

第5問

次の文(a), (b), (c)を読んで、問1～問6に答えよ。ただし、原子量は、H = 1.0, C = 12.0, N = 14.0, O = 16.0 とする。

(a) ベンゼン環の炭素原子間の結合はすべて同等であるので、単結合と二重結合の位置を交換してもよい。たとえばトルエンの場合、図1に示すように単結合と二重結合の位置を交換した(ア)と(イ)は全く同等であり、(ウ)のように表すことができる。(ウ)の対称性を考慮すると、C<sup>3</sup>とC<sup>7</sup>およびC<sup>4</sup>とC<sup>6</sup>はそれぞれ「環境が同じ炭素原子」どうしであり、C<sup>1</sup>, C<sup>2</sup>, C<sup>5</sup>はいずれも「環境が同じ炭素原子」をもっていない、といえる。したがって、トルエンの「環境が異なる炭素原子」はC<sup>1</sup>, C<sup>2</sup>, C<sup>3</sup> (C<sup>7</sup>と同等), C<sup>4</sup> (C<sup>6</sup>と同等), C<sup>5</sup>の5種類である。」<sup>①</sup>

芳香族化合物 **A**, **B**, **C**, **D** (分子式はいずれも C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>)<sup>②</sup> について「環境が異なる炭素原子」は、それぞれ3, 5, 4, 6種類であった。<sup>③</sup> 化合物 **A** に濃硝酸と濃硫酸の混合物を反応させると、化合物 **E** が生成した。さらに、化合物 **E** にスズと濃塩酸を作用させたのち強塩基で処理すると、分子量 121 の化合物 **F** が得られた。<sup>④</sup> 一方、化合物 **B** に過マンガン酸カリウム水溶液を反応させると、化合物 **G** となった。また、化合物 **C** に過マンガン酸カリウム水溶液を反応させて生成した化合物を加熱すると、酸無水物 **H** が得られた。<sup>⑤</sup>

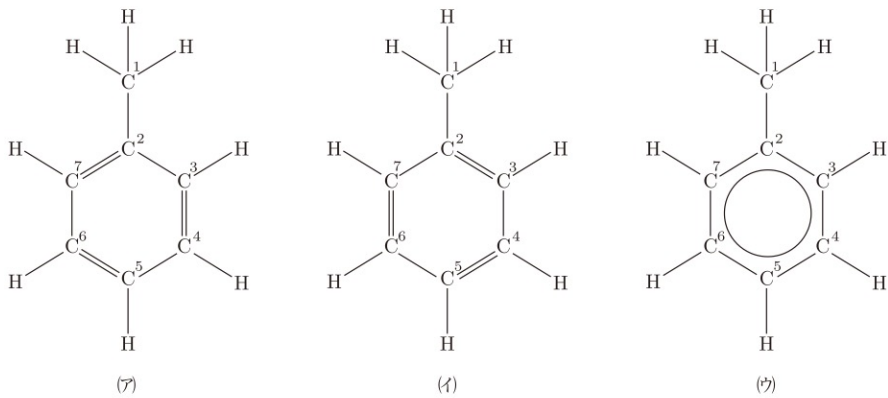
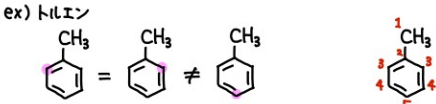


図1

- 問1 化合物 **B**, **D**, **F**, **H** の構造式をそれぞれ記せ。
- 問2 化合物 **A** から化合物 **E** を得る反応において、53.0 g の化合物 **A** を反応させたところ、その 80.0 % が化合物 **E** となった。化合物 **E** は何 g 得られたか。有効数字 3 桁で答えよ。

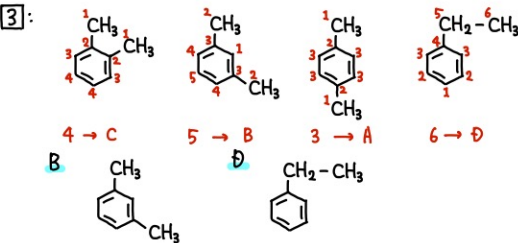
①: “環境が同じか” ⇒ そのた“け 赤くしても同じか”



