

第2問

C_4H_6 の分子式をもつ不飽和炭化水素 **A**, **B**, **C**, および **D** に関する以下の(a)~(h)の記述を読み, 問1~問6に答えよ。計算に必要ならば以下の値を用いよ。

水素, 炭素, 酸素の原子量はそれぞれ 1.0, 12.0, 16.0 とする

水のモル凝固点降下の値は $1.85\text{ K} \cdot \text{kg/mol}$ とする。

- (a) これらの化合物 1 mol に 1 mol の水素分子を付加させたところ, **A** と **B** からは同一の化合物 **E** が生成し, **C** からは **F** が生成した。一方, 化合物 **D** からは **E** と **F** いずれとも異なる化合物 **G** が得られた。
- (b) 化合物 **A**, **C**, **D** をアンモニア性硝酸銀水溶液に通したところ, 何も変化は起こらなかった。一方, 化合物 **B** をアンモニア性硝酸銀水溶液に通したところ, 白色沈殿が生成した。
- (c) 生成物 **E** および **F** は臭素水を脱色するが, **G** は同様な作用を示さない。
- (d) 化合物 **A** を単量体として重合反応を行なったところ, 弾性を示す高分子化合物 **H** が得られた。この **H** の弾性は, 空気中で次第に失われていくことがわかった。
- (e) 化合物 **B** と **C** を, それぞれ硫酸酸性の条件の下, 硫酸水銀(II)を触媒として水と反応させたところ, いずれの出発物質からも C_4H_8O の分子式を有する同一のケトン **I** が得られた。
- (f) 化合物 **D** を段階的に酸化し化合物 **J** を合成した。4.15 mg の **J** をはかりとり燃焼させたところ, 二酸化炭素 6.12 mg と水 1.89 mg を得た。
- (g) 化合物 **J** 1 分子から水 1 分子を脱水する反応によって化合物 **K** を合成した。得られた **K** を 200 mg はかりとり 50.0 g の水に溶解したところ, この水溶液は 0.074 K の凝固点降下を示した。
- (h) 化合物 **J** を 1.00 g はかりとり, 水に溶解し 50.0 mL の水溶液を調製した。この水溶液を 10.0 mL とり 0.300 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液で滴定したところ 11.3 mL を要した。

問1 化合物 **B** とナトリウムの反応について, 化学反応式を示せ。

問2 化合物 **E**, **F**, **G** の構造式を示し, さらに化合物 **E** と臭素の化学反応式を示せ。

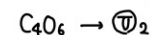
問3 化合物 **A** の構造式を示し, その重合生成物 **H** が空気中で徐々に弾性を失う理由を 30 字程度で述べよ。

問4 ケトン **I** の構造式を示せ。

問5 計算の過程とともに化合物 **J** の組成式を示せ。

問6 計算の過程とともに化合物 **J** および **K** それぞれについて, 分子式ならびに構造式を示せ。

①: ☆1: 分子式を見たら即 不飽和度!



②: ☆21: 補足情報を正確に処理

いろいろあるが, 例を挙げると...?
ex) アルカン ... 鎖式 (≠直鎖) 飽和 炭化水素
環 × 単結合のみ O原子とかなし
芳香族カルボン酸 ... ベンゼン環に
カルボキシ基が直結

今回は, 不飽和 炭化水素
($C=C$ あり (C_4H_6 で自明))

☆2: 異なる文字は異なる分子

☆3: 構造決定の 2 大手法

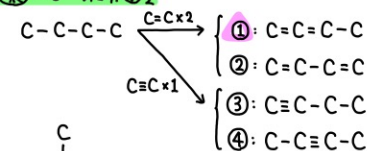
△ 今回は $\textcircled{2}$ で全書は キツそう

○ C_4 しかないのに $\textcircled{2}$: 少ないかも?

