の5択



※プロピル基  $-CH_2-CH_2-CH_3$  などでもメチル基をもつと考える。



※炭化水素系官能基

$-CH_3$ : メチル基

$-CH_2-CH_3$ : エチル基

$-CH_2-CH_2-CH_3$ : プロピル基

$-\underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{CH}}-CH_3$ : イソプロピル基

$-CH_2-$ : メチレン基

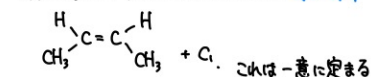
$-CH_2-CH_2-$ : エチレン基

※②: 条件から絞る だと...? : 強い条件から捨っていく

A, B

"C=C あり" かつ "幾何異性体あり"

最小構成で書き出してみると...? ☆3 ☆4



C: "C=C あり" かつ "幾何異性体なし" かつ "H<sub>2</sub>付加でペンタン"

書き出しの発想が必要

D: "環状" かつ "エチル基あり"

:  $-CH_2-CH_3$  のみ  $C_3H_6$  で一意に定まる

E: "メチル基なし"

環 or 末端  $C=C$  or  $C \equiv C$  など

最低でも両端で②は必要

問2  $C_6H_{10}$ の分子式を持った化合物 A, B, C がある。白金触媒の存在下で1mol の A, B に水素を添加したところ、いずれも2mol の水素を吸収して飽和炭化水素 D を生成した。A をアンモニア性硝酸銀水溶液と混合したところ、白色沈殿が生成した。一方1mol の B, C を硫酸酸性下で過マンガン酸カリウムと反応させると、B は2mol の気体 F と1mol のコハク酸 ( $HOOC-CH_2-CH_2-COOH$ ) を生成し、C は1mol のアジピン酸を生成した。A ~ C の構造式を書け。

①: ☆1: 分子式を見たら即不飽和度!  $C_6H_{10} \rightarrow \textcircled{1}=2$

②: ☆2: 異なる文字は異なる分子

☆3: 構造決定の2大手法

今回は  $C_6H_{10}$ : ②条件から絞る

③: ☆6: 操作により化合物が変化

フロチャートで状況図解

$C_6H_{10} \xrightarrow{+2H_2} C_6H_{12}$  ← 飽和, かつ環もなしと分かる

A, B  $\xrightarrow{+2H_2}$  D (H<sub>2</sub>1つで①・1 down)

④: ☆7: アンモニア性硝酸銀水溶液

$Ag^+ \xrightarrow{NH_3} Ag_2O \downarrow$  (濁)  $\xrightarrow{NH_3} [Ag(NH_3)_2]^+$  (無色)

により作られる溶液

用途[1]: 銀鏡反応 (加熱○): 銀析出て陽性

アルデヒド基 (ホルミル基)  $-C(=O)H$  の検出

用途[2]: アセチリド生成反応 (加熱×): 白色析出て陽性

末端三重結合  $R-C \equiv C-H$  の検出

※ しくみ:  $R-C \equiv C-H \rightleftharpoons R-C \equiv C^- + H^+$

※  $Ag^+$  かつ  $\times$  ⇒ 沈殿

今回は、炭化水素で O 原子なし, かつ白色生成ゆえ, 用途[2]

$C_6H_{10}$   $\xrightarrow{+2H_2}$   $C_6H_{12}$

A  $\xrightarrow{+2H_2}$  D

B  $\xrightarrow{+2H_2}$  D

C  $\xrightarrow{+2H_2}$  D

⑤: ☆8: 過マンガン酸カリウムの用途

[1]: アルコールの酸化

第1級 → アルデヒド → カルボン酸

第2級 → ケトン  $\xrightarrow{K_2Cr_2O_7}$  「おだやかに」ならここまで

第3級 → (酸化されない)

[2]: アルデヒドの酸化

アルデヒド → カルボン酸

[3]:  $>C=C<$  の酸化開裂 (オゾンは「まで」)

・  $C \begin{smallmatrix} \nearrow C \\ \searrow C \end{smallmatrix} \rightarrow O=C \begin{smallmatrix} \nearrow C \\ \searrow C \end{smallmatrix}$  ケトン

・  $C \begin{smallmatrix} \nearrow C \\ \searrow H \end{smallmatrix} \rightarrow O=C \begin{smallmatrix} \nearrow H \\ \searrow C \end{smallmatrix} \xrightarrow{O_3} O=C \begin{smallmatrix} \nearrow OH \\ \searrow C \end{smallmatrix}$  アルデヒド カルボン酸

