

本科 0 期 1 月度

解答

Z 会東大進学教室

東大化学



1 章 有機化合物の基礎

問題

■ 演習

【1】

解答

問1 酸化剤として働くことで、試料の完全燃焼を促す。

問2 水

問3 二酸化炭素

問4 ソーダ石灰は水、二酸化炭素の両方を吸収するので、順番を逆にすると A の同定ができなくなるから。

問5 乾燥していない酸素は水を含んでいるため、化合物 A を燃焼して発生した水と混ざってしまい、A を燃焼して発生した水の量がわからなくなってしまうから。

問6 化合物 A の燃焼によって生じた水が 2.70 mg、二酸化炭素が 6.60 mg であるから

$$\text{化合物 A に含まれる水素} \quad 2.70 \times \frac{2.0}{18.0} = 0.30 \text{ [mg]}$$

$$\text{化合物 A に含まれる炭素} \quad 6.60 \times \frac{12.0}{44.0} = 1.80 \text{ [mg]}$$

とわかる。燃焼した化合物 A は 4.50 mg であることから、化合物 A に含まれる酸素は

$$4.50 - 0.30 - 1.80 = 2.40 \text{ [mg]}$$

となる。したがって

$$\text{C} : \text{H} : \text{O} = \frac{1.80}{12.0} : \frac{0.30}{1.0} : \frac{2.40}{16.0} = 1 : 2 : 1$$

(答) CH_2O

問7 化合物 A は 1 価のカルボン酸であり、水溶液 10.0 cm^3 を中和するのに 0.10 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液 20.0 cm^3 を必要としたので、ともに 1 価の、酸と塩基の中和反応であることから、A の水溶液の濃度は

$$0.10 \times \frac{20.0}{1000} \times \frac{1000}{10.0} = 0.20 \text{ [mol/L]}$$

とわかる。これは A 1.20 g を水 100 cm^3 に溶かしたときの濃度なので、A の分子量を M とすると

$$\frac{\frac{1.20}{M}}{\frac{100}{1000}} = 0.20 \text{ [mol/L]} \quad \therefore M = 60$$

A の組成式量は 30 であるから、A の分子式は $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ とわかる。一方、A は 1 価のカルボン酸であるので、 $-\text{COOH}$ を 1 つ含む。これを除くと、残りは CH_3 なので、A の示性式は

CH_3COOH とわかる。

(答) CH_3COOH

解説

この問題で用いられている元素分析装置で重要なのは

- ① 不完全燃焼を防いでいること。
- ② 完全燃焼によって生じる水と二酸化炭素の質量をそれぞれ計測していること。

の2点である。C, H, O からなる化合物 A を完全燃焼させることで生じた水と二酸化炭素から、A に含まれる水素と炭素の量を決定し、次いで最初に用いた A の量から A に含まれる酸素の量を算出する。

問1 この装置では、酸化銅(Ⅱ)は酸化銅(Ⅰ)となる(=還元される)ことで、酸化剤としての役割を果たす。この酸化剤としての酸化銅(Ⅱ)が、A の燃焼において発生しうる一酸化炭素を酸化し、二酸化炭素としている。

問2, 問3, 問4, 問5 塩化カルシウムは水のみを吸収するが、ソーダ石灰は水と二酸化炭素の両方を吸収する。このため両者を入れ替えてしまうと、ソーダ石灰が水と二酸化炭素の両方を吸収するので、A の燃焼によって生じた水、二酸化炭素のそれぞれの質量がわからなくなってしまう、A の同定ができなくなる。このため両者を入れ替えてはならない。通じる酸素が湿っていても、塩化カルシウムで吸収される水に、通じた酸素のもつ湿りに由来する水が含まれてしまい、化合物 A から生じる水の質量がわからなくなるので不適切である。

【2】

解答

問1 異性体をもたないことから、メタンの4つの共有結合のうち、どの2つも同じ角をなしていることがわかる。つまり、メタンが正四面体構造をとっていることがわかる。

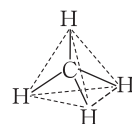
問2 幾何異性体をもつことから、エチレンは二重結合を有することがわかる。二重結合を成している炭素原子と、その炭素原子と共有結合する原子はすべて同一平面上にあるので、エチレン分子のすべての原子が同一平面上にあることがわかる。

問3 3つ

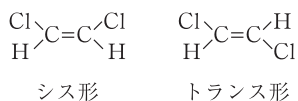
解説

問1 CH_2Cl_2 を平面で記述すると、右の2つの構造がありえる。しかしながら、異性体は存在しないということから、 CH_2Cl_2 は平面構造を取らない、ということがわかる。つまり、立体的な構造をとっている。

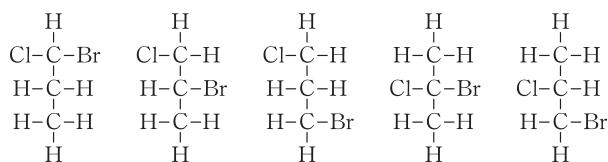
その中でも、異性体が存在しないということから、4つの共有結合のうち、どの2つがなす角も同じでなければならない。そのような図形は右図のような正四面体構造に限られる。このことから、メタンは正四面体構造をとっているとわかる(右図)。



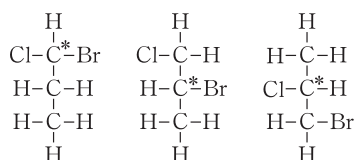
問2 幾何異性体、つまりシス形とトランス形をもつことから、エチレンは二重結合を有することがわかる。二重結合をしている炭素と、その炭素と直接共有結合をしている原子はすべて同一平面上にあるので、エチレン分子を構成するすべての原子は同一平面上にある。つまり、エチレンは平面構造を取る、ということがわかる。



問3 ブロモクロロプロパンの構造異性体は全部で5つある。

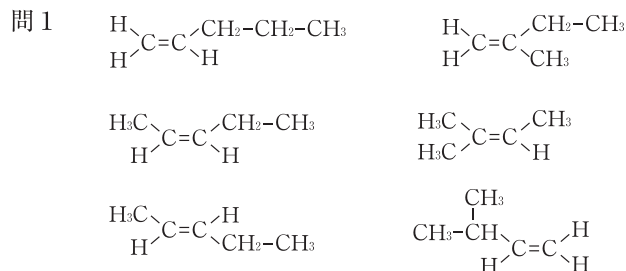


炭素原子は4つの単結合をもつことが可能である。炭素原子と結合する4つの原子は問1で考察したように、正四面体の中心とその頂点に位置している。このとき、炭素原子と結合する4つの原子に関して、一方の立体構造が他方の立体構造の鏡像に相当すれば、この分子はどう回転させても重ね合わせることができない。この分子の中心となる炭素原子のことを不斉炭素原子とよび、結合する4つの原子または置換基がすべて異なる。先ほどの5つの異性体のうち、不斉炭素原子をもつものは3つである(下図で不斉炭素原子に*を付した)。



【3】

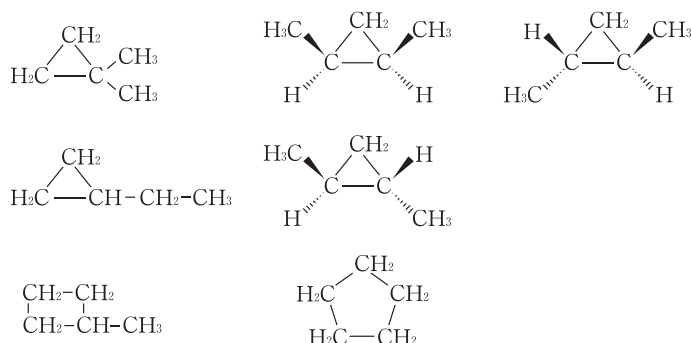
解答



問2 1組

問3 2つ

問4



問5 1組

解説

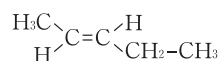
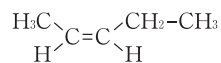
問1, 問2 構造を考える際には, まず不飽和度を考え, 二重結合や三重結合, 環状構造といったものがいくつあるかを考える。C, H からなる分子の不飽和度は

$$\text{不飽和度} = \frac{(\text{分子中の炭素の原子数}) \times 2 + 2 - (\text{分子中の水素原子の数})}{2}$$