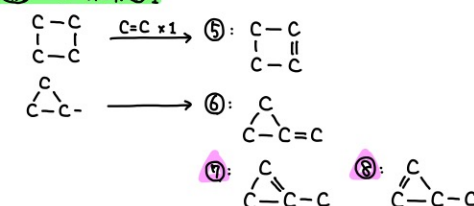
⇒ ①: 全書でやってみる

$\textcircled{2}$ = 2. (不飽和結合あり)

・ $\textcircled{2}$ = 0 のとき $\textcircled{2}$



・ $\textcircled{2}$ = 1 のとき $\textcircled{2}$



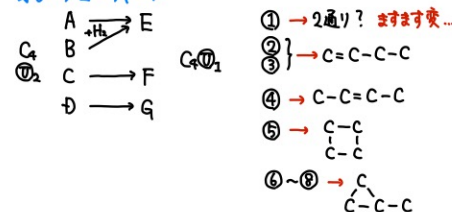
☆22: 二重結合の連続は稀

☆23: 不安定な化合物たち

・ 所与の構造が 3 員環 / 4 員環であることは あり ない
・ 途中の実験で新規に 3 員環 / 4 員環が合成されることは ほぼ ない
・ エノール形 / gem-ジオール } これは不安定で ほぼ登場しない
(2重結合が 同一元素に接続)

⇒ 今回は ②~⑥ の 5 通りだろう

④: ☆6: フロ-チャート



(d): ☆7: アンモニア性硝酸銀水溶液 [2]

☆5: 陰性条件に注目

B: 末端 $C \equiv C-H$: ③ 確定 **B** $HC \equiv C-CH_2-CH_3$

A, C, D: 末端 $C \equiv C-H$ なし

☆6: フロ-チャート

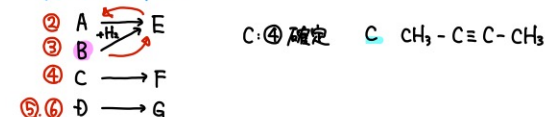


(c): ☆24: 臭素脱色

9割方 $C=C$ or $C \equiv C$, minor $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ の検出?

E, F は $C=C$ or $C \equiv C$ あり, **G** はなし

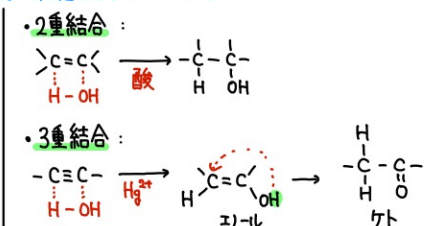
☆6: フロ-チャート



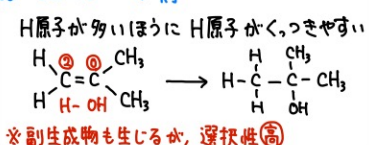
(d) ☆55: 高分子の知識まとめ (後で扱う)

確かに **A** はゴム原料

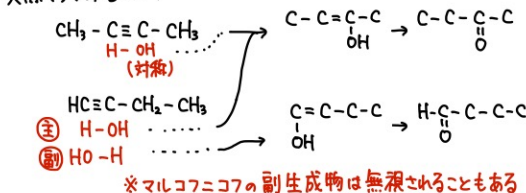
(e) ☆25: 不飽和結合への水付加



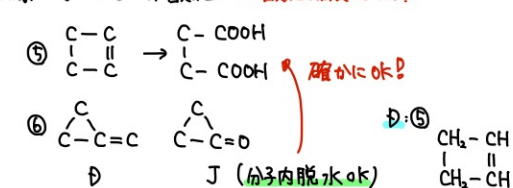
☆26: マルコフニコフ 則



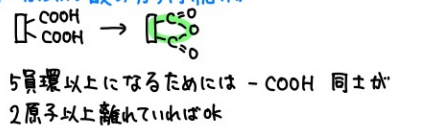
実際やってみると...



