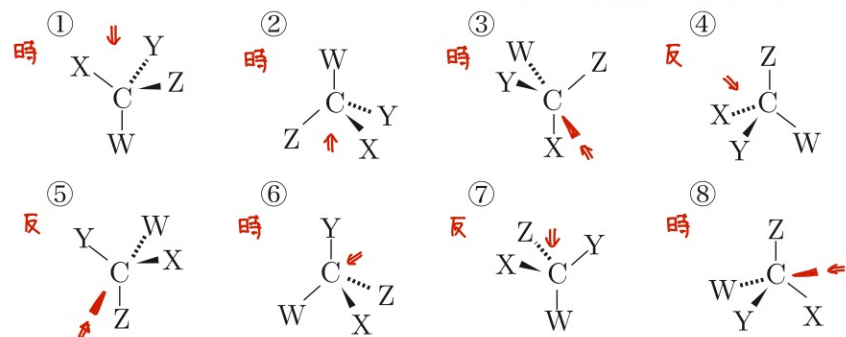


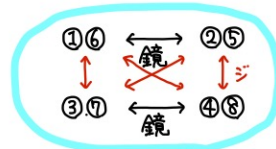
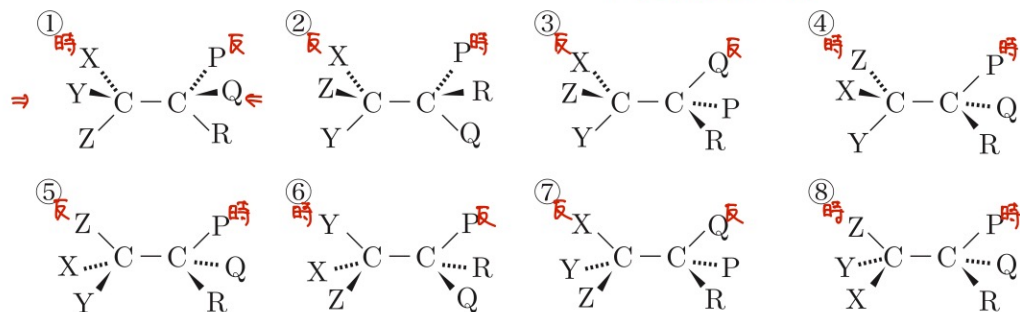
《立体化学の演習問題》

