

難関大化学 / 難関大化学 T



## 4章 酸素を含む脂肪族化合物②

### 問題

#### ■ 演習

#### 【1】

#### 解答

問1 a : 5    b : 5    c : 4

問2  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_3 + 3\text{I}_2 + 4\text{NaOH} \longrightarrow \text{CHI}_3 + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COONa} + 3\text{NaI} + 3\text{H}_2\text{O}$

問3  $\text{HCHO} + 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + 3\text{OH}^- \longrightarrow \text{HCOO}^- + 2\text{Ag} + 4\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$

問4 A ;  $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$     E ;  $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ || \\ \text{O} \end{array}$

#### 解説

問1

アルケン A に臭素を完全に付加させると、ジブロモアルカン D が生成する。



付加した臭素は  $18.4 - 5.6 = 12.8$  [g] であり、アルケン 1mol には臭素 1mol が付加するので

$$14n : 160 = 5.6 : 12.8$$

$$\therefore n = 5$$

よって、アルケン A の分子式は  $\text{C}_5\text{H}_{10}$  である。 $\text{C}_5\text{H}_{10}$  の構造異性体には、次の 10 種類がある（立体異性体は除く）。



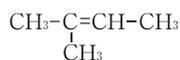
1-ペンテン



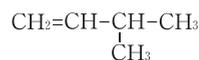
2-ペンテン



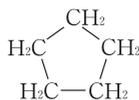
2-メチル-1-ブテン



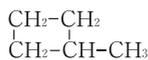
2-メチル-2-ブテン



3-メチル-1-ブテン



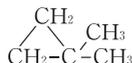
シクロペンタン



メチルシクロブタン



エチルシクロプロパン



1,1-ジメチルシクロプロパン



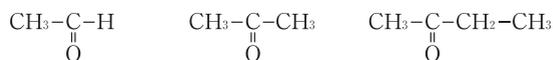
1,2-ジメチルシクロプロパン

問2

アルケンをオゾン分解すると、アルデヒドもしくはケトンが生成する。A をオゾン分解することで生成した B, C をそれぞれ炭素数 4 以下のアルデヒドもしくはケトンであるとする。

B はヨードホルム反応を示すので、メチルケトン  $\text{CH}_3\text{CO}-$  の部分構造をもち、次の 3 つ

の可能性がある。



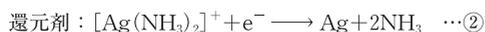
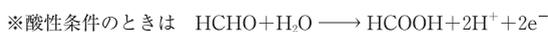
Cは銀鏡反応を示すので、還元性を示すアルデヒドである（オゾン分解ではギ酸は生成しない）。また、アルデヒドをさらに酸化するとカルボン酸が得られるが、得られた化合物Eが銀鏡反応を示すので、カルボン酸Eは還元性を示すギ酸HCOOH、したがってCはホルムアルデヒドHCHOである。Aの炭素数が5、Cの炭素数が1なので、Bの炭素数は4であることがわかる。その結果、BはエチルメチルケトンCH<sub>3</sub>COCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>である。

ヨードホルム反応の化学反応式は重要なので、必ず書けるようにしておこう。



### 問3

ホルムアルデヒドの銀鏡反応の化学反応を、酸化剤と還元剤の各反応式から考える。

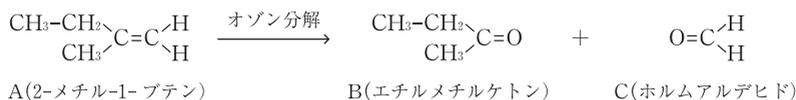


①式 + ②式 × 2 より



### 問4

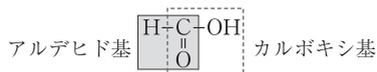
オゾン分解によってB（エチルメチルケトン）とC（ホルムアルデヒド）を生じることから、アルケンAの構造が推定できる。



また、問2より、Eはギ酸HCOOHである。

### 《参考》ギ酸の還元性

ギ酸は、カルボン酸の一種であるが、構造内にアルデヒド基-CHOをもつので、他のアルデヒド同様に還元性を示す。



①銀鏡反応



②フェーリング液の還元

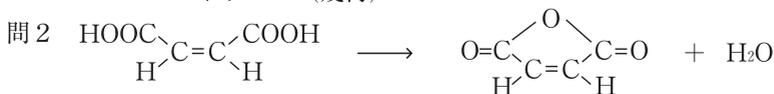


【2】

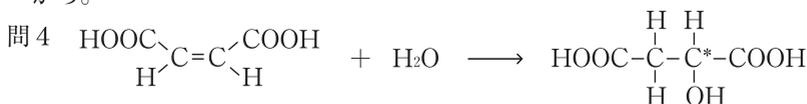
解答

問1 ア；飽和 イ；不飽和 ウ；ジカルボン酸（2価カルボン酸）

エ；シス-トランス（幾何）



問3 2つのカルボキシ基の空間的な位置が近いから、加熱によって容易に脱水反応が起きるから。



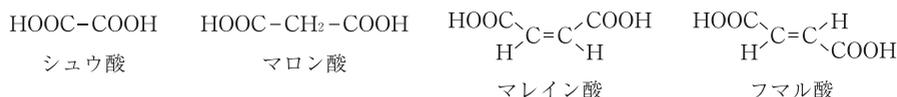
問5 光学異性体（鏡像異性体）

解説

問1

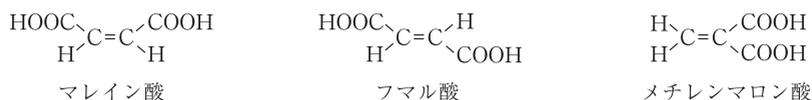
炭化水素鎖の末端にカルボキシ基が1つ結合したカルボン酸を脂肪酸といい、天然には総炭素数が偶数のものが多く、一般に炭素数12以上のものを高級脂肪酸という。炭化水素鎖が単結合のみからなるものを飽和脂肪酸、二重結合を1つ以上含むものを不飽和脂肪酸という。