(f)(g) $D \rightarrow J$ の酸化? ⇔ 酸化開裂 です。



☆27: カルボン酸の分子内脱水



第2問

C₄H₆ の分子式をもつ不飽和炭化水素 **A**, **B**, **C**, および **D** に関する以下の(a)~(h)の記述を読み, 問1~問6に答えよ。計算に必要なならば以下の値を用いよ。

水素, 炭素, 酸素の原子量はそれぞれ 1.0, 12.0, 16.0 とする

水のモル凝固点降下の値は 1.85 K・kg/mol とする。

- (a) これらの化合物 1 mol に 1 mol の水素分子を付加させたところ, **A** と **B** からは同一の化合物 **E** が生成し, **C** からは **F** が生成した。一方, 化合物 **D** からは **E** と **F** いずれとも異なる化合物 **G** が得られた。
- (b) 化合物 **A**, **C**, **D** をアンモニア性硝酸銀水溶液に通したところ, 何も変化は起こらなかった。一方, 化合物 **B** をアンモニア性硝酸銀水溶液に通したところ, 白色沈殿が生成した。
- (c) 生成物 **E** および **F** は臭素水を脱色するが, **G** は同様な作用を示さない。
- (d) 化合物 **A** を単量体として重合反応を行なったところ, 弾性を示す高分子化合物 **H** が得られた。この **H** の弾性は, 空気中で次第に失われていくことがわかった。
- (e) 化合物 **B** と **C** を, それぞれ硫酸酸性の条件の下, 硫酸水銀(II)を触媒として水と反応させたところ, いずれの出発物質からも C₄H₈O の分子式を有する同一のケトン **I** が得られた。
- (f) 化合物 **D** を段階的に酸化し化合物 **J** を合成した。4.15 mg の **J** をはかりとり燃焼させたところ, 二酸化炭素 6.12 mg と水 1.89 mg を得た。
- (g) 化合物 **J** 1 分子から水 1 分子を脱水する反応によって化合物 **K** を合成した。得られた **K** を 200 mg はかりとり 50.0 g の水に溶解したところ, この水溶液は 0.074 K の凝固点降下を示した。
- (h) 化合物 **J** を 1.00 g はかりとり, 水に溶解し 50.0 mL の水溶液を調製した。この水溶液を 10.0 mL とり 0.300 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液で滴定したところ 11.3 mL を要した。

- 問1 化合物 **B** とナトリウムの反応について, 化学反応式を示せ。
- 問2 化合物 **E**, **F**, **G** の構造式を示し, さらに化合物 **E** と臭素の化学反応式を示せ。
- 問3 化合物 **A** の構造式を示し, その重合生成物 **H** が空気中で徐々に弾性を失う理由を 30 字程度で述べよ。
- 問4 ケトン **I** の構造式を示せ。
- 問5 計算の過程とともに化合物 **J** の組成式を示せ。
- 問6 計算の過程とともに化合物 **J** および **K** それぞれについて, 分子式ならびに構造式を示せ。

別解: ②条件から絞る でやってみると...?

※ 残りの部分構造, 最小構成, 強い条件

A C₄H₆ (a) 末端 C≡C 有 (d) ゴム原料

B C₄H₆ (a) C≡C 有 (e) C≡C 有

C C₄H₆ (a) 末端 C≡C 有 (e) C≡C 有

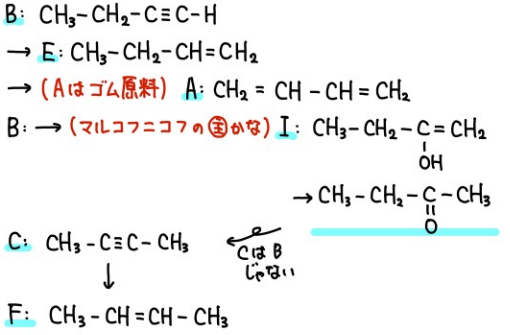
D C₄H₆ (a) 末端 C≡C 有

E C₄H₈ (c) C=C 有

I C₄H₈O (e) C=C 有

F C₄H₈ (c) C=C 有

G C₄H₈ (c) C=C 有 → 環



(f): 燃焼: Jの組成式決定

☆28: 分子式決定 (最も Basic)

A. 組成式 → H. 分子式
B. 分子量

※ 組成式を求めるときは最小のものから割る

質量: C: 6.17 × 12/44 = 1.67 mg
H: 1.89 × 2/18 = 0.21 mg
O: 4.15 - (1.67 + 0.21) = 2.27 mg

モル比: 1.67/12 : 0.21/1 : 2.27/16 = 0.139 : 0.21 : 0.141 → 最小: 0.139で割る
= 1 : 1.50... : 1.0
= 2 : 3 : 2 → 分子式: C₂H₃O₂

☆29: 沸点上昇・凝固点降下や浸透圧の利用
会合や電離に注意!