によって求められるので, C_5H_{10} の不飽和度は

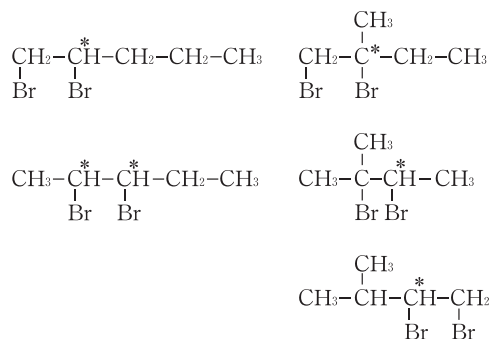
$$\frac{5 \times 2 + 2 - 10}{2} = 1$$

となる。よって, 二重結合を1つもつか, 環状構造を1つもつことになる。ここでは, 二重結合をもつものを答えればよく, 飽和炭化水素である C_5H_{12} の構造の C-C 共有結合のうち1つを二重結合にしたものが答となることがわかる。二重結合によって幾何異性体(シス-トランス異性体)を生じるものがあるので注意すること。今回であれば, 右の2つ(1組)が幾何異性体に相当する。



問3 臭素を付加することで、二重結合が単結

合になるとともに、二重結合をしていた2つの炭素にそれぞれ1つずつ臭素原子が共有結合する。このうち、不斉炭素原子を2つもつのは右図中段左の1つのみであるが、これは幾何異性体のシス形、トランス形の両方からできる。

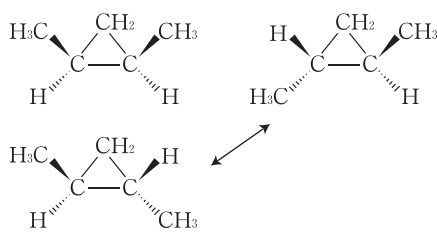


問4、問5 不飽和度1で二重結合をもたない

条件より、環状構造を1つもつものを書けば

よい。環状構造は炭素原子3つ以上で構成される。

このうち、不斉炭素原子をもっているものは右図の3つである。一般に、光学異性体は不斉炭素原子1個に付き1組(2つ)存在するので、不斉炭素原子が n 〔個〕あれば光学異性体は n 〔組〕(2^n 〔個〕)存在する。ただし、今回のように、分子中



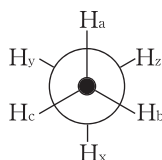
に対称軸が存在する場合には、同じ物が1組存在するため、立体異性体の数は1つ減る。すなわち $(2^n - 1)$ 〔個〕となる。よって、今回の場合であれば、3個となる。このうち、矢印で示した組が互いに光学異性体の関係にある。左上の構造と右上の構造、左上の構造と左下の構造は、互いに立体異性体であるが、光学異性体ではない。このような立体異性体の関係をジアステレオマーであるという。

なお、出題の条件に「構造式を記すときは、立体異性体の区別がわかるように記せ。」とあるため、立体異性体の区別がないものについては、解答で紙面の前面、後面に向かう結合を区別していない(例で示された構造式でも、環に含まれる CH_2 の2つのHは区別されていない)。これらについて、区別をした図を記しても構わない。

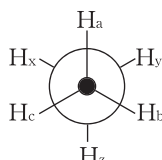
【4】

解答

ア 投影式O

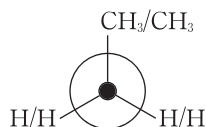


投影式P

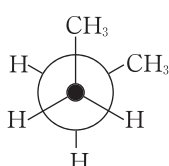


イ

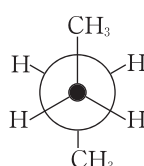
投影式Q



投影式R



投影式S



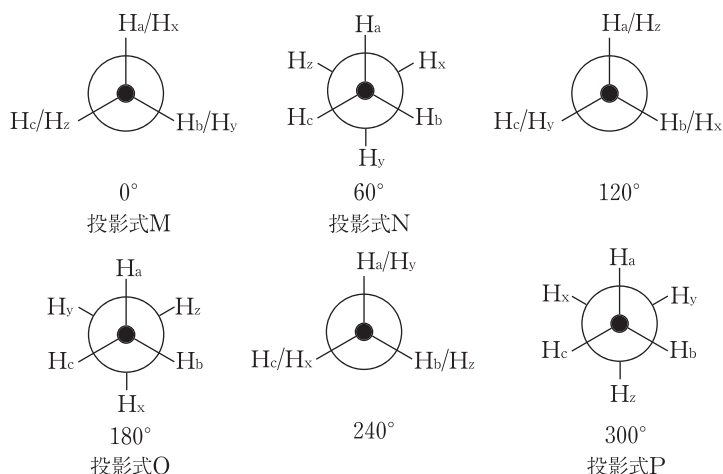
ウ (解答例)

- ・ 2つのヒドロキシ基が近づいた構造になると分子内で水素結合を形成するため。(37 字)
- ・ 極性の大きい2つのヒドロキシ基が近づくと、互いに引き合い安定化するため。(36 字)

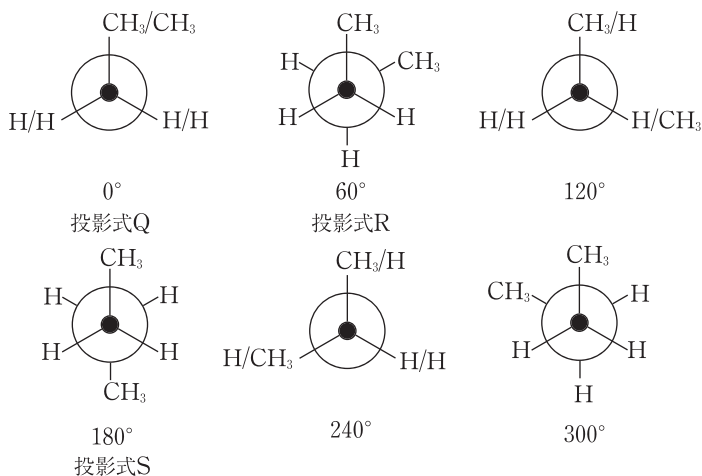
解説

ア 本問のような表し方を「ニューマン投影式」といい、C-C（炭素-炭素）結合を軸に、他の原子がどのような立体配置かを簡潔に示したいときに用いられる。

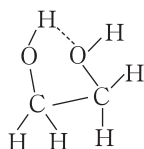
軸となるC-C結合の延長上に目をおき、結合軸に垂直な平面上に原子や基を投影する。重なる2原子（本問では炭素）を円で表し、目に近い方の原子の3本の結合を円の中心から書いた線で、目から遠い方の原子の3本の結合を円周から書いた線で表す。投影するときに、向かって手前側の水素原子 H_a と奥側の水素原子 H_x が重なっている立体構造（投影式M）を 0° として、向かって右回りに 60° ずつ回転させた図を示すと次のようになる。



イ メチル基は水素原子よりも立体的に大きいので、投影したときにメチル基どうしが重なり合う立体構造は、水素原子と重なるときや、どの原子とも重ならないときと比べて不安定である。つまり、エネルギーは高くなる。したがって、向かって手前側のメチル基と奥側のメチル基が重なっている立体構造が投影式 Q である。これを 0° として、向かって右回りに 60° ずつ回転させた図を示すと次のようになる。



ウ エチレングリコールにおいて、投影式 N や投影式 P に対応する構造では、投影式 O に対応する構造に比べて 2 つの水素原子が分子内で接近するため、それらの間で水素結合を形成し安定となる。