分子内にカルボキシ基を2つもつ化合物をジカルボン酸という。シュウ酸、マロン酸、マレイン酸、フマル酸などが代表的である。



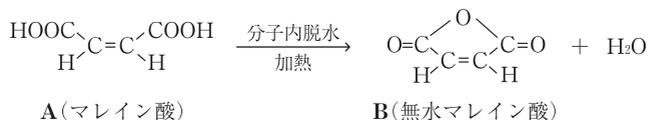
問2, 問3

$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ （不飽和度3）で表されるジカルボン酸には次の3つがある。



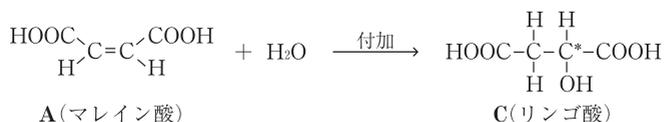
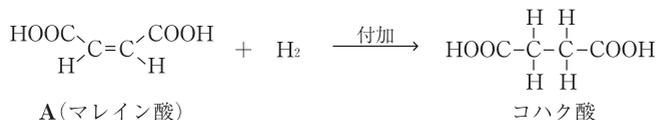
	マレイン酸	フマル酸
融点	133℃	300℃
溶解度	79 g/100g 水	0.70 g/100g 水
酸性	マレイン酸の方が酸として強い	
密度	1.59 g/cm <sup>3</sup>	1.64 g/cm <sup>3</sup>
燃焼熱	1367 kJ/mol	1338 kJ/mol

シス形のマレイン酸とトランス形のフマル酸のシス・トランス異性体（幾何異性体）が有名であり、メチレンマロン酸はやや不安定である。シス形のマレイン酸は2つのカルボキシ基の空間的な位置が近いので、加熱すると容易に分子内脱水して、無水マレイン酸になるが、トランス形のフマル酸は分子内脱水しにくい。マレイン酸は極性が大きいので、水に溶けやすい。それに対し、フマル酸は無極性分子なので、水にはほとんど溶けない。しかし、マレイン酸は水素結合が分子内に形成されてしまうため、分子間に水素結合をするフマル酸に比べ融点が低い。



問 4

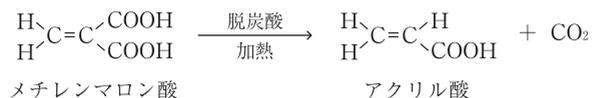
マレイン酸やフマル酸には C=C があるので、付加反応が起こりやすい。付加反応が起こると C=C がなくなるため、幾何異性体は存在せず同一の化合物が生成する。以下は、マレイン酸を例に水素が付加した場合と水が付加した場合について示す。



問 5

4 種の異なる原子，または原子団が結合した炭素原子を不斉炭素原子という。不斉炭素原子をもつ化合物には，正四面体構造の空間的な配置が異なる 2 つの化合物が生じ，これらはどのようにしても重ね合わせることができない。さらに，この 2 つは鏡に映すと互いに鏡像の関係にあり，これを鏡像異性体（エナンチオマー），または対掌体という。鏡像異性体は，化学的性質だけではなく，沸点や密度，溶解度などの物理的性質も等しい。ただ，平面偏光に対する旋光性だけが異なる。よって，鏡像異性体は光学活性なので，光学異性体ともいう。

《参考》メチレンマロン酸の脱炭酸反応



メチレンマロン酸は分子内脱水よりも二酸化炭素の方が脱離しやすいため，加熱すると，アクリル酸を生じる。

【3】

解答

問1  $C_5H_{10}O_2$

問2 D; ギ酸  $\begin{array}{c} \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$       F; 酢酸  $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}-\text{OH} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$

問3 A:  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{H}-\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \parallel \quad | \\ \text{O} \quad \text{CH}_3 \end{array}$       B:  $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}-\text{O}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \parallel \quad | \\ \text{O} \quad \text{CH}_3 \end{array}$       C:  $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$

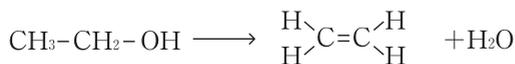
問4 二クロム酸カリウム

問5 溶液の青色が消え，赤色の沈殿が生じる。(20字)

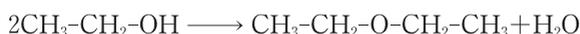
問6 アルデヒド基

問7  $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}^*\text{H}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{OH} \end{array}$