(1) 次の①～⑧のうち、同一の化合物をグループ分けせよ。C→Wの目線でX→Y→Z

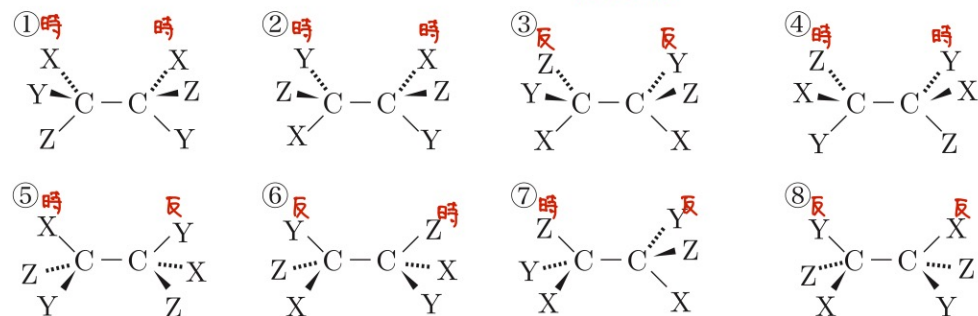


①②③④⑧ / ⑤⑥⑦

(2) 次の①～⑧のうち、同一の化合物をグループ分けせよ。XYZ/PQRの順

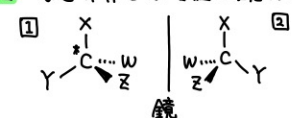


(3) 次の①～⑧のうち、同一の化合物をグループ分けせよ。外からXYZ



※それぞれのstepが、左の小問に対応しています。

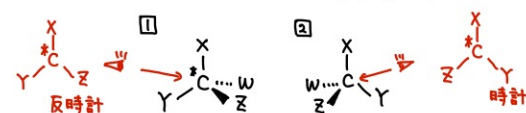
Step 1: なぜ不斉Cは1組の鏡像異性体をもつのか。



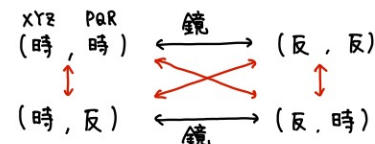
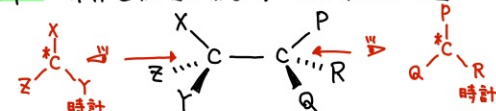
これを毎回書くのは大変: 「時計」「反時計」と区別する

① 視点の向き固定 (ex.) C→W

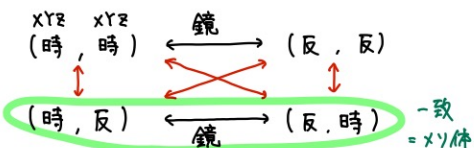
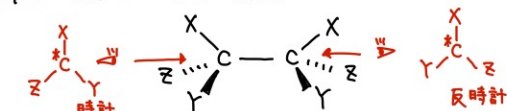
② 決まった回り方で観察 (ex.) X→Y→Z



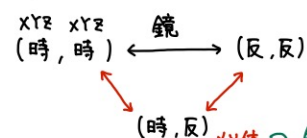
Step 2 不斉Cが2つある時: 立体異性体4種



Step 3 不斉C 2つ、かつ対称



正しくは、



・メソ体の特徴

- ・分子内対称面(心)あり
- ・不斉C あるのに光学不活性

鏡に写しても自身に重なる

第12問

次の文章を読み、問1～問5に答えよ。必要であれば以下の値を用いよ。

原子量 H: 1.0, C: 12.0, N: 14.0, O: 16.0
気体定数 $R = 8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol})$

化合物 **A** は、不斉炭素原子を1つ持つ分子式 $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO}_4$ のエステルである。**A** を塩基性の水溶液で加水分解し、次いで反応液にジエチルエーテルを加えよく混ぜた後、静置した。_(a)エーテル層から油状の化合物 **B** (沸点, 約 140°C) を得た。一方、_(b)水層を酸性にしたところ、水に溶けにくい粉末の化合物 **C** が得られた。

化合物 **B** 4.2 g は、触媒存在下に 27°C , $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ で 1245 mL の水素ガスと反応して飽和化合物 **D** を生じた。不斉炭素原子は化合物 **B** にあったが、化合物 **D** にはなかった。化合物 **B**, **D** とともに、メチル基をもたず、第一級アルコールでもなかった。

化合物 **C** はベンゼンのパラ置換体であり、次の二段階の反応で得られるものと同じであった。まずトルエンに濃硫酸と濃硝酸の混合物を作用させて化合物 **E** を合成する (第一段階)。次に、**E** を過マンガン酸カリウム水溶液と反応させた後、酸性にすると、化合物 **C** が得られる (第二段階)。

化合物 **C** を、触媒存在下で水素ガスにより還元すると、化合物 **F** が得られた。化合物 **C** から **F** への変換は、スズと塩酸によってもうまく行うことができたが、_(d)塩基性にしてジエチルエーテルで抽出しても、化合物 **F** はほとんど得られなかった。

- 問1 化合物 **A** ～ **F** の構造式を記せ。化合物 **A** は光学異性体を区別せず1つ書け。化合物 **B** では光学異性体の両方を、両者の立体的な関係がわかるように書け。
- 問2 下線部(a)において、エーテル溶液から純粋な化合物 **B** を取り出すには、どのような実験操作をすればよいか簡単に述べよ。ただし、実験は化合物 **A** を 0.1 mol 程度用いて行うとする。
- 問3 下線部(b)で水溶液を酸性にした後に、化合物 **C** を得るにはどのような実験操作をすればよいか簡単に述べよ。ただし、実験の規模は問2と同じとする。
- 問4 下線部(c)の反応について、化学反応式を書け。なお反応後、溶液は塩基性になり、過マンガン酸カリウムはすべて二酸化マンガンになった。
- 問5 下線部(d)に示す塩基性にする方法は、**F** を取り出すには適切でなかった。その理由を簡単に記せ。

①: A ☆41: 不斉炭素原子: マーク!