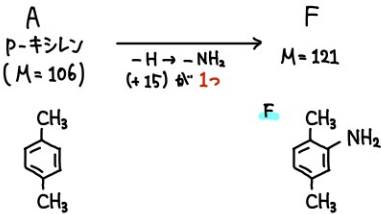
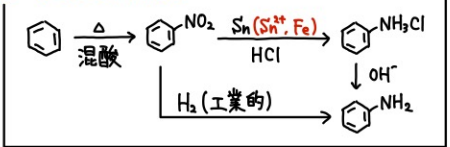
※ H原子の環境と、C原子の環境とがある

②: C<sub>8</sub>⑦<sub>4</sub>, ③ + C<sub>2</sub>⑦<sub>0</sub>

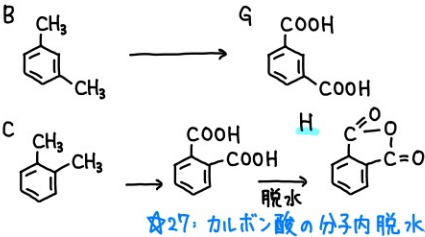
☆3: 構造決定の2大手法 ①: 全書



④: ☆40: アニリンの製法



⑤: ☆8: 過マンガン酸カリウムの用途 [4] (塩基性とはないが)



問1: 上参照

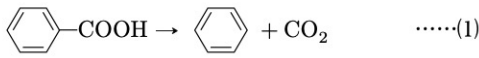
問2: 略

次の文(a), (b), (c)を読んで、問1～問6に答えよ。ただし、原子量は、H = 1.0, C = 12.0, N = 14.0, O = 16.0 とする。

(b) グリセリンの3個のヒドロキシ基がすべてエステル結合になっている化合物 **I** と **J** (分子式はいずれも  $C_{24}H_{20}O_9$ ) がある。化合物 **I** の分子中には1個の不斉炭素原子がある。1 mol の化合物 **I** を硫酸水溶液中で完全に加水分解すると、芳香族カルボン酸 **K**, **L**, **M**, およびグリセリンが、それぞれ1 mol ずつ得られた。化合物 **K**, **L**, **M** のいずれにも不斉炭素原子はなかった。また、化合物 **L** は、カルボキシ基の *p*- (パラ) の位置に置換基をもっていた。一方、1 mol の化合物 **J** を加水分解したところ、1 mol のグリセリンとともに、1 mol の化合物 **L** と 2 mol の化合物 **M** が得られた。

化合物 **K**, **L**, **M** のそれぞれに銅触媒を加えて加熱したところ、いずれも脱二酸化炭素反応 (注) を起こし、同一生成物 **N** が得られた。一方、化合物 **N** を等モル量の水酸化ナトリウム水溶液と反応させてから、高温・高圧下で二酸化炭素と反応させ、希硫酸を加えたところ、化合物 **K** が生成した。化合物 **K** の水溶液に塩化鉄 (III) 水溶液を加えると紫色を呈した。

(注) 脱二酸化炭素反応：たとえば、安息香酸の場合は(1)式のように反応して、二酸化炭素を発生する。



- 問3 芳香族カルボン酸 **K**, **L**, **M** の構造式を記せ。
- 問4 化合物 **I** として考えられる構造異性体の数を記せ。ただし、光学異性体は区別しないものとする。
- 問5 化合物 **J** として考えられる構造異性体のうち、不斉炭素をもたない異性体の構造式を記せ。

(c) 化合物 **D**, **E**, **F**, **G**, **N** が溶けているエーテル溶液に図2に示す操作をして、化合物の分離を行った。なお、これらは(a)および(b)で扱った化合物である。