分子式: 0.074 K = 1.85 K・kg/mol · (200 × 10⁻³ / M_K) mol / (50 × 10⁻³ kg) ∴ M_K = 100
M_J = 118

分子式: C₄H₆O₄ ②

☆30: NaOH で加熱せず: 相手は酸

1/118 mol × 10.0/50.0 × n_酸 = 0.300 mol/L × 113/1000 L × 1_酸
∴ n = 2 ジカルボン酸

COOH COOH
| |
CH₂ CH₂
| |
CH₂ CH₂
| |
COOH COOH

問1: 原理を類推 (参考13-Iも参照: 反応は2種に分類可)
今回は恐らく酸化還元

Naと反応: ☆11: 金属Naとの反応
2R-OH + 2Na → 2R-O⁻Na⁺ + H₂

C≡Cの反応: ex { ☆25: 不飽和結合への水付加
☆7: アンモニア性硝酸銀水溶液 [2]
↑ 似てそう

R-C≡C-H ↔ R-C≡C⁻ + H⁺
Na⁺

本質: 2H⁺ + 2Na → H₂ + 2Na⁺
両辺に 2R-C≡C⁻を足して,
2R-C≡C-H + 2Na → 2R-C≡C⁻Na⁺ + H₂
(今回: R = CH₃-CH₂-)
2CH₃-CH₂-C≡C-H + 2Na → 2R-C≡C⁻Na⁺ + H₂

問2: E~G: すでに求めた
反応式: H₂C=CH-CH₂-CH₃ → H-C(Br)-CH(Br)-CH₂-CH₃

問3: A: H₂C=C(H)-C(H)=CH₂ (Hは [H-C(H)=C(H)-CH₂-CH₃]
O₂でここが矢印の弾性x

問4以降: すでに求めた

第3問

次の文章を読み、下の問いに答えよ。原子量は $H = 1.0$, $C = 12.0$, $O = 16.0$ とする。

化合物 **A**, **B** は、互いに異性体の関係にあり、その組成式は $C_3H_5O_2$ で表される。^①また、化合物 **A**, **B** はともに分子内に2つのエステル結合を持ち、しかも枝分かれない鎖式化合物である。^②これらの構造を明らかにするために、化合物 **A** の7.3 g をけん化したところ、0.50 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液 200 mL を必要とした。^③この反応で化合物 **A** 1分子からカルボン酸 **C** のナトリウム塩2分子とアルコール **D** 1分子が生成した。^④^①このカルボン酸 **C** 1.2 g を少量の硫酸を触媒としてエタノールを用いて完全にエステル化するとエタノール 0.92 g が消費された。^⑤

また、化合物 **B** は、化合物 **E** 1分子に水素1分子を付加することで得られる。^⑥化合物 **E** 1分子を加水分解すると、不飽和ジカルボン酸 **F** 1分子とアルコール **G** 2分子になった。^⑦このカルボン酸 **F** は加熱することで分子式 $C_4H_2O_3$ で表される酸無水物 **H** となった。^⑧また、アルコール **G** は白金などの触媒を用いて酸化すると、刺激臭のあるアルデヒドになった。^⑨^②このアルデヒドを酸化して得られるカルボン酸 **I** は還元性を示した。^⑩

問1 化合物 **A** の分子量を求めよ。またそれを求めた過程も記せ。

問2 化合物 **A** ~ **I** の構造式をかけ。

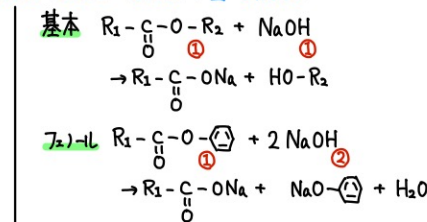
問3 下線部①の化学反応式をかけ。

問4 下線部②の性質を調べるために用いられる試薬名を2つ挙げよ。

①: 組成式は④不明

②: A, B: $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{O}- \times 2$, 枝分かれない マ-7!