問8 加熱温度が高いとき



加熱温度が低いとき



解説

問1

Aの分子式を  $C_xH_yO_z$  とすると，Aの完全燃焼を表す化学反応式は，題意より



化学反応式の両辺で各原子の数は等しいことより

$$C; 2x = 10 \quad H; 2y = 10 \times 2 \quad O; 2z + 13 \times 2 = 10 \times 2 + 10$$

$$\therefore x = 5, y = 10, z = 2$$

よって，Aの分子式は  $C_5H_{10}O_2$  である。

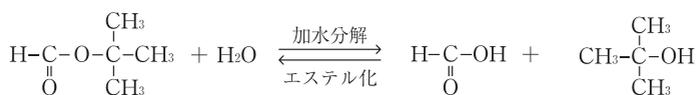
問2，問3

A～Cの分子式  $C_5H_{10}O_2$  より，これらの物質の不飽和度は

$$\text{不飽和度} = \frac{(\text{炭素の原子数}) \times 2 + 2 - (\text{水素の原子数})}{2} = \frac{5 \times 2 + 2 - 10}{2} = 1$$

これより，エステル結合-COO-内のC=O以外に不飽和結合をもたないことがわかる。

A 銀鏡反応を示すカルボン酸Dはギ酸HCOOH(炭素数1)と断定できる。これより，Aから生じたアルコールは，炭素数が4であり，酸化されないので，第三級アルコールである。これに該当するのは2-メチル-2-プロパノール  $\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{OH}$  である。



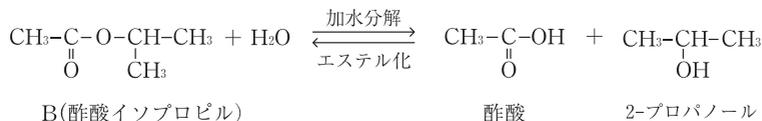
A(ギ酸 t-ブチル)

ギ酸

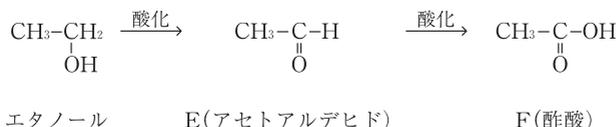
2-メチル-2-プロパノール

B Bから生じたアルコールは，酸化するとアセトン  $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3$  になることから，2-ブ

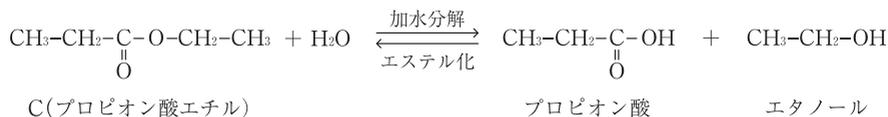
ロパノール  $\text{CH}_3\text{-CH(OH)-CH}_3$  (炭素数 3) であることがわかる。これより、B から生じるカルボン酸は炭素数 2 の酢酸であることがわかる。



C C から生じたアルコールの酸化生成物 E をさらに酸化するとカルボン酸 F (=B から生じたカルボン酸=酢酸) になることより、E はアセトアルデヒド  $\text{CH}_3\text{CHO}$  であり、C から生じたアルコールはエタノール  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$  (炭素数 2) であることがわかる。



なお、アセトアルデヒド(E)とエタノール (C から生じたアルコール) は、 $\text{CH}_3\text{-CO-}$  または  $\text{CH}_3\text{-CH(OH)-}$  の部分構造をもち、ヨードホルム反応に陽性であるから、題意に沿う。これより、C を構成するカルボン酸の炭素数は 3 となり、プロピオン酸  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COOH}$  であることがわかる。



#### 問 4

アルコールの酸化には、硫酸酸性の二クロム酸カリウム  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  や過マンガン酸カリウム  $\text{KMnO}_4$  の水溶液が用いられる。ただし、一般に、第 1 級アルコールを  $\text{KMnO}_4$  を用いて酸化した場合は、アルデヒドでとまらずカルボン酸になるまで反応が進んでしまうので、実験 3 では、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  を用いて穏やかに酸化したと考えられる。

#### 問 5

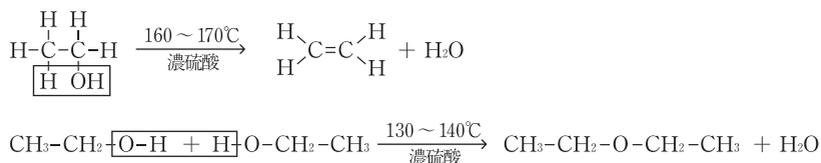
フェーリング液は  $\text{Cu}^{2+}$  を含むので、もともと青色の水溶液であるが、還元されると酸化銅 (I)  $\text{Cu}_2\text{O}$  の赤色沈殿を生じる。

#### 問 7

A から生じたアルコールの分子式は  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$  である。 $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$  で不斉炭素原子をもつものは、2-ブタノール  $\text{CH}_3\text{-C}^*\text{H(OH)-CH}_2\text{-CH}_3$  である。

#### 問 8

160 ~ 170°C では、エタノール 1 分子から  $\text{H}_2\text{O}$  1 分子が脱水し (分子内脱水)、エチレンが生成する。130 ~ 140°C では、エタノール 2 分子から  $\text{H}_2\text{O}$  1 分子が脱水し (分子間脱水)、ジエチルエーテルが生成する。