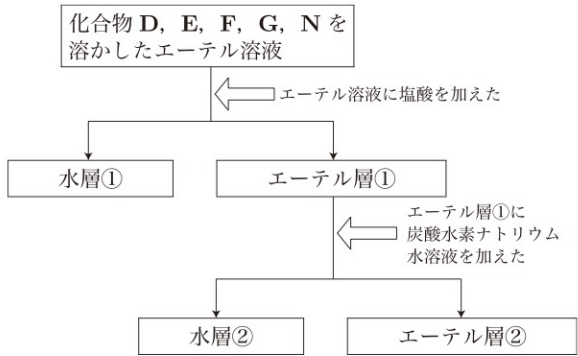
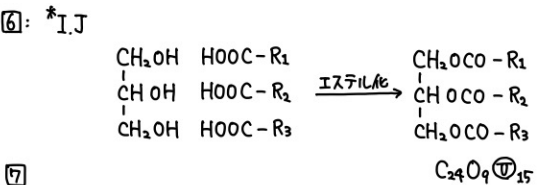


図2

問6 化合物 **D**, **E**, **F**, **G**, **N** の中から、エーテル層②に含まれるものをすべて選び、その記号を記せ。



⑦

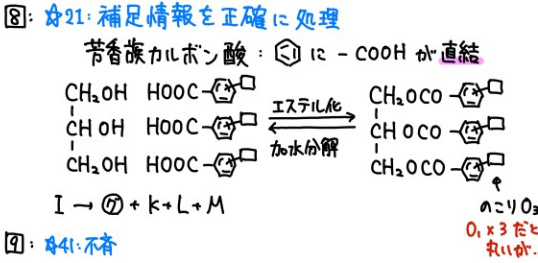
☆41: 不斉炭素原子: マーク!

4つの異なる原子団が結合

・環状のとき: ☆57

・油脂: グリセリンの真ん中のCは不斉になり易い。

$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-OCO-R}_1 \\ | \\ \text{*CH-OCO-R}_2 \\ | \\ \text{CH}_2\text{-OCO-R}_3 \end{array} \quad \text{R}_1 \neq \text{R}_3 \text{ ならば不斉}$



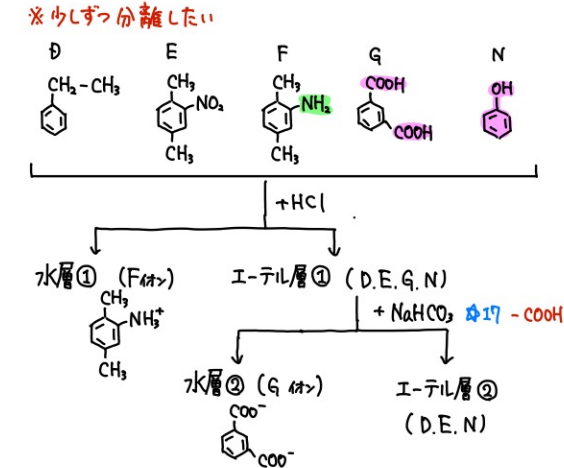
⑭: ☆42: 塩化鉄(III)aqで紫色呈色

c1ccccc1O や c1ccccc1[O-] 検出 (他の置換基あってもOK)

- 問3: 上参照
- 問4: ※Cありのもと、まん中で場合分け
- $\begin{bmatrix} \text{M} \\ \text{L} \\ \text{M} \end{bmatrix}$     3通り
- 問5:  $\begin{bmatrix} \text{M} \\ \text{L} \\ \text{M} \end{bmatrix}$     723 OK

☆43: 水溶性

$\begin{cases} \text{水層} \dots \text{イオン} + \text{-部} \text{の分子} \\ \text{エーテル層} \dots \text{ほとんどの有機化合物 (特に芳香族)} \end{cases}$



## 第6問

次の文を読み、以下の問1および問2に答えよ。

$C_4H_{10}O$ で表される4種類の鎖状アルコール **A** ~ **D** がある。これらを脱水すると、アルケンが生じる。生じたアルケンには、幾何異性体を考慮しない場合、**E**, **F**, **G** の3種類の構造異性体が存在し、考慮した場合 ア 種類の異性体が存在する。**A** からは**E**のみが、**B**からは**F**のみが、**C**からは**E**と**G**が生じた。また、二クロム酸カリウムを用いて**D**を酸化しようと試みたが、変化はなかった。これら**E**, **F**, **G**の中から、臭素を付加しても不斉炭素原子を持たない化合物が生じるアルケンを選び、このアルケンに水素を付加するとアルカン **H**が生じた。

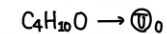
アルケン**E**, **F**, **G**をそれぞれオゾン分解すると、**E**からは**I**と**J**が生じ、**F**からは**I**と**K**が生じ、**G**からは**L**だけが生じた。こうして得られた**I**, **J**, **L**はさらに酸化することができたが、**K**は簡単に酸化することができなかった。

なお、**I** ~ **L**の化合物の中で、酢酸カルシウムの乾留により合成することができる化合物は、飽和1価アルコール **M**の酸化によっても合成することができる。

問1 ア にあてはまる数字を答えよ。

問2 **A** ~ **M**の構造式を書け。

①: ☆1: 分子式を見たら即 不飽和度!