水素結合は、電気陰性度が大きい原子（大きい順に F , O , N ）が水素原子と結合している場合に生じる結合で、共有結合に比べると弱いものの、ファンデルワールス力よりは強い結合である。

添削課題

解答

問1 C : 12.0 mg, H : 1.8 mg, O : 6.4 mg 組成式 : $C_5H_9O_2$

問2 炭素, 水素, 酸素からなる試料を完全燃焼させると, 二酸化炭素と水が生じる。不完全燃焼を起こした場合に備え, 酸化銅(II)が用いられている。酸化銅(II)は酸化剤として働き, 不完全燃焼によって生じる一酸化炭素を二酸化炭素に酸化する。塩化カルシウムは水を, ソーダ石灰は二酸化炭素を吸収している。実験前後の塩化カルシウムおよびソーダ石灰の質量を計測することで, 有機化合物を燃焼させて発生した水と二酸化炭素の質量を求めることができる。水, 二酸化炭素の質量から, それぞれ有機化合物に含まれる水素, 炭素の質量を求めることができる。求められた水素と炭素の質量と, 燃焼させた有機化合物の質量から, 有機化合物に含まれる酸素の質量を求めることができる。水素, 炭素, 酸素の質量比から, 組成式を求められる。塩化カルシウムとソーダ石灰を逆にすると, ソーダ石灰は水と二酸化炭素の両方を吸収するため, 元素分析ができなくなる。(394 字)

解説

問1 二酸化炭素の質量から有機化合物に含まれる炭素の質量が, 水の質量から有機化合物に含まれる水素の質量がわかる。

$$\text{有機化合物に含まれる水素} \quad 16.2 \times \frac{2.0}{18.0} = 1.8 \text{ [mg]}$$

$$\text{有機化合物に含まれる炭素} \quad 44.0 \times \frac{12.0}{44.0} = 12.0 \text{ [mg]}$$

燃焼させた有機化合物の質量は 20.2 mg なので, 有機化合物に含まれる酸素は

$$20.2 - 1.8 - 12.0 = 6.4 \text{ [mg]}$$

したがって

$$C : H : O = \frac{12.0}{12.0} : \frac{1.8}{1.0} : \frac{6.4}{16.0} = 5 : 9 : 2$$

これより, 組成式は $C_5H_9O_2$ とわかる。このように組成式を求めた後, 置換基の特徴から構造式・示性式を書くところまでが入試問題としてよく出題される。

問2 「解答」の内容に加えて, 図の左側から供給される酸素は乾燥していなければならないことも確認しておこう。供給される酸素が湿っていた場合, 塩化カルシウムに吸収される水が有機化合物由来なのか, 供給した酸素の湿気由来なのかわからなくなってしまうため, 元素分析ができなくなってしまう。

2 章 脂肪族炭化水素

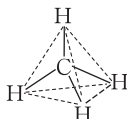
問題

■ 演習

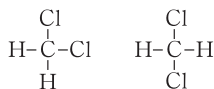
【1】

解答

I 問 1



問 2 メタンが平面正方形構造をとると仮定すると、ジクロロメタンには次の 2 種類の異性体が存在するはずである。

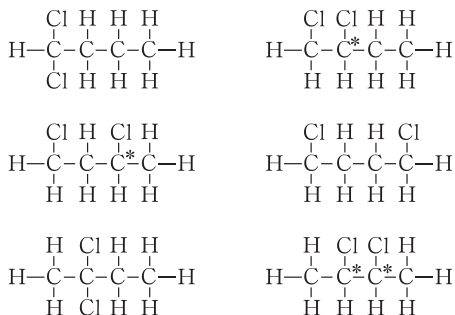


問 3 メタン分子は正四面体構造であり、4 つの C-H 結合の極性が打ち消されるため、分子全体として無極性になる。

問 4 $\text{CH}_3\text{COONa} + \text{NaOH} \longrightarrow \text{CH}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3$

II 問 1 $n=4$

問 2



解説

I

問 1, 問 2 メタンは有機化合物のなかでも最も基本的な分子で、炭素を中心とし、正四面体の各頂点に位置する水素と炭素との間に共有結合を有する構造をとっている。

問 3 分子内の極性は、原子の電気陰性度の差によって生じる。電気陰性度（大きさ）と、その向きが関係するので、極性は大きさと向きとの 2 つの情報をもつベクトルとなる。分子の極性は分子内の 1 つ 1 つの共有結合がもつ極性のベクトルの和となる。

メタン分子には C-H 共有結合が 4 つあり、電気陰性度は $\text{C} > \text{H}$ であるから、炭素側に電子が引っ張られている。つまり、それぞれの共有結合には極性がある。しかし、メタンは正

四面体構造をとっており、炭素はその中心、水素はその頂点に位置していることから、4つの共有結合によってそれぞれ生じる極性のベクトルの和は、打ち消し合って0となる。よって、メタンは無極性分子となる。

問4 酢酸ナトリウム CH_3COONa と水酸化ナトリウム NaOH を強熱 (1000°C 以上で加熱) すると、メタン CH_4 が得られる。反応前の各原子の数と、メタンの分子式から考えて、この反応式は



となると推測される。この反応は脱炭酸とよばれ、アルカンの製法としては大変有名なものである。覚えておこう。

補足 実際の入試では推測のレベルで解答にして構わないが、この反応が正しいかどうか考察してみよう。一般に化学反応といえば酸・塩基反応か、酸化還元反応のいずれかを考えることができる。酸・塩基反応は水素イオンの受け渡し、酸化還元反応は電子そのものの受け渡しをしており、いずれの反応も、電子の授受をする反応である。反応する2つの物質の間で、電子を受け取りやすいもの、放出しやすいものの差があれば反応する、ということになる。つまり、電子が余っているもの、不足しているものを考えればよい。電気陰性度から考えると、酢酸ナトリウムでは COO 部分の酸素原子が電子を引っ張っており、 COO 部分の炭素原子には電子が不足している（電気的に陽性になっている）と考えられる。ここに、水酸化ナトリウムの OH^- （酸素原子は非共有電子対をもっており、電子が余剰と考えられる）が攻撃して反応が起こる。

II

問1 $n=1$ のメタン、 $n=2$ のエタン、 $n=3$ のプロパンは直鎖構造のみで、構造異性体をもたない。 $n=4$ のブタンから構造異性体をもつ。

問2 $\text{C}=\text{C}$ 結合に対して塩素を付加する場合と異なり、アルカンを塩素化すると、1つずつ塩素原子が置換される。この場合には同じ炭素原子に2つの塩素原子を置換することができる。この結果、解答の6通りの異性体を得られる。不斉炭素原子は、その炭素原子が有する共有結合の結合相手（原子または置換基）がすべて異なることが条件である。

【2】

解答

問1 A；(あ), B；(い), C；(え), D；(う)

問2 E； $\text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ F； $\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2\text{CH}_3$

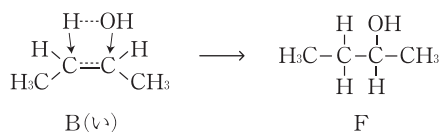
問3 $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{H} \end{array}$

問4 光学（鏡像）

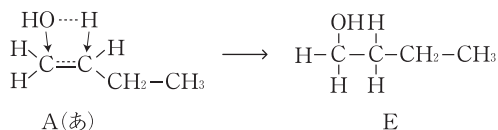
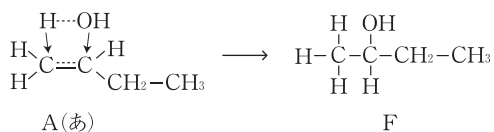
解説