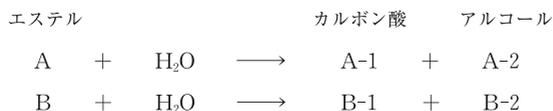
## 添削課題

### 解答

- (1)  $C_4H_{10}O$       (2) 3      (3)  $\begin{array}{c} H & & CH_3 \\ & \diagdown & / \\ & C=C & \\ & / & \diagdown \\ H & & CH_3 \end{array}$       (4)  $\begin{array}{c} CH_3-CH-CH_2-OH \\ | \\ CH_3 \end{array}$
- (5)  $\begin{array}{c} CH_3-CH-C-O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3 \\ | \quad || \\ CH_3 \quad O \end{array}$

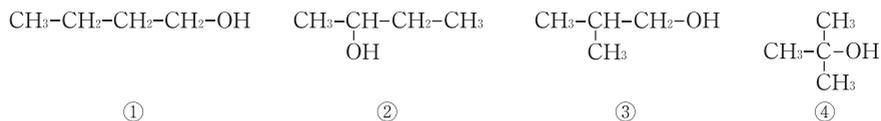
### 解説

化合物 A および B はともに分子式  $C_8H_{16}O_2$  のエステルであり、ともに希硫酸で加水分解すれば、カルボン酸とアルコールが得られる。



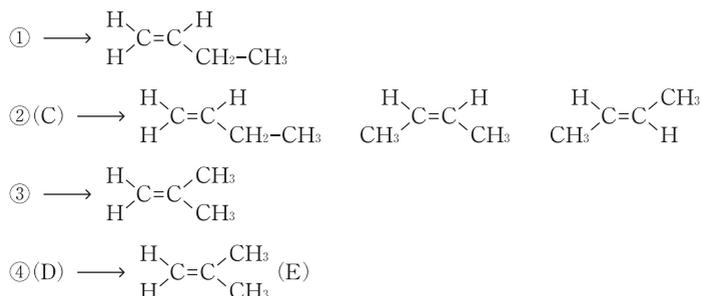
ここで、A-2 と B-2 は互いに構造異性体であり、炭素数の等しいアルコールであることがわかる。また、A-2 と B-2 をそれぞれ十分に酸化すると、A-2 はカルボン酸 B-1 に、B-2 は A-1 に変化したことから、ともに第一級アルコールであり、また酸化によって炭素数は変化しないので、すべて炭素数 4 の化合物であることがわかる。そのため、A-2 と B-2 の分子式は  $C_4H_{10}O$  となる。

分子式  $C_4H_{10}O$  のアルコールには、次の 4 種類の構造異性体が存在する。



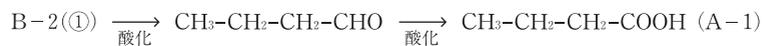
C は不斉炭素原子をもつので、②である。A-2 と B-2 はともに第一級アルコールなので、①または③であり、D は④である。

それぞれのアルコールを濃硫酸によって分子内脱水させると、次のように反応する。

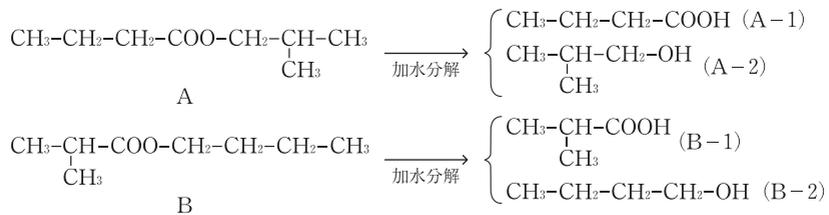


A-2、D はいずれも分子内脱水させるとアルケン E のみを得られるので、A-2 は③である。そのため、B-2 は①であることがわかる。

A-2 (③) と B-2 (①) をそれぞれ十分に酸化すると、③はカルボン酸 B-1 に、①はカルボン酸 A-1 に変化するところから、A-1 と B-1 の構造が決定できる。



以上より、エステル A および B の構造式が決定できる。A と B の加水分解の様子は次のとおりである。



## 5章 元素分析と構造決定

### 問題

#### ■ 演習

【1】

#### 解答

問1 A：酸化銅(Ⅱ)

B：塩化カルシウム (役割) 発生した  $\text{H}_2\text{O}$  を吸収する。

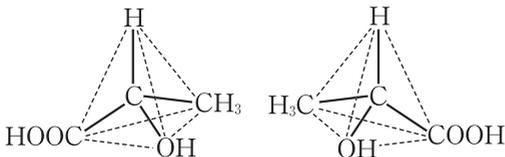
C：ソーダ石灰 (役割) 発生した  $\text{CO}_2$  を吸収する。

問2  $\text{CH}_2\text{O}$

問3  $\text{CH}_3-\underset{\text{OH}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{OH}$      $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{O}}{\text{C}}-\text{OH}$

$\text{CH}_3-\text{O}-\underset{\text{O}}{\text{C}}-\text{OH}$  ,     $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}-\underset{\text{O}}{\text{C}}-\text{OH}$