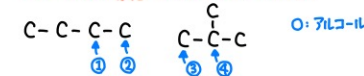


②: ☆2: 異なる文字は異なる分子

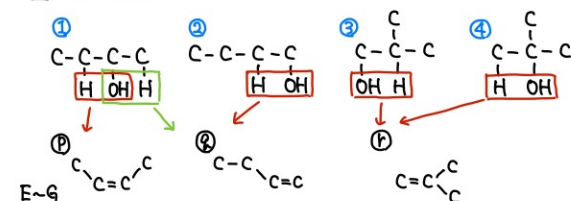
☆3: 構造決定の2大手法

今回は  $C_4O_2⑩_0$ : ①: 全書でやってみる (実は第1日と同じ)

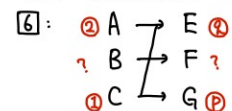
コツ: まずC骨格 → 次にOをつけ足す



③~⑤ **A**~**D**

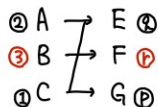


問1: ②, ③, ④, ⑤ の4通り

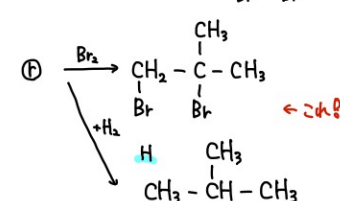
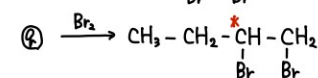
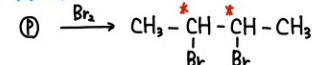


⑦: ☆10: アルコール・エーテルの酸化

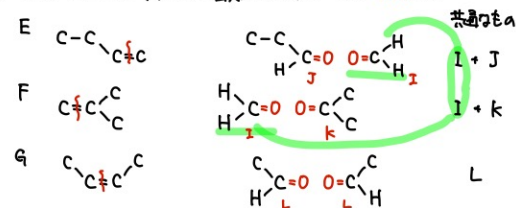
酸化不可 = 第3級  $\text{D}$ : ④ (⇒  $\text{B}$ : ③)



⑧ (☆24)

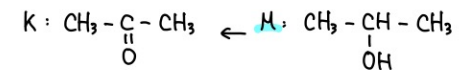
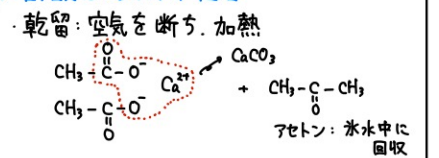


⑨: オゾン分解 (ただの酸化開裂) cf. ☆8 [3]



⑩: ☆8 [3]: ケトンは更に酸化されない

☆44: 酢酸カルシウムの乾留





第7問

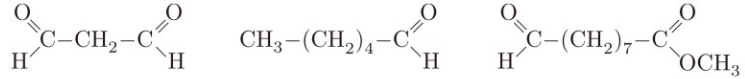
次の文章を読み、問1～問4に答えよ。必要があれば原子量として H = 1.0, C = 12.0, O = 16.0 を用いよ。

油脂は、3分子の脂肪酸と、3価アルコールであるグリセリン1分子がエステル結合した化合物である。天然物から抽出し、精製したある油脂 **A** の構造を明らかにするため、以下の実験を行った。

(実験1) 油脂 **A** 44.1 g を完全に水酸化ナトリウムで加水分解すると、4.60 g のグリセリンとともに、直鎖不飽和脂肪酸 **B** と直鎖飽和脂肪酸 **C** のそれぞれのナトリウム塩が得られた。