・  $C \begin{smallmatrix} \nearrow H \\ \searrow H \end{smallmatrix} \rightarrow O=C \begin{smallmatrix} \nearrow H \\ \searrow H \end{smallmatrix} \xrightarrow{O_3} O=C \begin{smallmatrix} \nearrow OH \\ \searrow H \end{smallmatrix}$  ホルムアルデヒド ギ酸

→  $O=C \begin{smallmatrix} \nearrow OH \\ \searrow OH \end{smallmatrix} \rightarrow CO_2 \uparrow + H_2O$  炭酸

[4]: ベンゼン環の側鎖酸化 ← 塩基性でも OK

B: 気体 E 発生 (2mol) ⇒ 末端 2重結合

+ コハク酸

酸化開裂の逆算, やってみよう。

$CO_2$   $O=C-CH_2-CH_2-C=O$   $CO_2$

$H_2C=O$   $O=C-CH_2-CH_2-C=O$   $O=C-H$

B  $H_2C=C-CH_2-CH_2-C \equiv C-H$

※ 求まったものがあればフロチャに戻ろう!

$C_6H_{10}$   $\xrightarrow{+2H_2}$   $C_6H_{12}$

A  $\xrightarrow{+2H_2}$  D

B  $\xrightarrow{+2H_2}$  D

C  $\xrightarrow{+2H_2}$  D

D:  $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$

A:  $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-C \equiv C-H$  末端

⑥: ☆9: ちぎったのに C 数不変

環構造を疑う ※ 環を失うと①1 down, も気をつけて!