問4



#### 解説

問1 酸化銅(Ⅱ)は、不完全燃焼によって発生した  $\text{CO}$  と反応して  $\text{CO}_2$  とするための酸化剤である。また、塩化カルシウムは潮解性があり、水分を吸収しやすく、ソーダ石灰 ( $\text{NaOH}+\text{CaO}$ ) も水分を吸収しやすい。さらに、ソーダ石灰は強塩基なので、二酸化炭素も吸収する。このため、ソーダ石灰管を前にしてしまうと、ソーダ石灰が  $\text{CO}_2$  と  $\text{H}_2\text{O}$  の両方を吸収してしまうため、それぞれの質量を別々に求めることができなくなる。有機化合物の元素分析においては、まず塩化カルシウムで  $\text{H}_2\text{O}$  を吸収し、次にソーダ石灰で  $\text{CO}_2$  のみを吸収している。上のような理由からソーダ石灰管と塩化カルシウム管の順番を逆にはいけない。

問2 この有機化合物 X21.0mg 中に存在する炭素 C の質量 [mg] は

$$30.8 \times \frac{12.0}{44.0} = 8.40 \text{ [mg]} \leftarrow \text{原子量 C}=12.0, \text{分子量 CO}_2=44.0$$

また、水素 H の質量 [mg] を求めると

$$12.6 \times \frac{1.0 \times 2}{18.0} = 1.4 \text{ [mg]} \leftarrow \text{原子量 H}=1.0, \text{分子量 H}_2\text{O}=18.0$$

よって、この化合物 X21.0mg に含まれる酸素 O の質量 [mg] は

$$21.0 - (8.4 + 1.4) = 11.2 \text{ [mg]}$$

$$\therefore \text{C} : \text{H} : \text{O} = \frac{8.40}{12.0} : \frac{1.4}{1.0} : \frac{11.2}{16.0} = 0.700 : 1.4 : 0.700 = 1 : 2 : 1$$

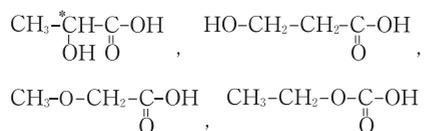
これより組成式は、 $\text{CH}_2\text{O}$ となる。

問3 分子量は90.0なので、 $[\text{CH}_2\text{O}]_n=90.0$ より

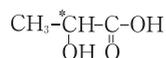
$$30.0n=90.0 \quad \therefore n=3$$

よって、分子式は $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ となる。また、不飽和度 $U=\frac{(2\times 3+2)-6}{2}=1$ であり、水溶液は酸性を示すことから、カルボキシ基を1つもつことがわかる。

考えられる化合物Xの構造式は、次の4つである（\*Cは不斉炭素原子）。



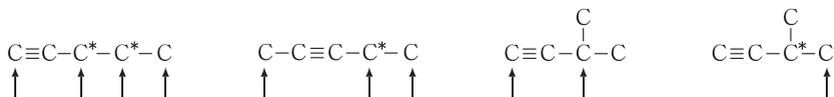
問4 全方向に振動している光を偏光フィルターに通すと、1つの軸（偏光フィルターの軸）方向と平行な光だけになる。この光が、鏡像異性体をもつ化合物の一方の異性体を含む溶液を通過する場合、光の振動面（偏光面）が回転する。この偏光面を回転させる物質は光学的に活性であり、光学異性体ともいわれる。問3の構造異性体の中で、不斉炭素原子をもち鏡像異性体となるのは、下に示す乳酸である。



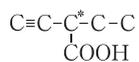
乳酸を例にならって、立体的に表現すると「解答」のようになる。



(v) 分子式  $C_6H_8O_2$  の 1 価カルボン酸で、 $C\equiv C$  をもつ化合物を、炭素骨格に  $-COOH$  のつく位置を矢印で表現した場合、次の 10 個の構造異性体が考えられる。

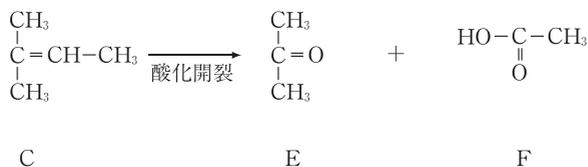


よって、不斉炭素原子をもつものは 4 つである。そのうち、カルボキシ基の結合している炭素原子が不斉炭素原子ではないのは、一番右の異性体である。また、 $C\equiv C$  を還元 ( $H_2$  付加) することによって不斉炭素原子を失うのは、 $CH\equiv C-$  と  $CH_3-CH_2-$  がそれぞれ不斉炭素原子に結合している異性体なので、次の炭素骨格をもつ異性体である。



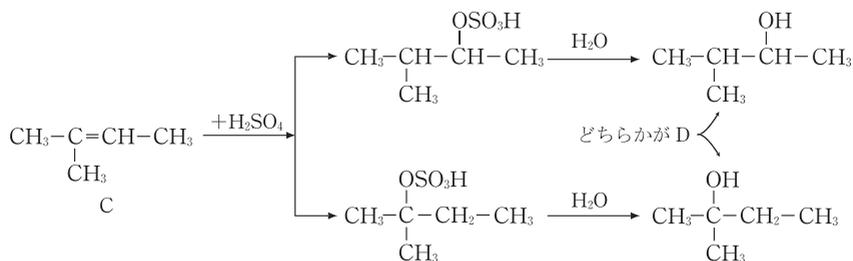


ルかアルケンである。次に、 $\text{Br}_2$ の $\text{CCl}_4$ 水溶液が脱色されるのは、 $\text{Br}_2$ が $\text{C}=\text{C}$ 結合に付加するためである。よって、Cはアルケンであり、その分子式は $\text{C}_5\text{H}_{10}$ である。Cを $\text{KMnO}_4$ で酸化すると、ケトンEとカルボン酸Fが得られるが、これは $\text{C}=\text{C}$ 結合の酸化開裂反応のためである。Cが $\text{C}_5\text{H}_{10}$ であることから、これから得られるケトンとカルボン酸は、それぞれアセトンと酢酸しか考えられない。