(実験2) 油脂 **A** 3.00 g に、白金触媒存在下で水素を付加させると、標準状態で 305 mL の水素が消費され、油脂 **D** が得られた。油脂 **A** は不斉炭素原子を含んでいたが、油脂 **D** は不斉炭素原子を含んでいなかった。

(実験3) 脂肪酸 **B** をメタノールと反応させてエステル化した後に、オゾン分解すると、次の3種類のアルデヒドが1:1:1の物質量の比で得られた。



- 問1 油脂 **A** の分子量を求めよ。
- 問2 油脂 **A** の1分子に含まれる炭素-炭素間二重結合の数を書け。
- 問3 脂肪酸 **B** の構造を次の例にならって示せ。ただし、二重結合の立体構造(シスおよびトランス異性体の区別)は問わない。

(例)  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{COOH}$
- 問4 脂肪酸 **B** および **C** をそれぞれ  $\text{R}_1\text{COOH}$ ,  $\text{R}_2\text{COOH}$  と略記する。 $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  を用いて油脂 **A** および **D** の構造式を示せ。

- ・油脂とは...?  
グリセリン1分子と高級脂肪酸3分子によるトリエステル  
**C数④ 鎖式1価カルボン酸**
- ・天然に存在する脂肪酸の特徴  
1. 直鎖状(枝分かれしない)  
2. 不飽和結合は、シスC=Cのみ(トランスやC≡Cはない)  
3. C数は偶数(炭化水素基はC数奇数)
- ・覚えておくべき脂肪酸  

・パルミチン酸	飽和	$\text{C}_{15}\text{⑩}_0-\text{COOH}$	
・ステアリン酸	脂肪酸	$\text{C}_{17}\text{⑩}_0-\text{COOH}$	
・オレイン酸		$\text{C}_{17}\text{⑩}_1-\text{COOH}$	9
・リノール酸	不飽和脂肪酸	$\text{C}_{17}\text{⑩}_2-\text{COOH}$	6.9
・リレン酸		$\text{C}_{17}\text{⑩}_3-\text{COOH}$	α: 3.6.9
- ・計算のコツ

☆45: 油脂の計算のコツ

・トリステアリン酸グリセリド:  $M = 890$  を暗記  
 $\begin{bmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}_\text{B} \\ \text{R}_\text{B} \\ \text{R}_\text{C} \end{bmatrix}$

・以下の変形2種でほとんどの脂肪酸はカバー  
変形①: 分子式が±28する変形(エチレン基- $\text{CH}_2-\text{CH}_2$ -)  
$$\begin{array}{c} \text{C}_n\text{⑩}_0- \\ \text{ステアリン酸} \end{array} \begin{array}{l} \xrightarrow{+28} \text{C}_{17}\text{⑩}_0- \xrightarrow{+28} \text{C}_{19}\text{⑩}_0- \\ \xrightarrow{-28} \text{C}_{15}\text{⑩}_0- \xrightarrow{-28} \text{C}_{13}\text{⑩}_0- \\ \text{パルミチン酸} \end{array}$$

変形②: 分子量が-2する変形  
$$\begin{array}{c} \text{C}_n\text{⑩}_0- \\ \text{ステアリン酸} \end{array} \xrightarrow{-\text{CH}_2-\text{CH}_2-} \text{C}_{n-1}\text{⑩}_1- \xrightarrow{-2\text{H}} \text{C}_{n-1}\text{⑩}_2- \xrightarrow{-2\text{H}} \text{C}_{n-2}\text{⑩}_3- \dots$$

→  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{H}$

→  $\text{C}_{17}\text{⑩}_1-$  (オレイン酸) →  $\text{C}_{17}\text{⑩}_2-$  (リノール酸) ...