*Cあり, $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ あり (Max 2つ)

C_{12}NO_4 ⑦

②: 抽出操作

$\text{---}\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{---} \xrightarrow{\text{加水分解}} \text{---}\text{COO}^-\text{Na}^+ \text{ B } \text{HO}-\text{---} \text{塩基性}$

$\downarrow \text{H}^+$

$\text{---}\text{COOH} \text{ C } \text{---}\text{COOH}$

③, ④

*B $\xrightarrow{+\text{H}_2}$ *なし D

$\left\{ \begin{array}{l} -\text{CH}_3 \text{ なし,} \\ -\text{CH}_2-\text{OH} \text{ なし} \end{array} \right.$

⑤, ⑥

$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_3 \xrightarrow{\text{ニトロ化}} \text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$

$\downarrow \text{☆8. KMnO}_4 \text{ ④}$

$\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$

〈ここまでまとめ〉

A $\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{---}$

*Cあり $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2$

$\therefore \text{---}\text{OH} \text{ C}_5\text{H}_9\text{O}_2 \xrightarrow{\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2} \text{C}_5\text{H}_8\text{O}$

$2 = \frac{1}{2} \left(\frac{5}{2} \times 2 + 2 - \frac{8}{1} \right)$ M=84

⇒図に戻る。B中の不飽和結合を

$\frac{4.2}{84} \text{ mol} \times n = \frac{10^5 \text{ Pa} \cdot 1.245 \text{ L}}{R \times 300 \text{ K}} \therefore n=1$

つまり、B: ⑦より、

B: $\text{---}\text{OH} \text{ C}_5\text{H}_9\text{O}_2$

$\left\{ \begin{array}{l} \text{C}=\text{C} \times 1, \text{ ⑦} \times 1 \\ -\text{CH}_3 \text{ なし, } -\text{CH}_2-\text{OH} \text{ なし} \end{array} \right.$

$\downarrow +\text{H}_2$

D: $\text{---}\text{OH} \text{ C}_5\text{H}_{10}$

$\left\{ \begin{array}{l} \text{⑦} \times 1 \\ -\text{CH}_3 \text{ なし, } -\text{CH}_2-\text{OH} \text{ なし} \end{array} \right.$

よて、D:

$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$

☆56: 環状分子 + 不斉炭素 cf. ☆41

「X≠Y」かつ「①と②の読み方が異なる」

② ← *C → ①

① ← X → ②

① ← Y → ②

① ← CH=CH-CH₂-CH₂- →

② ← -CH₂-CH₂-CH=CH- →

①≠② あり, C は不斉炭素

① ← CH₂-CH=CH-CH₂- →

② ← -CH₂-CH=CH-CH₂- →

①=② あり, C は不斉炭素でない

☆57: 遠隔不斉操作

・対称性作り&崩し

$\begin{array}{c} \text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} \quad \text{CH}-\text{OH} \\ | \quad | \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \end{array} \xrightarrow{+\text{H}_2, \text{対称性}} \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}-\text{OH} \\ | \quad | \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \end{array}$

$\downarrow -\text{H}_2\text{O}, \text{対称性}$

$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ | \quad | \\ \text{HO}-\text{CH} \quad \text{CH}-\text{OH} \\ | \quad | \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \xrightarrow{\text{対称性}} \begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2 \\ | \quad | \\ \text{CH} \quad \text{CH}-\text{OH} \\ | \quad | \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$

Bの候補は以下3つ

$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} \quad \text{CH}-\text{OH} \\ | \quad | \\ \text{CH}=\text{CH} \quad \text{CH}_2 \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} \quad \text{CH}-\text{OH} \\ | \quad | \\ \text{CH}=\text{CH} \quad \text{CH}_2 \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH} \\ | \quad | \\ \text{CH}_2 \quad \text{C}-\text{OH} \\ | \quad | \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \end{array}$