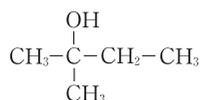
②③⑤のうち、このアルケンが生じるのは⑤である。よって、Aは⑤、Eはアセトン、Fは酢酸となる。

また、Cを濃硫酸に溶かして水と反応させると、次のように反応が進行する。



問6 ヨードホルム反応は分子内に、 $\text{CH}_3-\text{CO}-$ 、 $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-$ の構造を有するときに進行する。①～⑧のうち、これらをもつ構造をもつのは②、⑤であるが、⑤はAであるから、②がGとなる。

また、Dもヨードホルム反応を示さないことから、次の構造に確定する。



問7 この反応は次のように表されるエステル化反応である。



用いる化合物の物質量はそれぞれ

$$\text{F} : \frac{30}{60.0} = 0.50 \text{ [mol]} \qquad \text{エタノール} : \frac{46}{46.0} = 1.0 \text{ [mol]}$$

より、酢酸エチル(H, 分子量 88.0)が0.50mol得られたときが収率100%である。収率が85%であれば

$$0.50 \times \frac{85}{100} \times 88.0 = 37.4 \text{ [g]}$$

## 添削課題

### 解答

問1  $C_4H_{10}O$

問2  $CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3$

問3  $2C_4H_9OH + 2Na \longrightarrow 2C_4H_9ONa + H_2$

問4 B  $CH_3-CH_2-\overset{*}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-OH$       C  $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-OH$

D  $CH_3-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-CH_2-OH$

E  $CH_3-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-OH$

問5 F  $CH_3-CH_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-CH_3$       G  $CH_3-CH_2-CH_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-H$

H  $CH_3-CH_2-CH_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-OH$

I  $CH_3-CH_2-CH_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$

問6 (a) B, F      (b) G

### 解説

元素分析の結果が質量比でわかっている場合は、普段の元素分析よりも簡単に組成式、分子式を求めることができる。分子量がわかっている場合は、分子量中の質量比がわかっているの  
で、分子量×質量比が各元素の質量となる。また、分子量がわからない場合でも、化合物を  
100 g としたときの各元素の質量を求め、そのモル比を求めればよい。

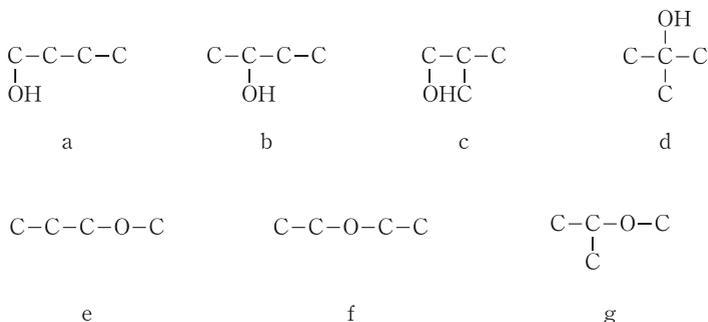
問1 この問題では、化合物 A ~ E の分子量は 74 とわかっているの

$$C \text{ の数} = \frac{74 \times \frac{64.9}{100}}{12} = 4.00 \cdots \doteq 4, \quad H \text{ の数} = \frac{74 \times \frac{13.5}{100}}{1} = 9.99 \cdots \doteq 10$$

$$O \text{ の数} = 74 - (12 \times 4 + 10) = 16 \quad \therefore 1$$

よって、分子式は  $C_4H_{10}O$ 。

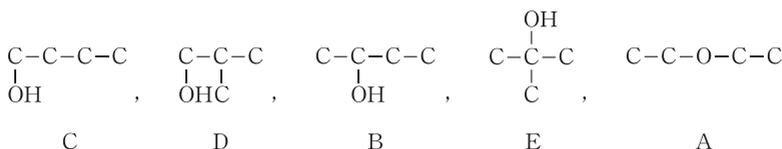
問2 C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>Oの異性体には、次の7つがある。



化合物A～Eはメトキシ基をもたないので、eとgではない。化合物B～Eは金属ナトリウムと反応するのでヒドロキシ基をもつが、化合物Aはヒドロキシ基をもたない、つまりエーテルである。残ったエーテルはfのみなので、化合物Aはfのジエチルエーテルである。

