

第9問

次の文章を読んで、〔1〕～〔6〕の問いに答えよ。ただし、原子量はH：1.0、C：12.0、O：16.0とする。

炭素、水素、酸素からなる分子量 250 以下の化合物 **A**、**B** がある。化合物 **A**、**B** の分子式は同一で、**A**、**B** は互いに構造異性体の関係にあるが、不斉炭素原子は存在しない。^①化合物 **A** 24.5 mg を完全に燃焼させることにより、水 19.4 mg および二酸化炭素 56.7 mg がそれぞれ得られた。^②化合物 **A** 50.0 mg を完全に加水分解したところ、化合物 **C** 25.4 mg、化合物 **D** 13.2 mg、および化合物 **E** 19.2 mg がそれぞれ得られた。^③同様に化合物 **B** 50.0 mg を完全に加水分解したところ、化合物 **D** 13.2 mg、化合物 **F** 25.4 mg、および化合物 **G** 19.2 mg がそれぞれ得られた。^④化合物 **C**、**D**、**E**、**F**、**G** は全て水に溶け、化合物 **C**、**F** の水溶液は弱い酸性を示した。化合物 **D**、**E**、**G** は不飽和結合を持たない炭素数 2 以上の化合物で、それらの水溶液は中性であった。^⑤

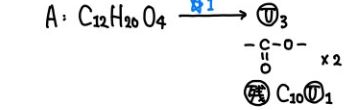
ここで加水分解により切断された結合は、エステル結合である。^⑥エステル結合を有する化合物のひとつとして油脂があり、油脂に水酸化ナトリウム水溶液を加えて加熱すると、けん化（加水分解）されて〔ア〕のナトリウム塩と〔イ〕が生成する。^⑦化合物 **D**、**E**、**G** を二クロム酸カリウムの希硫酸溶液でおだやかに酸化すると、**D**、**G** から化合物 **H**、**I** がそれぞれ得られたが、**E** は酸化されなかった。^⑧化合物 **H** をアンモニア性硝酸銀水溶液に加えて 60℃ まで温めたところ、銀が析出したが、化合物 **I** を同様に処理しても銀は析出しなかった。^⑨化合物 **C** と **F** は互いに立体異性体の関係にあり、化合物 **C**、**F** を別々に試験管に入れて加熱したところ、**C** からは脱水生成物が得られたが、**F** からは脱水生成物が得られなかった。^⑩1.0 mol の **C** あるいは **F** は、臭素 1.0 mol と反応してそれぞれ付加生成物を与えた。^⑪

- 〔1〕 〔ア〕 にあてはまる語句を、〔イ〕 にあてはまる化合物名を書け。
- 〔2〕 分子中に不斉炭素原子を持つ化合物には、立体異性体が存在する。この立体異性体を何と呼ぶか書け。
- 〔3〕 化合物 **C** と **F** のような立体異性体を何と呼ぶか書け。
- 〔4〕 化合物 **A**、**B** の分子式を書きなさい。求め方も書け。
- 〔5〕 化合物 **C**、**D**、**E**、**F**、**G** の分子式を書け。
- 〔6〕 化合物 **A**、**B**、**H**、**I** の構造式を書け。

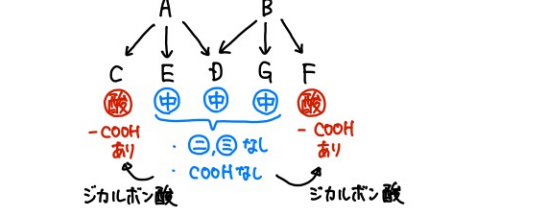
- ① **A**、**B** は分子式同じ *Cなし
分子式が範囲で与えられている
- ② **A** の組成式計算 (最も小さいもので割る)
 $C: 56.7 \times \frac{12}{44} = 15.5 \text{ mg}$
 $H: 19.4 \times \frac{1}{18} = 2.16 \text{ mg}$
 $O: 24.5 - (15.5 + 2.16) = 6.84 \text{ mg}$

よて、**C**、**H**、**O** の mole 比
 $\frac{15.5}{12} : \frac{2.16}{1} : \frac{6.84}{16} = 1.29 : 2.16 : 0.428$ 最小で割る
 $= 3.01 : 5.04 : 1$
組成式: C_3H_5O , 分子式 $(C_3H_5O)_n$
・ $N=0$ より H 偶数 ☆47 ⇒ n 偶数
・ 分子量 250 以下: ⇒ $n=4$ 以下