不斉なし Bはこれ! ☆23 E)-型

⑦: ☆40: アニリンの製法

$\text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}_2$ ショートカット

C $\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH} \xrightarrow{\text{F}} \text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$

- 問1: B
- $\begin{array}{c} \text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} \quad \text{C}-\text{OH} \\ | \quad | \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} \quad \text{C}-\text{OH} \\ | \quad | \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \end{array}$
- 問2 CaCl_2 を加えてエーテル層の水を除去 → 3液を蒸留
- 問3 ①ろ過 ②エーテルと CaCl_2 加えて抽出
- 問4 半反応式
- $\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$
- $\text{R}-\text{CH}_3 + 7\text{OH}^- \rightarrow \text{R}-\text{COO}^- + 5\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^-$
- 問5 : $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}^-$ とおろしちゃう

第13問

次の文章を読み、以下の問いに答えよ。原子量は H：1.0, C：12, N：14, O：16 とする。

分子量 350 以下の化合物 **A** は、分子内にエステル結合とアミド結合を1つずつ持つ。**①**化合物 **A** に塩化鉄(III)水溶液を加えたところ、紫色に呈色した。**②**化合物 **A** を完全に加水分解したところ、化合物 **B**, **C**, **D** が生成したので、これらを分離した。**③**

化合物 **B** は芳香族化合物であり、**B** に亜硝酸ナトリウムと希塩酸を加えて加熱すると、気体の発生とともに化合物 **E** が得られた。**④****E** は工業的には**①**クメン法と呼ばれる方法によって製造される化合物であった。**⑤**化合物 **E** を水酸化ナトリウム水溶液と反応させて得られる化合物 **F** の固体に対し、二酸化炭素を高温・高圧下で反応させた後に希硫酸を加えると、化合物 **G** が得られた。**⑥**化合物 **C** は芳香族化合物であり、化合物 **G** を触媒下で水素化アルミニウムリチウム LiAlH_4 によって十分に還元することで得られる化合物であった。**⑦**化合物 **D** は炭素、水素、酸素からなる鎖式化合物であり、化合物 **D** 1.00 g に対して十分な量の炭酸水素ナトリウム水溶液を加えると、標準状態における体積に換算して 307 mL の気体が発生した。**⑧**また、化合物 **D** には、自身を含めて3種類の立体異性体が存在した。**⑨**

- 問1 下線部①について、クメン法ではベンゼンを原料として3段階の反応を起こすことで化合物 **E** を合成している。この3段階の反応をそれぞれ化学反応式で記せ。ただし、反応式中の有機化合物は構造式で記せ。
- 問2 化合物 **B**, **C**, **G** の構造式を記せ。
- 問3 化合物 **D** の分子量を整数で記せ。
- 問4 化合物 **D** の構造式を記せ。
- 問5 化合物 **A** の構造式を記せ。
- 問6 化合物 **B**, **C**, **G** の分離操作は、次のように行った。空欄 **ア** には酸性、塩基性のいずれかを選んで記し、また **イ** ～ **エ** には当てはまる物質を後の選択肢から選び記号で記せ。
- 化合物 **A** を **ア** 条件下で十分加熱した後、エーテルを加えて分液し、水層1とエーテル層1を得た。水層1にエーテルと **イ** を加えて分液した後、分離したエーテル層を濃縮すると化合物 **B** が得られた。また、エーテル層1には **ウ** 水溶液を加えて分液し、水層2とエーテル層2を得た。エーテル層2を濃縮すると化合物 **C** が得られた。さらに水層2にエーテルと **エ** を加えて分液した後、分離したエーテル層を濃縮すると化合物 **D** が得られた。

〔選択肢〕

- (a) 塩酸
- (b) 水酸化ナトリウム
- (c) 二酸化炭素
- (d) 炭酸水素ナトリウム
- (e) アンモニア