[1]: 環状アルケンの酸化開裂

[2]: 環状エステルの加水分解, けん化

$CH_2-C(=O)OH$   $\leftarrow$   $C$   $CH_2-C(=O)OH$

$CH_2-C(=O)OH$   $\leftarrow$   $C$   $CH_2-C(=O)OH$

$CH_2-C(=O)OH$   $\leftarrow$   $C$   $CH_2-C(=O)OH$

$CH_2-C(=O)OH$   $\leftarrow$   $C$   $CH_2-C(=O)OH$

$CH_2-C(=O)OH$   $\leftarrow$   $C$   $CH_2-C(=O)OH$

$CH_2-C(=O)OH$   $\leftarrow$   $C$   $CH_2-C(=O)OH$

$CH_2-C(=O)OH$   $\leftarrow$   $C$   $CH_2-C(=O)OH$

$CH_2-C(=O)OH$   $\leftarrow$   $C$   $CH_2-C(=O)OH$

$CH_2-C(=O)OH$   $\leftarrow$   $C$   $CH_2-C(=O)OH$

$CH_2-C(=O)OH$   $\leftarrow$   $C$   $CH_2-C(=O)OH$

$CH_2-C(=O)OH$   $\leftarrow$   $C$   $CH_2-C(=O)OH$

$CH_2-C(=O)OH$   $\leftarrow$   $C$   $CH_2-C(=O)OH$

$CH_2-C(=O)OH$   $\leftarrow$   $C$   $CH_2-C(=O)OH$

$CH_2-C(=O)OH$   $\leftarrow$   $C$   $CH_2-C(=O)OH$

$CH_2-C(=O)OH$   $\leftarrow$   $C$   $CH_2-C(=O)OH$

$CH_2-C(=O)OH$   $\leftarrow$   $C$   $CH_2-C(=O)OH$

$CH_2-C(=O)OH$   $\leftarrow$   $C$   $CH_2-C(=O)OH$

$CH_2-C(=O)OH$   $\leftarrow$   $C$   $CH_2-C(=O)OH$

$CH_2-C(=O)OH$   $\leftarrow$   $C$   $CH_2-C(=O)OH$

$CH_2-C(=O)OH$   $\leftarrow$   $C$   $CH_2-C(=O)OH$

$CH_2-C(=O)OH$   $\leftarrow$   $C$   $CH_2-C(=O)OH$

$CH_2-C(=O)OH$   $\leftarrow$   $C$   $CH_2-C(=O)OH$

$CH_2-C(=O)OH$   $\leftarrow$   $C$   $CH_2-C(=O)OH$

$CH_2-C(=O)OH$   $\leftarrow$   $C$   $CH_2-C(=O)OH$

$CH_2-C(=O)OH$   $\leftarrow$   $C$   $CH_2-C(=O)OH$

$CH_2-C(=O)OH$   $\leftarrow$   $C$   $CH_2-C(=O)OH$

$CH_2-C(=O)OH$   $\leftarrow$   $C$   $CH_2-C(=O)OH$

$CH_2-C(=O)OH$   $\leftarrow$   $C$   $CH_2-C(=O)OH$

問3 分子式  $C_4H_{10}O$  で表される化合物 A ~ D がある。化合物 A と B は酸化されて、それぞれアルデヒドとケトンになる。また、1分子の化合物 A から1分子の水が脱離すると1-ブテンが生じる。化合物 C と D は酸化されない。化合物 C に金属ナトリウムを加えても変化は見られなかった。化合物 D はエタノールを濃硫酸と  $130 \sim 140^\circ C$  に加熱すると得られる。A ~ D の構造式を書け。ただし、C については、考えられる構造式を全て書き。

①: ☆1: 分子式を見たら即不飽和度!

$C_4H_{10}O \rightarrow \textcircled{1}=0$

②: ☆2: 異なる文字は異なる分子

☆3: 構造決定の2大手法

今回は  $C_4H_{10}O$ : ①: 全書でやってみる

コツ: まず C 骨格 → 次に O をつける

$C-C-C-C$   $C-C-C$   $C-C$   $C$

①: アルコール ②: エーテル

③: ☆10: アルコール・エーテルの酸化

・酸化してアルデヒド or カルボン酸: 第1級アルコール

ケトン: 第2級アルコール

・酸化されない: 第3級アルコール or エーテル

A: 1級, ②, ③ B: 2級, ① (確定)

B:  $CH_3-CH_2-CH(OH)-CH_3$

④: ②  $CH_3-CH_2-CH(OH)-CH_3 \rightarrow CH_3-CH_2-C \equiv C-H$

③  $CH_3-CH_2-CH(OH)-CH_3 \rightarrow CH_3-CH_2-C \equiv C-H$

よって, A: ②:  $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-OH$

③:  $CH_3-CH_2-CH(OH)-CH_3 \rightarrow CH_3-CH_2-C \equiv C-H$

よって, A: ②:  $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-OH$

③:  $CH_3-CH_2-CH(OH)-CH_3 \rightarrow CH_3-CH_2-C \equiv C-H$

よって, A: ②:  $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-OH$

③:  $CH_3-CH_2-CH(OH)-CH_3 \rightarrow CH_3-CH_2-C \equiv C-H$

よって, A: ②:  $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-OH$

③:  $CH_3-CH_2-CH(OH)-CH_3 \rightarrow CH_3-CH_2-C \equiv C-H$

よって, A: ②:  $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-OH$

③:  $CH_3-CH_2-CH(OH)-CH_3 \rightarrow CH_3-CH_2-C \equiv C-H$

よって, A: ②:  $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-OH$

③:  $CH_3-CH_2-CH(OH)-CH_3 \rightarrow CH_3-CH_2-C \equiv C-H$

よって, A: ②:  $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-OH$

③:  $CH_3-CH_2-CH(OH)-CH_3 \rightarrow CH_3-CH_2-C \equiv C-H$

よって, A: ②:  $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-OH$

③:  $CH_3-CH_2-CH(OH)-CH_3 \rightarrow CH_3-CH_2-C \equiv C-H$

よって, A: ②:  $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-OH$

③:  $CH_3-CH_2-CH(OH)-CH_3 \rightarrow CH_3-CH_2-C \equiv C-H$

よって, A: ②:  $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-OH$

③:  $CH_3-CH_2-CH(OH)-CH_3 \rightarrow CH_3-CH_2-C \equiv C-H$

よって, A: ②:  $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-OH$

③:  $CH_3-CH_2-CH(OH)-CH_3 \rightarrow CH_3-CH_2-C \equiv C-H$

よって, A: ②:  $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-OH$

③:  $CH_3-CH_2-CH(OH)-CH_3 \rightarrow CH_3-CH_2-C \equiv C-H$

よって, A: ②:  $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-OH$

③:  $CH_3-CH_2-CH(OH)-CH_3 \rightarrow CH_3-CH_2-C \equiv C-H$

よって, A: ②:  $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-OH$

⑤: ☆10: アルコール・エーテルの酸化

C, D: 第3級アルコール or エーテル. ④, ①, ①, ①

⑥: ☆11: 金属 Na との反応

気体発生 O: アルコールなど -OH あり

X: -OH なし

①-OH: 1mol あたり,  $H_2: \frac{1}{2} \text{ mol}$

C ≠ -OH なし (アルコールでない): ①, ①, ①

⑦: ☆12: 濃硫酸の用途

・エステル化 / アルコール脱水 / カルボン酸脱水

☆13: エタノールの脱水

※ 温度や反応は暗記する!