- ③: **A** を加水分解して3つに割れた: エステル2つ以上 (O原子4つ以上)
よ、 $n=4$



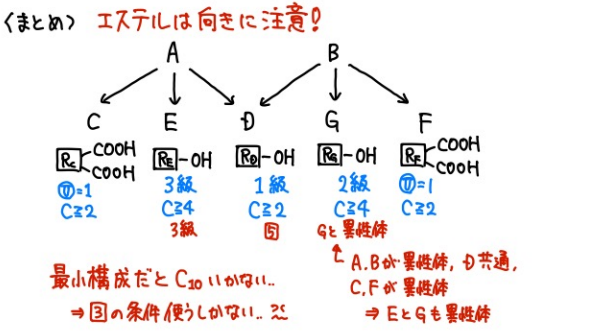
- ④、⑤ ☆6: フロチャ 質量値は使いたくない...
☆50: 割れ方からエステルの向きを判断



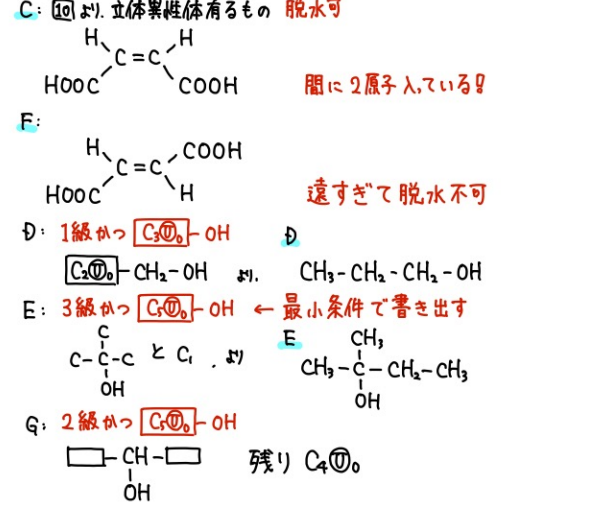
- ⑥、⑦: 情報量ゼロ ㊂
- ⑧、⑨ ☆51: おだやかに酸化 (cf. ☆8)
・ $K_2Cr_2O_7$ を使う
・ 1級 → アルデヒド → カルボン酸
ここで stop 2級はケトンまで行く
⑩ 「+分に」... カルボン酸まで酸化

- ⑩ ☆27: カルボン酸の分子内脱水
有名な脱水可 ジカルボン酸たち
 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$ (フタル酸) $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{COOH})_2$ (マレイン酸) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$ (コハク酸)

- ⑪ ☆24: 臭素の脱色
予想: **C**、**F** は、立体異性体だしマレイン/フマル酸?
C、**F** は $C=C$ あり (1㊂)



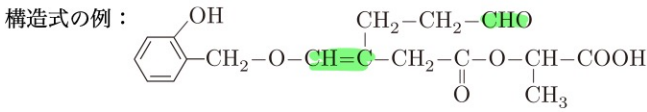
- ⑪ ☆24: 臭素の脱色
予想: **C**、**F** は、立体異性体だしマレイン/フマル酸?
C、**F** は $C=C$ あり (1㊂)



※ 困たら、不斉条件とか使てない条件探す
G に不斉Cあると **B** にも存在してしまう
⇒ **G** は不斉Cなし
∴ **G**: $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
あとはくっつければOK. (略)

第10問

次の文章に適合する化合物 **A** ～ **I** の構造を構造式で記せ。なお、構造式は下の例にならって記せ。その際、幾何異性を区別する必要はない。¹⁾



エステル **A**, **B** はどちらも分子式 $C_{12}H_{10}O_4$ で表される環状ジエステルであり、エステル **C** は分子式 $C_{12}H_{12}O_5$ で表される鎖状モノエステルである。²⁾ 各エステルを酸触媒を用いて完全に加水分解したところ、**A** からは酸性化合物 **D** と中性化合物 **E** が、**B** からは酸性化合物 **D** と中性化合物 **F** が、**C** からは酸性化合物 **D** と中性化合物 **G** が得られた。³⁾