③ ☆32: けん化とNaOHの量的関係



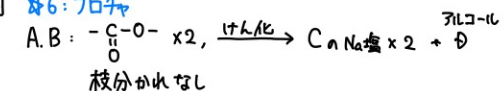
$$\frac{7.3}{M_A} \times 2 = 0.50 \text{ mol/L} \times \frac{200}{1000} \text{ L}$$

①
エステル

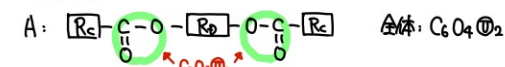
$$\therefore M_A = 146$$

③ $C_3H_5O_2$ > ④ $C_6H_{10}O_4$
↓ *1
②

④ ☆6: フロチャ



<まとめ>

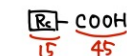


$$\therefore 2[R_C] + [R_D] = C_4O_6$$

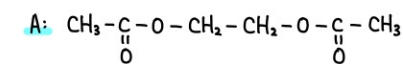
⑤: エステル化: $-\text{COOH}: -\text{OH} = 1:1$
C $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH}$

$$\frac{1.2}{M_C} = \frac{0.92}{46}$$

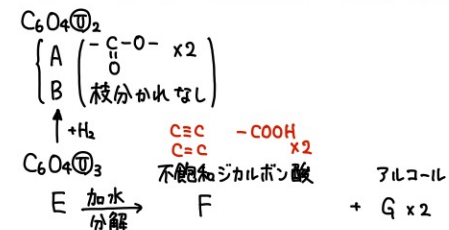
$$\therefore M_C = 60$$



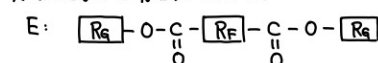
$$R_C = C_1, R_D = C_2, \text{枝分かれない}$$



⑥ ⑦ ☆6: フロチャ ☆21: 補足情報を正確に処理



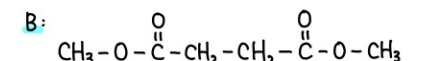
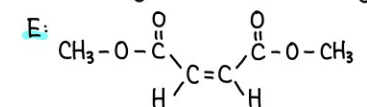
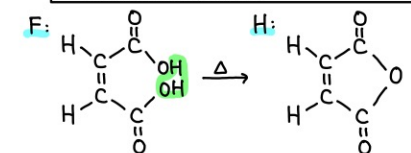
実はここまでで分かっちゃう..!



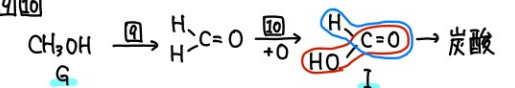
$$\begin{cases} 2[R_G] + [R_F] = C_4O_1 \\ [R_G] \geq C_1 \text{ ゼロだとエステルでない} \\ [R_F] \geq C_2O_1 \end{cases} \therefore \begin{cases} [R_G] = C_1 \\ [R_F] = C_2O_1 \end{cases}$$

⑧ ☆33: 加熱のみで脱水

・分子内の酸無水物 or 分子内エステル
・官能基の位置決定

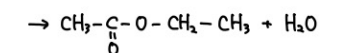


⑨ ⑩



問1-2: 済

問3: $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{OH} + \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH}$



問4: アモニア性硝酸銀水溶液

フェーリング液

第4問

次の文を読み、以下の問1～4に答えよ。原子量は H = 1.0, C = 12.0, O = 16.0 を用いよ。

炭素、水素、酸素からなる化合物 **A** がある。^①**A** の分子量は 250 であった。^②**A** 12.5 mg を完全燃焼させたところ、CO₂ 30.8 mg と H₂O 8.1 mg を生じた。^③**A** のメタノール溶液に水酸化ナトリウム水溶液を加えて加水分解し、その後その反応溶液を酸性にすると、化合物 **B**、**C** とアルコール **D** が得られた。^④**B** はナトリウムフェノキシドと二酸化炭素を高温・高圧のもとで反応させ、次に希硫酸を加えて作ることができる。^⑤