問3 ヒドロキシ基をもつ化合物（アルコール、カルボン酸、フェノール類など）は、金属ナトリウムと反応して、H<sub>2</sub>を発生する。

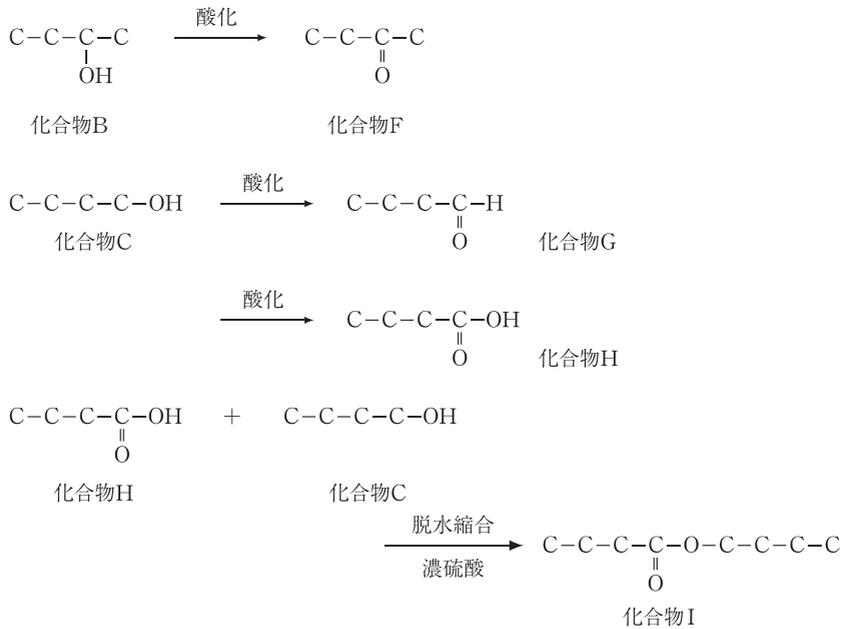
問4 有機化合物は、炭素数や官能基の種類が同じ場合（分子量や立体構造が等しく、極性が同程度の場合）、枝分かれが多いほど分子全体の表面積が小さくなり、分子間力が小さくなるので、沸点が低くなる。ただし、アルコールは分子間に水素結合が働くため沸点が高くなるので、Aのジエチルエーテルの沸点が一番低くなる。よって、沸点の高いものからC>D>B>E>Aなので、それぞれの構造がわかる。



Cの1-ブタノールは、主鎖が最も長いこと分子間力が最も強くなるため、沸点が一番高い。それに対し、Dの2-メチル-1-プロパノールと、Bの2-ブタノールは、ともにC-C-C-OHの骨格をもち、ヒドロキシ基を含む骨格の長さはほぼ等しいと思える。しかし、第一級アルコールであるDに比べ、第二級アルコールであるCの沸点の方が少し低くなる。これは、ヒドロキシ基が骨格の末端にあるほど、立体障害が少なく水素結合が形成されやすいためである。そのため、一般に、アルコールの構造異性体の沸点は第一級 > 第二級 > 第三級の順になる。

問5 化合物Bは2-ブタノールなので、酸化によってエチルメチルケトン（化合物F）になる。また、1-ブタノール（化合物C）をおだやかに酸化すると、化合物Gのブチルアルデヒド（ブタナール）、さらに酸化すると化合物Hの酪酸（ブタン酸）となる。

酪酸（化合物H）と1-ブタノール（化合物C）の混合物に濃硫酸を加えると脱水縮合によって、エステルである酪酸ブチル（化合物I）が生成する。



問6 ヨードホルム反応を示すのは、メチルケトン  $\text{CH}_3\text{CO}-$  の部分構造をもつ化合物Fや、酸化されることでメチルケトンとなる部分構造  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})-$  をもつ化合物Bのようなアルコールである。また、銀鏡反応を示すのは、還元性をもつアルデヒドなので、化合物Gのみである。

## 6章 芳香族化合物①

### 問題

#### ■ 演習

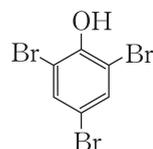
【1】

#### ■ 解答

問1 あ；置換 い；付加

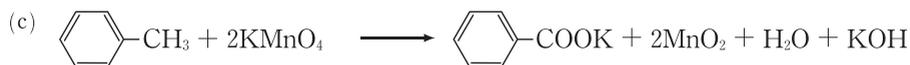
問2 う；ヒドロキシ え；亜硝酸ナトリウム お；塩化鉄(Ⅲ)

問3 A  $\text{CCl}_4$  B  $\text{CH}_2\text{BrCH}_2\text{Br}$  C  $\text{CHBr}_2\text{CHBr}_2$  D



問4 (i) ベンゼン分子中のすべての炭素原子間の結合は、単結合と二重結合の中間的な状態であり、余った価電子が6個の炭素原子に均等に分布している。

(ii) 白金やニッケル触媒を用い、高温高压でベンゼンに水素を付加させる。



#### ■ 解説

問1 メタンに光を照射しながら十分な量の塩素を反応させると、置換（ハロゲン化）反応が起こり、化合物 A として四塩化炭素（テトラクロロメタン）が生成する。不飽和炭化水素を臭素と混合すると、付加反応が起こる。エチレン 1mol には臭素 1mol が付加し、化合物 B として 1,2-ジブロモエタンが生成する。アセチレンは  $\text{C}\equiv\text{C}$  をもつので 1mol に対し臭素 2mol が付加し、化合物 C として 1,1,2,2-テトラブロモエタンが生成する。しかし、ベンゼンは不飽和炭化水素であるが付加反応は起こりにくく、臭素を加えただけでは反応せず、鉄などを触媒とすると置換（ハロゲン化）反応が起こり、ブロモベンゼンが生成する。