中性化合物 **E**, **F**, **G** は互いに構造異性体であった。⁴⁾ また、**E**, **F**, **G** のそれぞれにフェーリング液を加えて加熱したところ、いずれから赤色沈殿の析出が確認された。⁵⁾ また、**E** にヨウ素と水酸化ナトリウム水溶液を加えて加熱すると、特異臭を持つ黄色沈殿の析出が確認された。⁶⁾

酸性化合物 **D** は芳香族化合物であり、**D** を加熱すると容易に脱水して **H** となった。⁷⁾ **H** は、分子式 $C_{10}H_8$ で表される昇華性化合物 **I** を酸化バナジウム(V)触媒下で空気酸化することによっても得られた。⁸⁾

中性化合物 **E**, **F**, **G** のうち、不斉炭素原子を有するものは **E**, **G** である。⁹⁾ **E**, **F**, **G** を硫酸酸性過マンガン酸カリウム水溶液により酸化したところ、それぞれ **E'**, **F'**, **G'** となったが、このうち不斉炭素原子を有するのは **G'** のみであった。¹⁰⁾ また、これらのそれぞれ 1 mol に十分量の金属ナトリウムおよび炭酸水素ナトリウムを加えた場合にどれだけの気体が発生するかを調べたところ、以下のような結果が得られた。¹¹⁾

表1：金属ナトリウムを加えた場合の気体発生量					
E	F	G	E'	F'	G'
0.5 mol	0.5 mol	0 mol	0.5 mol	1 mol	0.5 mol

表2：炭酸水素ナトリウムを加えた場合の気体発生量					
E	F	G	E'	F'	G'
0 mol	0 mol	0 mol	1 mol	2 mol	1 mol

① 構造式の例 $C=C$ は開かない

② A, B C.

☆1 既知 $C_{12}O_4$ ⑧ 残: $C_{10}O_5$ ☆35 ⑥あり? ☆1: 既知 $C_{12}O_5$ ⑦ 残: $C_{11}O_3$ ⑥

③: エステルの割れ方から $-C(=O)-O-$ の向き決定

i)

ii)

まとめると、

A E F G D H I

④: 上図

⑤: ☆52: フェーリング液

△(アルデヒド基)検出 (cf. ☆7 [1])

$CaSO_4$, (Ca^{2+}) 酒石酸 $Na_2C_2O_4$ (配位子)

$NaOH$ (塩基性) を混合・加熱

Cu_2O (赤) 沈殿なら陽性

☆53: エステル加水分解でカルボニル化合物

エノールエステルの可能性④

・ $>C=C<O-C(=O)-$ \rightarrow $>C=C<O-C(=O)-H$

・ $>C=C<O-C(=O)-$ \rightarrow $>C=C<O-C(=O)-C$

⑥: ☆20: ヨードホルム反応

E は陽性: $CH_3-CH(OH)-$ or $CH_3-C(=O)-$

⑦⑧ ☆54: V_2O_5 ・空気酸化

ベンゼン環の酸化! : ほぼ以下2種のみ

⑦ $\xrightarrow{加熱(脱水)}$ H $\xleftarrow{ナフタレン}$ ナフタレン

昇華性: ナフタレン, CO_2 , I_2

⑧ $\xrightarrow{加熱(脱水)}$ H $\xleftarrow{ナフタレン}$ ナフタレン

昇華性: ナフタレン, CO_2 , I_2

⑨ ~ ⑪ ☆41: 不斉条件はマ-7

Na は、 $-OH$ 1 mol に H_2 0.5 mol 発生

$NaHCO_3$ は、 $-COOH$ と反応、 CO_2 1 mol 発生

* E 酸化 \rightarrow E'

$-OH$ 全数 $\times 1$ $\times 1$

$-COOH$ $\times 0$ $\times 1$

F \rightarrow F'

$-OH$ 全数 $\times 2$ $\times 2$

$-COOH$ $\times 0$ $\times 2$

* G \rightarrow G'

$-OH$ 全数 $\times 1$ $\times 1$

$-COOH$ $\times 0$ $\times 1$

Fについて

$\xrightarrow{外型}$ $\xrightarrow{酸化}$

⑧ [1] お! $-CH_2-OH$ をもつ

⑨ [1] お! $-CH_2-OH$ をもつ

⑩ [1] お! $-CH_2-OH$ をもつ

最小構成で書き出す \rightarrow 使っていない条件に合致するか check

\rightarrow \rightarrow

あとはエノール形に直して A, B, C とする。

*1 ただし、この場合の「鎖状」および「環状」にベンゼン環は含まれないとする。すなわち、**A**, **B** にはベンゼン環以外の環状構造が存在し、**C** にはベンゼン環以外の環構造が存在しない。