B を無水酢酸と反応させると化合物 **E** が得られた。この物質は、解熱鎮痛薬として用いられている。^⑥また、**D** を酸化すると化合物 **F** が得られた。^⑦**F** にヨウ素と水酸化ナトリウム水溶液を加えて温めると、特有の臭気をもつ化合物 **G** と **H** が得られた。^⑧**H** を水溶液中で酸性にすると **C** に変化した。^⑨^⑩

- 問1 化合物 **A** の組成式を記せ。
- 問2 文中の化合物 **A**、**B**、**C**、**D**、**G** のそれぞれの構造式を記せ。
- 問3 化合物 **D** のアルコールの異性体のうち、**D** 以外の構造式を全て記せ。
- 問4 化合物 **B**、**C**、**D** の混合物から化合物 **D** のみを分離する方法について 75 字程度で記せ。

①: A: Nナシ
②: A = 250 楽園じゃダメ
③: ☆34: 分子量既知の元素分析
・組成式を経由せず解く
・C_mH_nO_l とおき、m, n, l について解く
・C_mH_nO_l + ② O₂ → m CO₂ + $\frac{1}{2}n$ H₂O
12.5mg 30.8mg 8.1mg
↓ ÷ 250 ↓ ÷ 44 ↓ ÷ 18
0.05mmol ① ⑭ 0.70mmol ⑨ 0.45mmol
よて, m = 14, n = 18
・分子量条件 12m + n + 16l = 250 ∴ l = 4
⇒ いきなり分子式 C₁₄H₁₈O₄ ☆1
☆35: ⑩ ≤ 4 のとき
④: NaOH でけん化 + 酸 = 酸による加水分解
☆6: フローチャート
☆36: エステルの加水分解
⑩やCはconst, Oは1up
C₁₄H₁₈O₄ ⑩
エステル 2つまで → 3分割まで
☆37: 高温高圧 CO₂ = コルベツミット-フト
B ⑩やCはconst, Oは1up
☆38: 無水酢酸 = アセチル化
☆39: 有名な解熱鎮痛薬

⑦⑧ ☆20: ヨードホルム反応
⑨: ☆20: ヨードホルム反応
⑩: ☆20: ヨードホルム反応
⑪: ☆20: ヨードホルム反応
⑫: ☆20: ヨードホルム反応
⑬: ☆20: ヨードホルム反応
⑭: ☆20: ヨードホルム反応
⑮: ☆20: ヨードホルム反応
⑯: ☆20: ヨードホルム反応
⑰: ☆20: ヨードホルム反応
⑱: ☆20: ヨードホルム反応
⑲: ☆20: ヨードホルム反応
⑳: ☆20: ヨードホルム反応
㉑: ☆20: ヨードホルム反応
㉒: ☆20: ヨードホルム反応
㉓: ☆20: ヨードホルム反応
㉔: ☆20: ヨードホルム反応
㉕: ☆20: ヨードホルム反応
㉖: ☆20: ヨードホルム反応
㉗: ☆20: ヨードホルム反応
㉘: ☆20: ヨードホルム反応
㉙: ☆20: ヨードホルム反応
㉚: ☆20: ヨードホルム反応
㉛: ☆20: ヨードホルム反応
㉜: ☆20: ヨードホルム反応
㉝: ☆20: ヨードホルム反応
㉞: ☆20: ヨードホルム反応
㉟: ☆20: ヨードホルム反応
㊱: ☆20: ヨードホルム反応
㊲: ☆20: ヨードホルム反応
㊳: ☆20: ヨードホルム反応
㊴: ☆20: ヨードホルム反応
㊵: ☆20: ヨードホルム反応
㊶: ☆20: ヨードホルム反応
㊷: ☆20: ヨードホルム反応
㊸: ☆20: ヨードホルム反応
㊹: ☆20: ヨードホルム反応
㊺: ☆20: ヨードホルム反応
㊻: ☆20: ヨードホルム反応
㊼: ☆20: ヨードホルム反応
㊽: ☆20: ヨードホルム反応
㊾: ☆20: ヨードホルム反応
㊿: ☆20: ヨードホルム反応