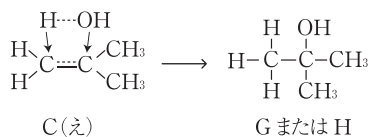
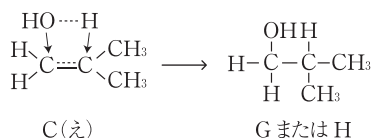
問1, 問2 実験1で臭素水が赤褐色から無色になったのは, 臭素分子の消失による。 $\text{C}=\text{C}$ 結合をもつ化合物に臭素を加えると, $\text{C}=\text{C}$ 結合を単結合とし, $\text{C}=\text{C}$ 結合をしていた炭素にそれぞれ1つずつ臭素原子が共有結合する。したがって, 色が消失しなかったDが(う)であるとなる。

実験2で希硫酸に吹き込んだところ, A, B, Cは変化したとある。実験1の結果から, A, B, Cは $\text{C}=\text{C}$ 結合をもつことがわかっている。 $\text{C}=\text{C}$ 結合をもつ分子を酸の存在下で加熱すると水が付加される。水を付加したときに, $\text{C}=\text{C}$ 結合をしているどちらの炭素に $-\text{H}$, $-\text{OH}$ を付加しても同じものができるのは(い)である。よってFのみが得られたBは(い)だとわかる。



Fが得られるB以外の化合物は(あ)である。よってEとFが得られたAは(あ), 残りのCが(え)だとわかる。

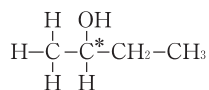




補足 本問では G と H について決定しなくてよいが、実験 3 で沸点について $E > G > F > H$ とあることから推測はできる。一般に同じ炭素数の炭化水素では、枝分かれが多く、分子が球形に近づくほど表面積が小さくなるため、分子間力が小さくなり沸点は低くなる。アルコールでも同様のことがいえ、枝分かれ構造をもち分子がもっとも球形に近い、下段の構造が G、上段の構造が H と推測できる。

問 3 幾何異性体を示せ、と問われていることと、B がシス形であることから、トランス形を書けばよいとわかる。トランス形の構造は「解答」の通り。

問 4 不斉炭素原子がある場合には光学異性体が存在する。不斉炭素原子は、4 つの共有結合にそれぞれ異なる原子または置換基がつながっている炭素原子であるので、F 中の不斉炭素原子は下の図で*を付した原子である。



【3】

解答

問1 構造式； $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ ，名称；アセチレン

問2 B；塩化ビニル C；酢酸ビニル D；アクリロニトリル

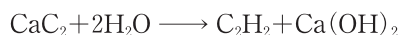
問3 E；構造式 $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$ ，名称；ビニルアルコール

F；構造式 $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\ | \quad || \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array}$ ，名称；アセトアルデヒド

問4 ベンゼン

解説

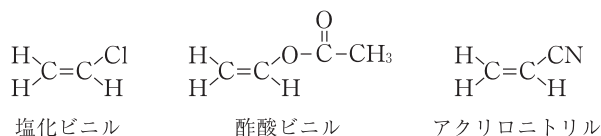
問1 炭化カルシウム（カーバイド） CaC_2 に水を加えると以下の反応が起こる。



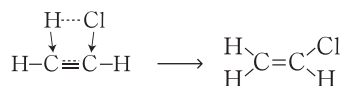
化合物 A に塩化水素，酢酸，シアン化水素を反応させて得られた B，C，D が高分子化합物の原料となることから，A はアセチレン C_2H_2 であるとわかる。

※一般に高分子とは炭素が多く共有結合した，分子量 10000 以上の分子のことをいう。したがって，炭素を含まない $\text{Ca}(\text{OH})_2$ は A ではない。

問2 $\text{C}\equiv\text{C}$ 結合をもつアセチレンに塩化水素 HCl ，酢酸 CH_3COOH ，シアン化水素 HCN を反応させると，それぞれ付加反応が起こり，以下の物質ができる。



塩化水素との反応は下のように起こる。 $\text{H}-\text{Cl}$ の共有結合が切れ，アセチレンの $\text{C}\equiv\text{C}$ 結合が $\text{C}=\text{C}$ 結合となって塩化ビニルができる。同様に，酢酸との反応では $\text{CH}_3\text{COO}-\text{H}$ の結合が，シアン化水素では $\text{H}-\text{CN}$ の結合が切れ，アセチレンの $\text{C}\equiv\text{C}$ 結合が $\text{C}=\text{C}$ 結合となって付加反応が生じる。



塩化水素，酢酸，シアン化水素がすべて水素とそれ以外で切れる理由は，これらすべてが 1 価の酸であり，水素イオンを放出することが容易であることを考えればよい。

問3 アセチレンに水を付加すると $\text{C}\equiv\text{C}$ 結合をしていた一方の炭素に $-\text{H}$ が，他方の炭素に $-\text{OH}$ が結合して，次に示すような構造をもつ分子（反応式左辺）ができる。しかし， $\text{C}=\text{C}$ 結合をしている炭素に結合しているヒドロキシ基 $-\text{OH}$ は非常に不安定で，ケト・エノール反応を起こしてカルボニル基に変化する。

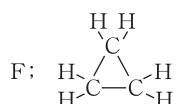
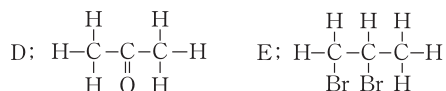
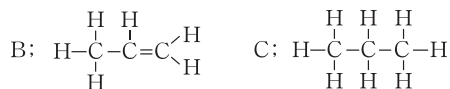
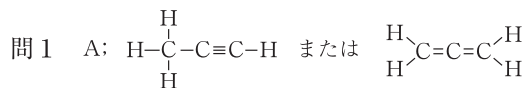


問4 アセチレンを，鉄触媒を用いて高温高压で反応させると，3分子で反応してベンゼンが生じる。有名な反応なので覚えておこう。ベンゼンが非常に安定である化合物である一方，アセチレンは爆発しやすい危険な化合物である。



【4】

解答



問2 付加反応

問3 E

問4 C

問5 C

問6 B

解説

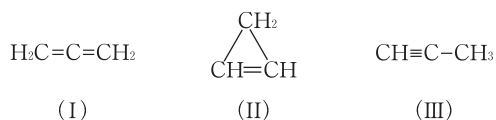
問1～3 C, H からなる分子の不飽和度は

$$\text{不飽和度} = \frac{(\text{分子中の炭素の原子数}) \times 2 + 2 - (\text{分子中の水素原子の数})}{2}$$

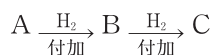
によって求められるので, C_3H_4 の不飽和度は

$$\frac{3 \times 2 + 2 - 4}{2} = 2$$

となる。したがって, $\text{C}=\text{C}$ 結合 (不飽和度 1) を 2 個か, $\text{C}=\text{C}$ 結合 (不飽和度 1) を 1 個と環構造 (不飽和度 1) を 1 個, $\text{C}\equiv\text{C}$ 結合 (不飽和度 2) を 1 個の, いずれかをもつと考えられる (環を形成するには炭素原子が 3 つ必要なので, 環構造 2 つはありえない)。したがって,考えられる異性体は次の 3 つである。

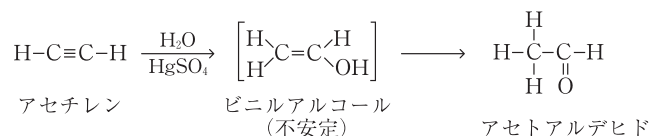


(a)より, A 1 mol は結果的に H_2 2 mol と反応するが, この反応は付加反応であると考えられる。したがって, A は $\text{C}=\text{C}$ 結合を 2 つか, $\text{C}\equiv\text{C}$ 結合を 1 つもっており, 構造 (I) または構造 (III) をもつと考えられる。