[1]: 分子内脱水 ①  $160 \sim 170^\circ C$  (99% のアルコールも分子内)

$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-OH \xrightarrow{\text{分子内脱水}} CH_3-CH=CH-CH_3$  エチレン

[2]: 分子間脱水 ①  $130 \sim 140^\circ C$

$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-OH \xrightarrow{\text{分子間脱水}} CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3$  ジエチルエーテル

よって, D: ①  $CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3$

⑧: ☆2: 異なる文字は異なる分子

C ≠ D あり, C: ①  $CH_3-O-CH_2-CH_2-CH_3$

①  $CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3$

よって, D: ①  $CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3$

①  $CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3$

よって, D: ①  $CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3$

①  $CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3$

よって, D: ①  $CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3$

①  $CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3$

よって, D: ①  $CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3$

①  $CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3$

よって, D: ①  $CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3$

①  $CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3$

よって, D: ①  $CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3$

①  $CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3$

よって, D: ①  $CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3$

①  $CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3$

よって, D: ①  $CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3$

①  $CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3$

よって, D: ①  $CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3$

①  $CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3$

よって, D: ①  $CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3$

①  $CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3$

よって, D: ①  $CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3$

①  $CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3$

よって, D: ①  $CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3$

①  $CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3$

よって, D: ①  $CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3$

①  $CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3$



問4 分子式  $C_5H_{10}O$  で表される化合物 **A** がある。**A** をアンモニア性硝酸銀水溶液（トレンス試薬）に加えて穏やかに加熱すると、単体銀の析出が観察された。**A** を適当な触媒の存在下で還元して生成する化合物 **B** に濃硫酸を加えて加熱しても、分子内脱水は見受けられなかった。**A**、**B** の構造式を書け。

①: ☆1: 分子式を見たら即 不飽和度!

$$C_5H_{10}O \rightarrow \textcircled{0} = 1$$

②: ☆2: 異なる文字は異なる分子

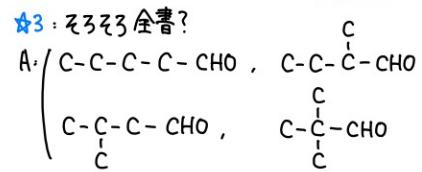
☆3: 構造決定の2大手法

今回は 0 と ① の両方はキツイ: ② 条件から絞る

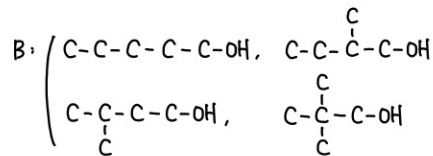
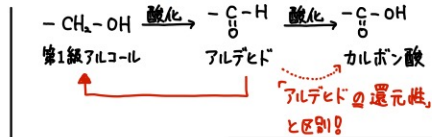
③: ☆7: アンモニア性硝酸銀水溶液 [1]



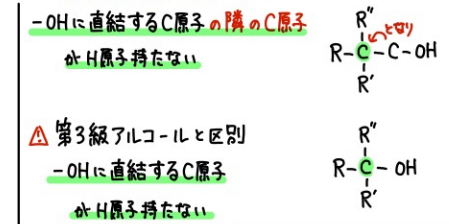
☆3: そろそろ全書?



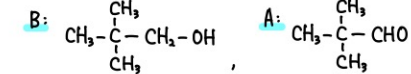
④: ☆14: アルデヒドを還元



⑤: ☆15: 分子内脱水できないアルコール

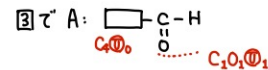


よて、これをみだすもの。

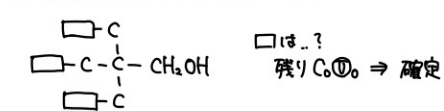


※ ③で ②: 条件から絞る、を続けると...?

使いやすい (= 強い) 条件を探す



⑤: ☆3: 最小構成で書き出してみると...?