・これらの変形により、油脂の構造を予測できる

- 例:  $M = 888$  : -2の変形 × 1 :  $\begin{bmatrix} \text{オレイン酸} & \text{C}_{17}\text{⑩}_1- \\ \text{ステアリン酸} & \text{C}_{17}\text{⑩}_0- \\ \text{ステアリン酸} & \text{C}_{17}\text{⑩}_0- \end{bmatrix}$
- $M = 886$  : -2の変形 × 2 :  $\begin{bmatrix} \text{オレイン酸} & \text{C}_{17}\text{⑩}_1- \\ \text{オレイン酸} & \text{C}_{17}\text{⑩}_1- \\ \text{ステアリン酸} & \text{C}_{17}\text{⑩}_0- \\ \text{リノール酸} & \text{C}_{17}\text{⑩}_2- \\ \text{ステアリン酸} & \text{C}_{17}\text{⑩}_0- \\ \text{ステアリン酸} & \text{C}_{17}\text{⑩}_0- \end{bmatrix}$

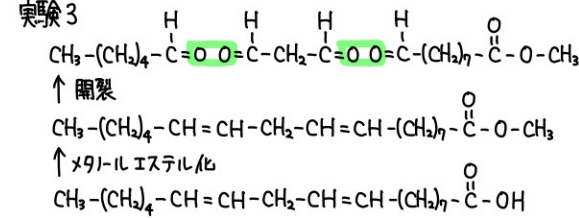
実験1: ケン化  
$$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OCO}-\text{R}_1 \\ \text{CHOCO}-\text{R}_2 \\ \text{CH}_2\text{OCO}-\text{R}_3 \end{array} + 3\text{NaOH} \rightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \text{CHOH} \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} + \begin{array}{c} \text{NaOOC}-\text{R}_1 \\ \text{NaOOC}-\text{R}_2 \\ \text{NaOOC}-\text{R}_3 \end{array}$$
$$\frac{44.1}{M_A} = \frac{4.60}{92} \quad \therefore M_A = 882$$

予想 -2の変形 × 4 かつ 1つは飽和脂肪酸  
・ $\text{C}_{17}\text{⑩}_0-$ ,  $\text{C}_{17}\text{⑩}_0-$ ,  $\text{C}_{17}\text{⑩}_4-$   
・ $\text{C}_{17}\text{⑩}_0-$ ,  $\text{C}_{17}\text{⑩}_2-$ ,  $\text{C}_{17}\text{⑩}_2-$  ←有名脂肪酸のみはこし  
但し、 $\text{C}_{19}$ ,  $\text{C}_{17}$ ,  $\text{C}_{15}$  みたいなパターンもあり得る

実験2: ☆46: 整数条件の活用  
真面目に計算しないで大体でOK  
C=C 1つにつき  $\text{H}_2$  は1つ付加  
$$\frac{3.00}{882} \times n = \frac{305 \times 10^{-3}}{22.4} \quad \therefore n = 4$$

(というか  $M_A = 882$  で知ってたけど)

$$\begin{array}{c} \text{R}_\text{B} \\ \text{R}_\text{B} \\ \text{R}_\text{C} \end{array} \text{ or } \begin{array}{c} \text{R}_\text{B} \\ \text{R}_\text{C} \\ \text{R}_\text{C} \end{array} \xrightarrow{\text{H}_2} \text{不斉④} \begin{array}{c} \text{R}_\text{C} \\ \text{R}_\text{C} \\ \text{R}_\text{C} \end{array} \leftarrow \text{これを除外}$$



- 問1~3: 済
- 問4: Bは  $\text{C}=\text{C} \times 2$  より (B,B,C)  
A: \*Cありより D  
 $\begin{bmatrix} \text{R}_1 \\ \text{R}_1 \\ \text{R}_2 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} \text{R}_2 \\ \text{R}_2 \\ \text{R}_2 \end{bmatrix}$