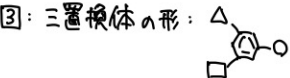
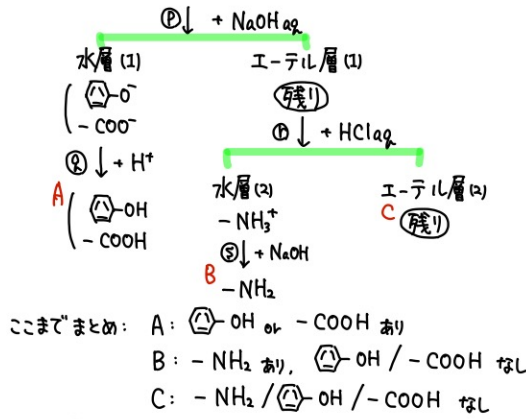
第 11 問

以下の文章を読み、問 1 ～問 3 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。

炭素数が 8 である一置換，二置換，および三置換ベンゼン誘導体 3 種類を含むエーテル溶液がある。^①この溶液を分液漏斗に移し替え，2 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液を加えてよく振り，水層(1)とエーテル層(1)に分離した。水層(1)に 6 mol/L の塩酸を加えて酸性にすると，結晶 **A** が析出した。さらにエーテル層(1)に 2 mol/L の塩酸を加えてよく振り，水層(2)とエーテル層(2)に分離した。水層(2)に 6 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液を加えて塩基性になると油状物 **B** が得られ，エーテル層(2)を濃縮すると結晶 **C** が得られた。^②また，ベンゼンの二置換体以上の誘導体については，どの 2 つの置換基もオルト（*o*-）の位置関係にはないことが分かった。^③なお，実験には十分な量の試薬や溶媒を用いた。

- 問 1 化合物 **A** を取り出し，酸性条件下でエチレングリコールとの脱水縮合反応を行ったところ，飲料容器などに用いられる合成高分子 **D** が得られた。**A** および **D** の構造式を記せ。^④
- 問 2 化合物 **C** の元素分析を行ったところ，質量百分率で炭素 63.6%，水素 6.0%，窒素 9.3%，酸素 21.2% であった。**C** の分子式を記せ。^⑤
- 問 3 化合物 **C** を濃塩酸中スズで還元し，6 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液を加えて塩基性になると結晶 **E** が得られ，^⑥その分子式と **B** の分子式は同じであることがわかった。^⑦また，**B** と **E** それぞれに無水酢酸を加えたところ，**B** は反応しなかったが，^⑧**E** からは **F** が生成し，その分子量は **E** よりも 42 だけ大きかった。^⑨化合物 **B**，**C**，**E** および **F** の構造式を記せ。

- ① C₈ で一、二、三置換
② 抽出操作



④ ☆55: 高分子の知識

- ・ポリエチレンテレフタレート
- ・ナイロン 6.6 の製法は 確実
- (「ゴムなど」)

※ フタル酸 / イソフタル酸 / テレフタル酸 の区別

分子内脱水 PET 原料

今回は **A** $\text{HOOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$

⑤: 分子量不明 より, 組成式から攻める

$$\text{C}:\text{H}:\text{O}:\text{N} = \frac{63.6}{12} : \frac{6.0}{1} : \frac{21.2}{16} : \frac{9.3}{14}$$

最小で 割る ↓

$$= 5.3 : 6.0 : 0.664 : 1.325$$
$$= 7.98 : 9.03 : 1 : 1.99$$

⑥ C₈H₉NO₂ → (C₈ より) 分子式も同じ

☆1 → ⑦₅

C は $\text{C}_6\text{H}_5 + \text{C}_2\text{NO}_2$ ①

⑥ ⑦ ☆40: アニリンの製法

C は $\text{C}_6\text{H}_5, -\text{NO}_2, \text{C}_2\text{NO}_2$

⇒ E は $\text{C}_6\text{H}_5, -\text{NH}_2, \text{C}_2\text{NO}_2$, (置換基 total. C₂N②₀)

B も $\text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_2\text{NO}_2$