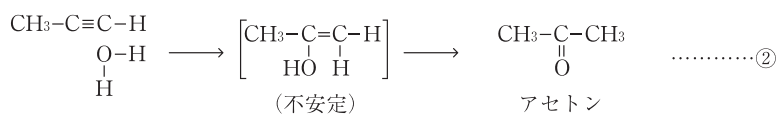
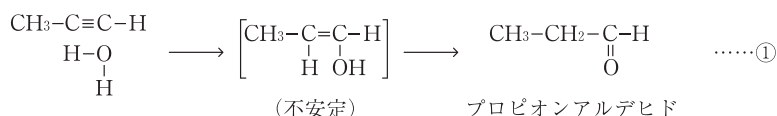
※構造（Ⅱ）が、構造的に非常にひずみが多く不安定であるため、一般にこのような物質は安定には存在しないことを知っておくとさらによい。

また、(b)の水銀塩触媒下での水の付加反応で有名なものとして



がある。

よって、A を構造（Ⅲ）と考えると、水の付加は次の 2 通りが考えられる。このとき、C=C 結合をつくっている C 原子に -OH が直接結合した化合物は非常に不安定であるため、ケト・エノール反応を起こしてすぐに安定な構造に変化してしまう点に注意する。

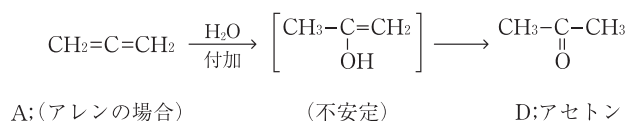


付加反応では、付加する分子（水）の H 原子は、C=C 結合や C≡C 結合をつくっている C 原子のうち、H 原子をたくさんもっている方の C 原子に結合しやすい（マルコフニコフ則という）ので、①、②の反応のうち主に反応②が起こり、化合物 D は主生成物のアセトンとなる。

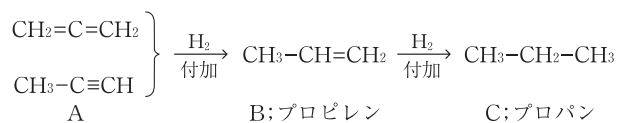
なお、ここで A を構造（Ⅰ）であると考えても、H₂O の付加により生じる化合物 D は、アセトンとなる。

まず、片方の C=C 二重結合に H₂O が付加する。構造（Ⅲ）への H₂O 付加の場合と同様に、一方の C 原子に H が、他方の C 原子に -OH が付加するが、先に述べたように、H 原子は H 原子をたくさんもっている方の C 原子に結合しやすいので、主生成物は CH₃C(OH)=CH₂ となる（副生成物は HO-CH₂-CH=CH₂）。

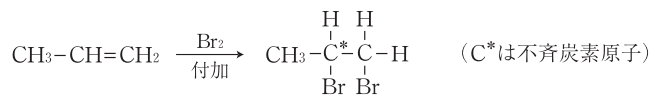
しかし、①や②の反応の場合と同様、この生成物は非常に不安定であるため、安定なアセトンに変化してしまう。



また、化合物 B および C は、A が構造（Ⅰ）であっても構造（Ⅲ）であっても同じである。

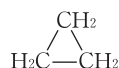


B はアルケンであるから、ハロゲンの単体である臭素 Br_2 が付加する。



E: 1,2-ジブロモプロパン (問3の答)

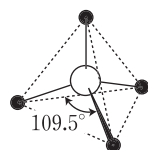
B の分子式は C_3H_6 である。不飽和度が1なので、分子式 C_3H_6 で表される物質には、 $\text{C}=\text{C}$ 結合をもつアルケンの他、環を1つもつシクロアルカンが考えられる。 C_3H_6 の分子式のアルケンでは B しかない、F は環をもつシクロプロパンである。



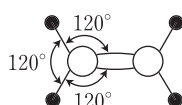
F: シクロプロパン

問4 結合角は一般に炭素の結合の種類によっておおよそ決まる。

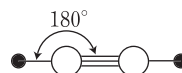
◆単結合のみ



◆二重結合を含む



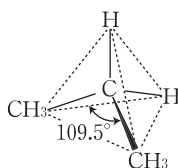
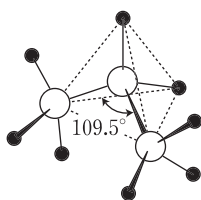
◆三重結合を含む



● 水素 ○ 炭素

より正確には、結合している原子の種類や原子団としての大きさ、立体的な空間の広がり方などによって多少異なってくる。

ここで、 $\angle\text{CCC}$ が約 110° といっているのは、真ん中の炭素がすべて単結合のときを指している、C が該当する。



問5 E の炭素原子はすべて単結合しているので、結合角も C に最も近い。

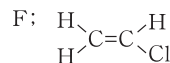
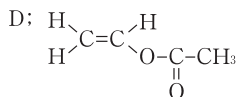
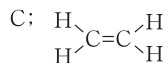
問6 アセトン (D) は、炭素・酸素間ではあるが二重結合をもつので、結合角は B に最も近い。

添削課題

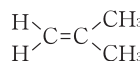
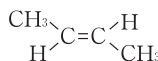
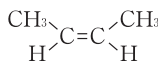
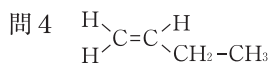
解答

問1 あ； C_nH_{2n} ， い； C_nH_{2n} ， う； C_nH_{2n-2} ， え； C_nH_{2n-2} ， お；置換， か；水素， き；エタン

問2 A； CCl_4 ， B； $CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3$



問3 質量；27g， 体積；27L



問5 G はアルケンであるから，炭素数を n とすると，分子式は C_nH_{2n} ，分子量は $14.0n$ である。

また，臭素付加の生成物は，分子式が $C_nH_{2n}Br_2$ ，分子量が $(14.0n+160.0)$ となる。反応した G の物質質量と生成物の物質質量が等しいことより

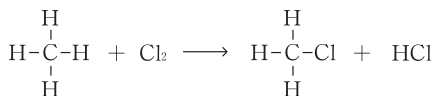
$$\frac{2.8}{14.0n} = \frac{9.2}{14.0n+160.0} \quad \therefore n=5$$

(答) C_5H_{10}

解説

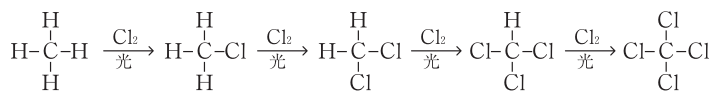
問1，問2

A アルカンは一般には反応性に乏しいが，光を当てると塩素 Cl_2 や臭素 Br_2 などのハロゲンとは次のように反応する。

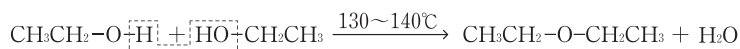


この反応では，メタンの H 原子 1 個が Cl 原子に置き換えられている。このように，分子中のある原子が別の原子や原子団に置き換えられる反応を，置換反応という。

メタンに十分量の Cl_2 を混合して光を当てつづけると，このような置換反応が繰り返され，最終的には四塩化炭素が生じる。

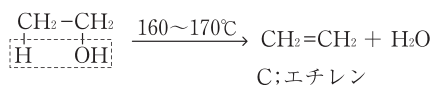


B, C エタノール CH_3CH_2OH をある程度低温 ($130 \sim 140^\circ C$) で加熱すると，エタノール 2 分子から水 1 分子が取れて，ジエチルエーテルが生じる。

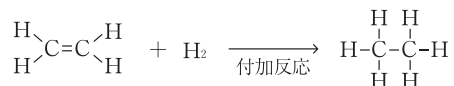


B; ジエチルエーテル

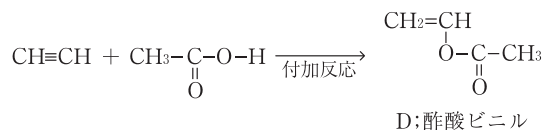
一方，エタノールをある程度高温 ($160 \sim 170^\circ C$ 付近) で加熱すると，エタノール 1 分子から水 1 分子が取れて，エチレンが生じる。



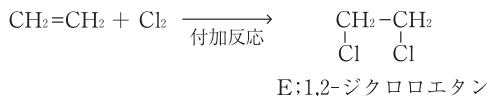
か、き C のエチレンからアルカンをつくるには、水素 H_2 を付加させればよい。