第8問

次の文章を読み、以下の問1～問4に答えよ。必要であれば、原子量として H = 1.0, C = 12.0, N = 14.0, O = 16.0 を用いよ。

炭素・水素・窒素・酸素からなる中性物質 **A** がある。<sup>1</sup>その分子量は 257 であり、<sup>2</sup>元素分析値は、炭素 65.40 %, 水素 4.29 %, 窒素 5.46 % であった。<sup>3</sup>この化合物を水酸化ナトリウム水溶液で加水分解した後、<sup>4</sup>その溶液中に二酸化炭素を十分に吹き込み、エーテルで抽出した。<sup>5</sup>このエーテル層からパラ二置換ベンゼン化合物 **B** が得られた。<sup>6</sup>水層は塩酸で酸性とし、エーテル抽出するとパラ二置換ベンゼン化合物 **C** が得られた。<sup>7</sup>化合物 **B** に無水酢酸を作用させたところ、パラ二置換ベンゼン化合物 **D** が得られた。<sup>8</sup>また、化合物 **B** を過マンガン酸カリウム水溶液中で加熱し、次いで塩酸で酸性にして化合物 **E** を得た。<sup>9</sup>一方、化合物 **C** にスズと塩酸を作用させた後、中和し化合物 **F** を得た。<sup>10</sup>この **F** の水溶液に亜硝酸ナトリウムを加え、氷で冷やししながら希塩酸を加えると、不安定な化合物 **G** の水溶液が得られた。<sup>11</sup>この溶液を加熱したところ、化合物 **E** が得られた。<sup>12</sup>

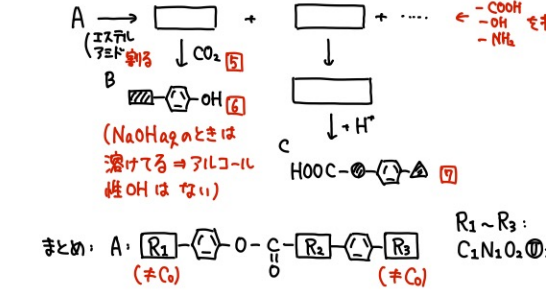
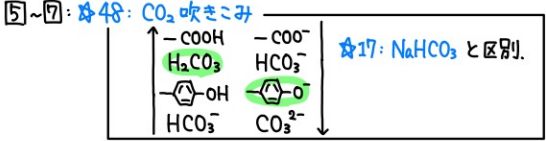
- 問1 化合物 **A** の分子式を書け (計算式も示すこと)。
- 問2 化合物 **A** ～ **G** の構造式を書け。
- 問3 化合物 **B** と **C** の分離が上記の操作で可能である理由を記せ。
- 問4 化合物 **G** がもつ不安定な官能基には多くの反応が知られている。設問中の反応以外に、この官能基が起こす反応をかけ。また、その生成物にはどのような用途があるか記せ。

① AはC.H.O.Nからなる  
② ☆47: 奇数分子量⇔H原子数  
N原子の存在を疑う  
(分子量とH.N原子の偶奇は一致するため)

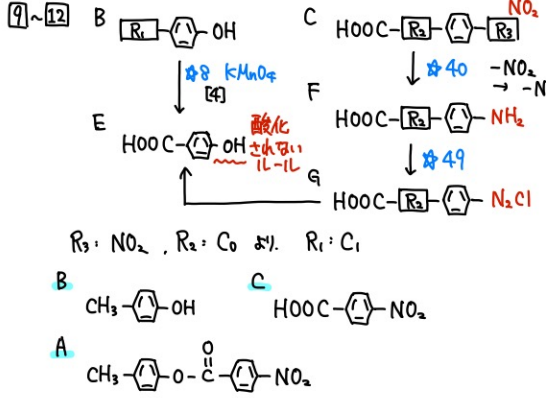
恐らく N=1. べつちんは N多いいけど...!  
③ ☆34: 分子量既知の元素分析  
☆46: 整数条件の活用

C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N<sub>1</sub> とする. (C 12 H 10 O 4 N 1 ∈ N)  
12 C = 257 × 65.4 / 100 ∴ C = 14  
10 H = 257 × 4.29 / 100 ∴ H = 11  
14 N = 257 × 5.46 / 100 ∴ N = 1  
12 C + 10 H + 16 O + 14 N = 257 ∴ O = 4  
以上より, C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>4</sub> ☆1 → ⑩<sub>10</sub> ☆35: ⑩ ≥ 4

④: ☆18: NaOHaq の扱い [1] : Nあり ⇒ アミドの可能性も.



⑧: ☆38: 無水酢酸 = アセチル化 (-OH基あるからあたりまえ)



問1・問2: 済  
問3: ↑  
-COOH  
H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>  
-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-OH  
HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>  
↓  
-COO<sup>-</sup>  
HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>  
-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-O<sup>-</sup>  
CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>  
H 方のみ反応させたい  
問4: カップリング. 染色