☆16: 還元性 @ 有機化学

- [1]: アルデヒド (ホルミル) 基 (ほぼ"こみ")  
 [2]: アミアセタール構造  
 [3]: ヒドロキシケトン基

シュウ酸とかは  $\Delta$  だけと銀鏡とか陰性なのです..

問5  $C_4H_8O_2$  の分子式を持った化合物 **A**, **B**, **C** がある。**A**, **B**, **C** に炭酸水素ナトリウム水溶液を加えると、**C** だけが二酸化炭素を発生した。**B** は水酸化ナトリウム水溶液と混合して加熱すると、カルボン酸 **D** のナトリウム塩とアルコール **E** とが生成した。**D** にアンモニア性硝酸銀水溶液を加えて加熱すると銀が析出した。一方、**E** にヨウ素と水酸化ナトリウム水溶液を混合して加熱すると、黄色沈殿が生成した。また、**A** を硫酸酸性下で過マンガン酸カリウムと反応させると、コハク酸 ( $HOOC-CH_2-CH_2-COOH$ ) が生成した。**A** と **B** の構造式を書け。**C** については、考えられる構造式を全て書け。

①: ☆1: 分子式を見たら即 不飽和度!

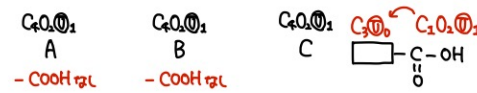
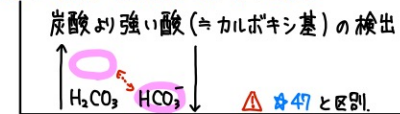
$$C_4H_8O_2 \rightarrow \textcircled{0} = 1$$

②: ☆2: 異なる文字は異なる分子

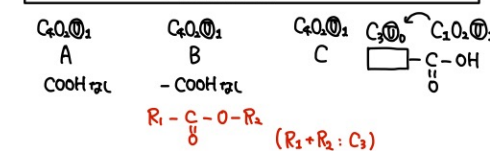
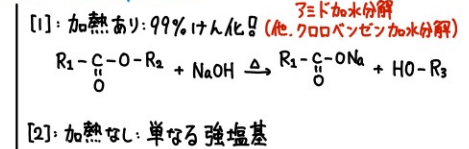
☆3: 構造決定の2大手法

今回は 0 と ① の両方はキツイ: ② 条件から絞る

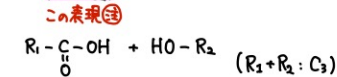
③: ☆17:  $NaHCO_3$  (重曹) を加えて発泡



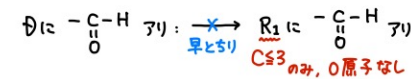
④: ☆18:  $NaOH$  aq の扱い



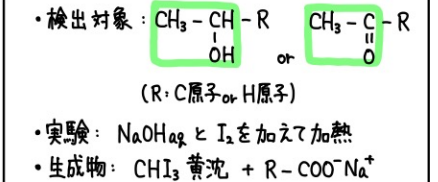
⑤:  $B \rightarrow D$  (Na 塩) + E



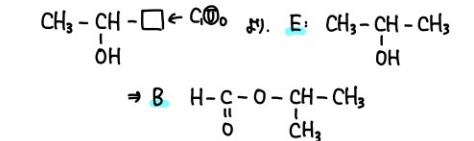
⑥: ☆7: アンモニア性硝酸銀水溶液 [1]



⑦: ☆20: ヨードホルム反応



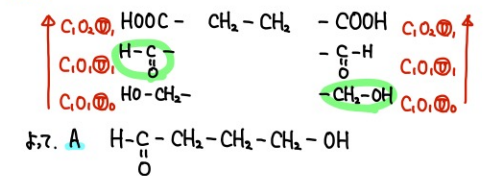
今回は ① より、左パターン



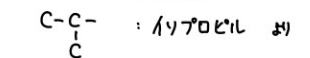
⑧: ☆8: 過マンガン酸カリウムの用途 [3] かな?  $>C=C<$  すると,  $C_4O_2$   $C_4$   $\Delta$  9: 環?



☆8: [1][2] 酸化の配分



⑨:  $C_3$ :  $C-C-C$ : プロピル



C:  $CH_3-CH_2-CH_2-\overset{\overset{O}{||}}{C}-OH$