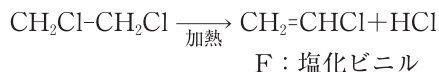
D アセチレンの $\text{C}\equiv\text{C}$ 結合は、1 本が σ 結合とよばれる強い結合であり、あとの 2 本は π 結合とよばれる比較的切れやすい結合である。このため、アセチレンも付加反応を起こしやすい。たとえば、酢酸 CH_3COOH を付加させると、酢酸ビニルを生じる。



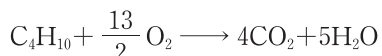
E, F エチレンの $\text{C}=\text{C}$ 結合も、1 本は強い σ 結合であり、もう 1 本は切れやすい π 結合である。このため、エチレンも、アセチレン同様付加反応を起こしやすい。



得られた E を加熱すると、 HCl が取れて塩化ビニルが生成する（塩化ビニルの工業的製法）。



問 3 炭化水素を完全燃焼すると、C は CO_2 に、H は H_2O になる。よって、ブタン C_4H_{10} の完全燃焼は次のように表される。



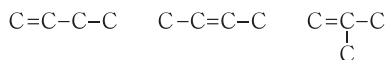
つまり、ブタン 1mol を完全燃焼させると、4mol の CO_2 と 5mol の H_2O が生じる。これより、0.30mol のブタンを完全燃焼させたときに生じる水（分子量 18.0）は、 $0.30 \times 5 = 1.5$ [mol] であり、その質量は

$$1.5 \times 18.0 = 27 \text{ [g]}$$

また、水を取り除いた後に残る気体 (CO_2) は、 $0.30 \times 4 = 1.2$ [mol] であるから、標準状態における体積は

$$1.2 \times 22.4 = 26.8 \text{ [L]}$$

問 4 アルケンとは、 $\text{C}=\text{C}$ 二重結合を 1 つもつ鎖式炭化水素である。よって、炭素数 4 のアルケンの炭素骨格は次の 3 種類である。



$\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}$ には幾何異性体が存在するので、全部で 4 種類の構造があることになる。

3章 脂肪族化合物①

問題

■ 演習

【1】

解答

問1 ア；エチレン，イ；ナトリウムエトキシド，ウ；アセトアルデヒド

エ；酢酸，オ；ジエチルエーテル

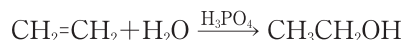
問2 $C_6H_{12}O_6 \longrightarrow 2C_2H_5OH + 2CO_2$

解説

エタノール C_2H_5OH （沸点：78.3℃，融点 -144.5℃，液体の密度：0.79g/cm³）

エチルアルコールともよばれ，無色の液体で酒類の中に含まれる。よって，酒精（spirit of wine）ともいわれた。古来，発酵法により製造された。エタノールは水と任意の割合で溶け合い，多くの有機溶媒にもよく溶ける。

問1 ア；工業的にはエチレン $CH_2=CH_2$ に高温・高圧の水蒸気を利用してつくる（リン酸触媒）。

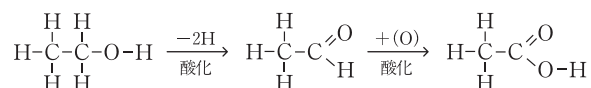


イ；アルコール $R-OH$ は，中性の物質なので酸・塩基とは中和反応しないが，陽性の強い金属 Na （または K ）と反応して水素 H_2 を発生し，ナトリウムアルコキシド $R-ONa$ を生成する。



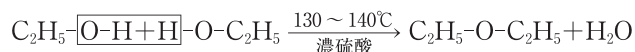
ナトリウムエトキシド

ウ，エ；エタノールを酸化剤を用いて酸化すると，アセトアルデヒド CH_3CHO となり，さらに酸化すると酢酸 CH_3COOH になる。

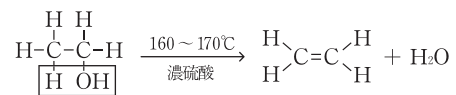


オ；アルコールの脱水反応には，2分子間で水1分子が失われる反応（分子間脱水）と，1分子内で水1分子が失われる反応（分子内脱水）との2種類がある。

① エタノールに濃硫酸（脱水剤）を加え，130～140℃に加熱すると，分子間脱水が起こり，ジエチルエーテル $C_2H_5OC_2H_5$ を生成する。[エーテル $R-O-R'$ の実験室的製法]



② エタノールに濃硫酸を加え，160～170℃に加熱すると，分子内脱水が起こり，エチレン $CH_2=CH_2$ が生成する。[アルケンの実験室的製法]



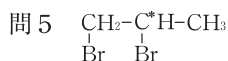
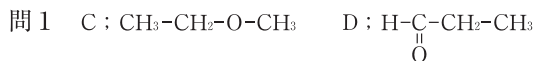
問2 エタノールは、グルコース（ブドウ糖）を酵母菌などの微生物を使って分解すると生成する。この反応をアルコール発酵という。



発酵とは、有機化合物が微生物の働きで分解する変化をいう。また、発酵によって有毒物質を生じるときを腐敗とよぶ。

【2】

解答



解説

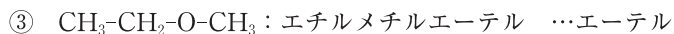
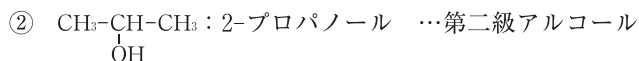
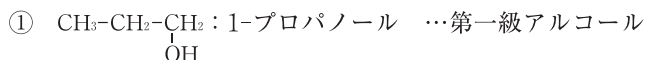
問1 不飽和結合を含むかどうかの目安として、不飽和度がある。不飽和度は

$$(\text{炭素数が同じアルカン (C}_n\text{H}_{2n+2}) \text{ の H 原子数} - \text{その化合物の H 原子数}) \times \frac{1}{2}$$

で表される。これは $\text{>}\underset{|}{\underset{|}{\text{C}}}\text{<}$ に比べて >C=C< のように二重結合が1個存在すると、水素原子が2個減少することによる。また、分子内に環構造が1個存在しても水素原子が2個減少する。このように、不飽和度は分子中に不飽和結合や環構造がいくつ存在するかを知る目安になる。

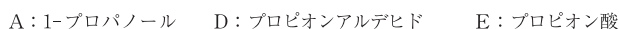
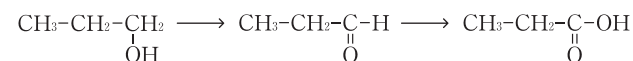
分子式 $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ は不飽和度0の化合物であるから、酸素原子を含む官能基は、ヒドロキシ基 -OH またはエーテル結合 -O- のいずれかとなる。すなわち、可能な異性体はアルコール、エーテルである。

アルコールの異性体は次の2種(①, ②)であり、エーテルは1種(③)の構造が考えられる。

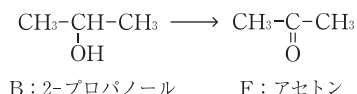


A, B は金属ナトリウムと反応するのでアルコールであり、反応性のないCはエーテルである(Cは③となる)。

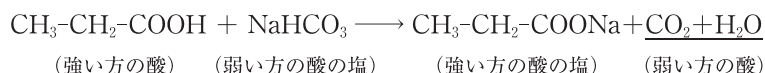
また、Aは二段階の酸化を受けることから、第一級アルコールの①である(第一級アルコール $\text{A} \rightarrow \text{アルデヒド D} \rightarrow \text{カルボン酸 E}$)。



したがって、B は②の第二級アルコールとなり、その酸化生成物 F は炭素数 3 のケトンであるアセトンとなる。



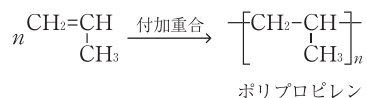
カルボン酸 E は炭酸より強い酸なので、炭酸塩や炭酸水素塩の水溶液を加えると CO_2 が発生する（問題文の「発泡」。弱酸の遊離反応）。たとえば、E に炭酸水素ナトリウム水溶液を加えたときの反応は次のとおり。



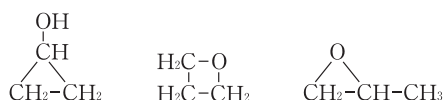
2-プロパノール (B) を濃硫酸とともに加熱すると、温度によりエーテル（分子間脱水）またはアルケン（分子内脱水）が生じる。本問では、生成物 G が重合反応を行うことより、 $\text{C}=\text{C}$ 結合をもつプロペン（プロピレン）が生じている。



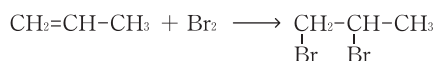
なお、プロペンの付加重合により、食品用シートなどに用いられるポリプロピレンが得られる。



問 2 D はアルデヒドであり、 $\text{C}=\text{O}$ 二重結合をもつ。1 つの二重結合は 1 つの環構造に置き換えることができる。炭素原子のみで環構造をつくる場合、下図左の構造となり、酸素原子はヒドロキシ基に含まれる。炭素原子と酸素原子で環構造をつくる場合、下図中央、および右に示したエーテル結合をもつ化合物となる。



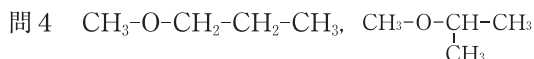
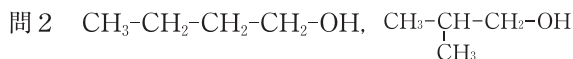
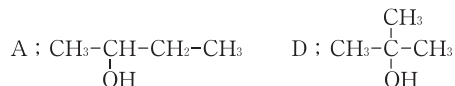
問 5 G に臭素が付加する反応である。



【3】

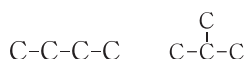
解答

問 1



解説

分子式 $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ の物質としては、アルコール $\text{R}-\text{OH}$ (R : 炭化水素基) とエーテル $\text{R}_\text{A}-\text{O}-\text{R}_\text{B}$ (R_A , R_B : 炭化水素基) が考えられる。また、炭素骨格は次の 2 種類が考えられる。



実験 1. アルコールは金属ナトリウム Na と反応して水素 H_2 を生じるが、エーテルは反応性に乏しく、 Na とも反応しないことにより区別できる。 $A \sim D$ は、 Na と反応して H_2 を生じたことより、アルコールである。

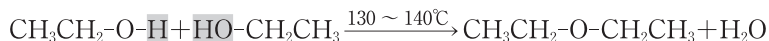
実験 2. アルコール $A \sim C$ は、硫酸酸性の二クロム酸カリウム $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ により酸化されたので、第一級または第二級アルコールである。

実験 3. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ を用いて穏やかに酸化すると、第一級アルコールからはアルデヒド（還元性あり）が、第二級アルコールからはケトン（還元性なし）が生じる。 B , C の酸化生成物が銀鏡反応を示したことより、この生成物はアルデヒドであり、 B , C は第一級アルコールであることがわかる（問 2 の答）。

また、 A の酸化生成物は銀鏡反応を示さなかったことより、この生成物はケトンであり、 A は第二級アルコールである（問 1 の答）。

実験 4. アルコール D は、酸化されないことより第三級アルコールである（問 1 の答）。

実験 5. E はエタノールの分子間脱水により生じるジエチルエーテルである（問 3 の答）。



問 4 2 種類の炭素骨格の $\text{C}-\text{C}$ 間に酸素原子をはさんでいけばよい。

【4】

解答

問 i C_3H_6

問 ii 1, 5

解説

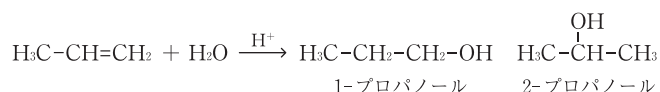
問 i ある化合物の構造を実際に確認あるいは推定したいとする。その際に用いられる、元素の組成比を調べるための分析手法を元素分析とよぶ。元素分析は以下のようにして行われる。試料の質量を測ったのち完全燃焼させ CO_2 や H_2O にし、それらの質量を求める。その質量から化合物に含まれる炭素、水素、酸素などの元素の組成比を求める。

問 i では、元素分析により得られたアルコール B に含まれる炭素、水素、酸素の質量 [%] 組成のデータが与えられている。与えられた各元素の質量組成をそれぞれの原子量で割ることで、化合物に含まれる元素の物質量の比、つまり各元素の組成比が求められる。アルコール B の場合は以下のようになる。

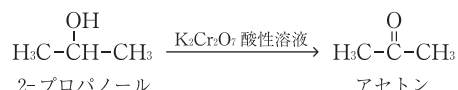
$$C : H : O = \frac{60.0}{12} : \frac{13.3}{1} : \frac{26.7}{16} = 5 : 13.3 : 1.66 \div 3 : 8 : 1$$

したがって、アルコール B の組成式は C_3H_8O 。組成式よりアルコール B の分子式はその整数倍である $(C_3H_8O)_n$ (n は整数) で示されるが、アルコール B の分子量は 70 以下であることから、 $n=1$ つまり C_3H_8O となる ($n=2$ の $C_6H_{16}O_2$ ですでに分子量は 120 となり、70 を越えているので $n=1$ 以外ありえない)。

C_3H_8O のアルコールは 1-プロパノールと 2-プロパノールの 2 通りが考えられる。これら 2 つのアルコールはどちらもプロペン $CH_3CH=CH_2$ への水分子の付加反応により生成し得る (下図)。したがって A の分子式は C_3H_6 。



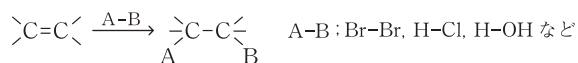
問 ii アルコール B の構造を推定する。本文によればアルコール B は二クロム酸カリウムの硫酸酸性溶液で酸化することで、ケトンになる。これに該当するのは 2-プロパノールであり、アルコール B は 2-プロパノールであることがわかる (1-プロパノールは酸化するとアルデヒドになる)。また、酸化生成物のケトン C はアセトン。この情報を踏まえ、記述の正誤を考える。



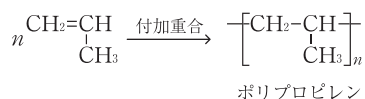
- 縮合とは、2 つの分子から水などの簡単な分子が失われ、2 分子が結合する反応である。アルコールとカルボン酸によりエステルが生成する反応はこれにあたる。したがって縮重合とは、以下のように多数の分子が次々に縮合し、ポリエステルが生成する反応などのことをいう。



次に付加反応を考えよう。以下の例に示されるように、付加反応とは二重結合などの不飽和結合が切れ、そこに原子・原子団が結合する反応である。二重結合は反応性に富み、この付加反応がよく起こる。

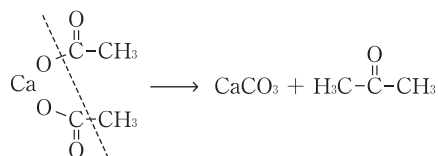


化合物 A つまりプロペンの重合は以下に示す式であらわされる付加重合であり、縮合重合ではない。



したがって、化合物 A が縮合重合するという記述は誤りである。

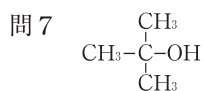
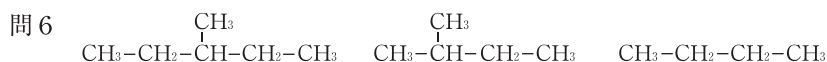
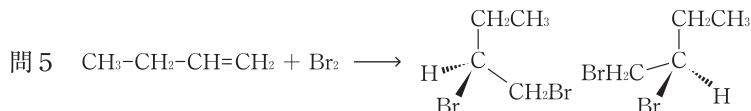
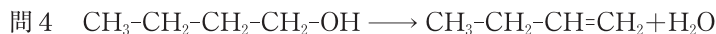
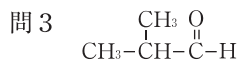
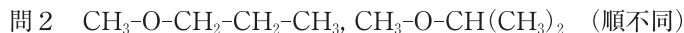
2. アルコール B (2-プロパノール) は任意の割合で水に混ざり合うので記述は正しい。アルコールは極性の高いヒドロキシ基を有するため水と混ざり合う性質をもつ。ただし、炭素の数が多くなると、相対的にヒドロキシ基の極性の効果が小さくなり、水となじまなくなっていく、水に溶けなくなっていく。
3. フェーリング液を還元するのはアルデヒド基を有する化合物であり、アルコールでは還元されない。したがって記述は正しい。
4. 酢酸カルシウムの熱分解は以下のように進行し、アセトンを与える。ケトン C はアセトンであるから記述は正しい。



5. ケトン C が銀鏡反応を示すかどうかを問う問題と読み換えてよい。銀鏡反応を示すのはアルデヒド基を有する化合物。したがって、記述は誤りである。

添削課題

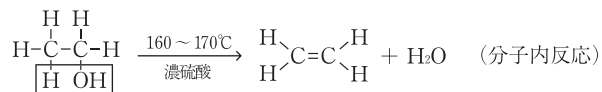
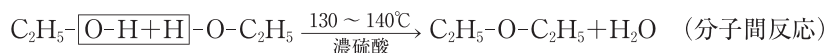
解答



解説

本問は分子式 $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ で表される有機化合物の異性体に関する問いである。そこで問題を解くにあたり異性体の構造を推測するために、分子式 $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ の不飽和度を考えよう。分子式 $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ において不飽和度は0、つまり多重結合はなく単結合のみが存在することがわかる（実際に化合物をひとつ書いてみれば、自明であろう）。したがって、分子式 $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ で表される化合物はアルコールかエーテルである。アルコールとエーテルの反応性を念頭において問いに答えていこう。

問1 濃硫酸 (H_2SO_4) の脱水作用を問う問題。エタノールと濃硫酸を反応させた場合 130°C ではエタノールは分子間で脱水縮合しジエチルエーテルを、 160°C では分子内で脱水反応を起こしエチレンを与える。



ここでは 130°C で加熱しているので、前者の分子間反応が起こりジエチルエーテル ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$) が得られ、これが化合物 A である（分子間反応か分子内反応か迷っても、与えられた分子式 $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ から得られる生成物を推測できる）。

問2 エーテルは単体のナトリウムとは反応しないが、アルコールは次のように単体のナトリウムと水素を生じながら反応しナトリウムアルコキシドを与える。

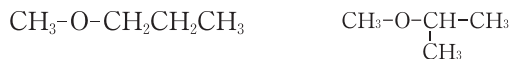


ナトリウムアルコキシド

上述のように $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ で表される化合物はアルコールかエーテルである。したがって、性質2より単体のナトリウムと反応しない A ~ C はエーテル、単体のナトリウムと反応する

D～Hはアルコールであることがわかる。

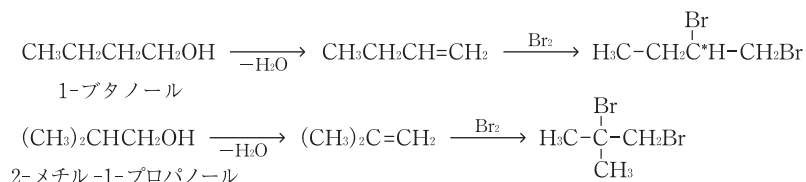
BとCのより詳しい構造を決めるため、分子式 $C_4H_{10}O$ であらわされるエーテルを書き下すと、以下の3つになる。すでに問1よりAはジエチルエーテルであることがわかってい



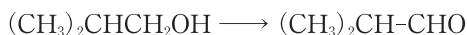
問3～5 ニクロム酸カリウム ($K_2Cr_2O_7$) の酸性溶液中では第一級アルコールは酸化されアルデヒドとなり、第二級アルコールはケトンとなる。

フェーリング溶液には Cu^{2+} イオンが含まれる。これはアルデヒドを酸化してカルボン酸にする。自身はアルデヒドにより還元されて Cu_2O となる。実際に銅の酸化数が還元により +2 から +1 に変化していることを確認しておこう。赤色沈殿はこの Cu_2O である。

上記と性質3を照らし合わせれば、化合物DとEは第一級アルコールであることがわかる。分子式 $C_4H_{10}O$ の第一級アルコール、および、これら2つのアルコールの脱水反応によるアルケン生成、続く生成したアルケンへの臭素の付加反応を示す。



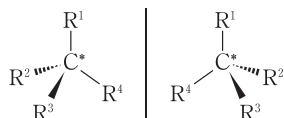
性質4には、化合物Eから生成した臭素付加体には光学異性体が存在するとある。光学異性体が存在するための条件のひとつは、不斉炭素原子（4つの異なる原子・原子団が結合している炭素）が存在することである。上式をみると、1-ブタノールからの生成物に不斉炭素 C^* が存在することがわかる。したがって、1-ブタノールが化合物Eであり、2-メチル-1-プロパノールが化合物Dである。これを酸化して生じるアルデヒドが問3の答となる。



化合物Eは1-ブタノールであることがわかったので、すでに上式で示してある1-ブタノールの脱水反応が問4の答である。

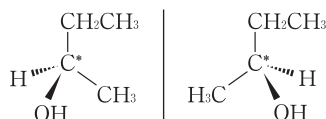
問5 性質4に述べられている化合物E由来のアルケンへの臭素の付加反応はすでに記した。ここでは得られた臭素付加体の光学異性体の書き方を述べる。

一般に光学異性体は下記のように不斉炭素原子をもつ光学異性体の片方を問5に示してある表記法にしたがって書く。その隣に線を引き、反対側に、鏡写しにした構造を書く。これが光学異性体の書き方である。どのように分子を動かしてもぴったり重ね合わせることができないことを確認しよう。光学異性体は鏡写しにした構造であることから、鏡像異性体ともいう。

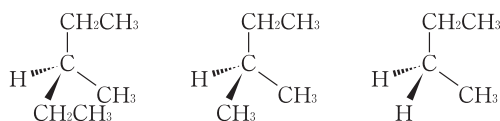


※「解答」では、 $R^1=CH_2CH_3$, $R^2=H$, $R^3=Br$, $R^4=CH_2Br$ として光学異性体を書いている。

問6 性質2よりFとGはアルコールであり、また性質5にFとGは光学異性体の関係にあると述べられている。そこで分子式 $C_4H_{10}O$ で表される不斉炭素原子をもつアルコールを考えると下記の2-ブタノールのみ。鏡像関係を書いてみると、確かに2-ブタノールは光学異性体をもつことが確認できる。下記の1組の光学異性体がFとG（順不同）。



一般に、一つの炭素に4つの異なる原子または原子団が結合している場合に光学異性体をもつ。つまり不斉炭素原子と結合している原子または原子団のうちひとつを、その他3つのうちどれかで置き換えれば、もはや光学異性体をもたなくなる。したがって、FまたはGのヒドロキシ基を不斉炭素原子に結合している他の3つの原子団のどれかで置き換えたものが答となる。（左から $-OH$ を、 $-CH_2CH_3$ 、 $-CH_3$ 、 $-H$ で置き換えたもの。）



問7 第三級アルコールは、第一級、第二級アルコールと異なり、二クロム酸カリウムとは反応しにくい、つまり酸化されにくい。したがってHは第三級アルコール。分子式 $C_4H_{10}O$ であらわされる第三級アルコールは「解答」で示したもの一つだけ。



会員番号		氏 名	
------	--	-----	--