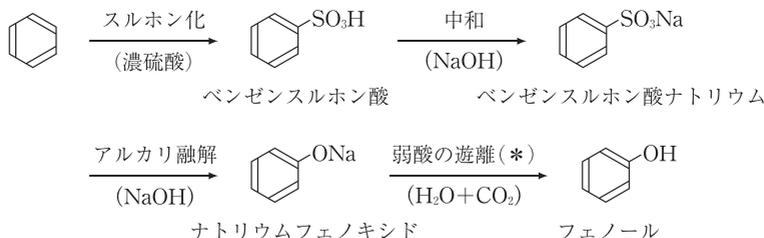
問2 ベンゼンにヒドロキシ基が結合したフェノールは、ヒドロキシ基の非共有電子対のためにベンゼンよりも反応性が高く、臭素水を加えると触媒なしでも *o*-位、*p*-位すべてに速やかに置換（ハロゲン化）反応が起こり、化合物 D として 2,4,6-トリブロモフェノールの白色沈殿を生成する。また、フェノール類は塩化鉄(Ⅲ)水溶液と反応し、青～赤紫色の特有の呈色反応を示す（2-ナフトールのみ緑色を呈する）。これはフェノキシドイオンが  $\text{Fe}^{3+}$  に配位結合することで、錯イオンを形成することによる。ただし、立体障害の問題があり、 $\text{Fe}^{3+}$  は配位数 6 であるが、すべてに配位結合するわけではない。この反応は、フェノール性ヒド

ロキシ基の検出に利用される。

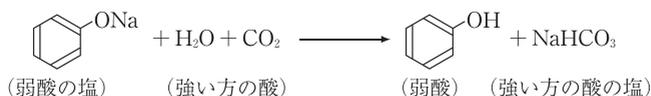
## ●フェノールの製法

### ① ベンゼンスルホン酸ナトリウムのアルカリ融解

ベンゼンを濃硫酸でスルホン化してベンゼンスルホン酸とする。これを NaOH で中和し、生成したナトリウム塩を固体の NaOH と約 300℃ で融解する。生じたナトリウムフェノキシドを水に溶かして二酸化炭素を通じると弱酸であるフェノールが遊離してくる。

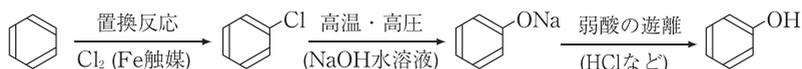


(\*) の化学反応式は次のとおりである。



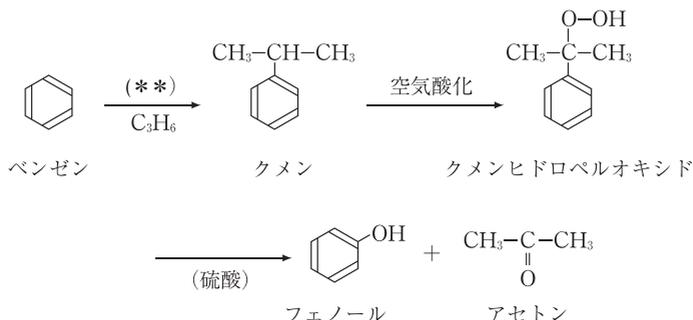
### ② クロロベンゼンからの合成 (ダウ法)

クロロベンゼンに NaOH 水溶液を混ぜ、圧力を加えて約 300℃ に加熱するとナトリウムフェノキシドが生成する。

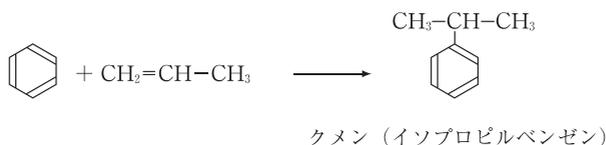


### ③ クメン法

プロペン (プロピレン) とベンゼンからクメンを合成し、これを空気酸化した後、硫酸で分解するとフェノールと、副生成物としてアセトンが生成する。



(\*\*) の化学反応式は次のとおりである。

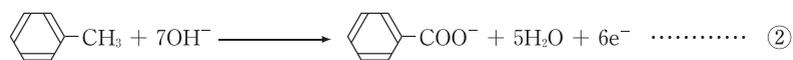
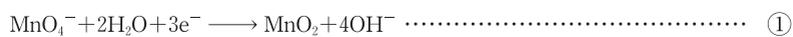


### ④ アニリンからの誘導

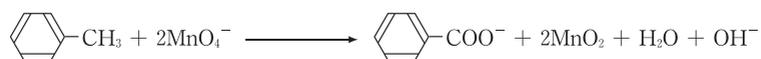
ベンゼンに濃硝酸と濃硫酸 (混酸という) を反応させると、ニトロ化がおこって水より重



また、ベンゼン環に直接結合したアルキル基は、中性（塩基性）条件下で酸化すると、すべてカルボキシ基に変換される。その反応式は、酸化剤と還元剤の半反応式（電子  $e^-$  を含むイオン反応式）から考えるとよい。



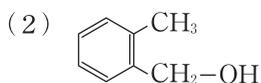
①式×2 + ②式より



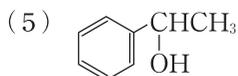
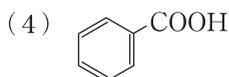
【2】

解答

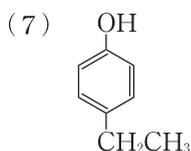
(1) (ウ)



(3)  $\text{CHI}_3$



(6) (キ)

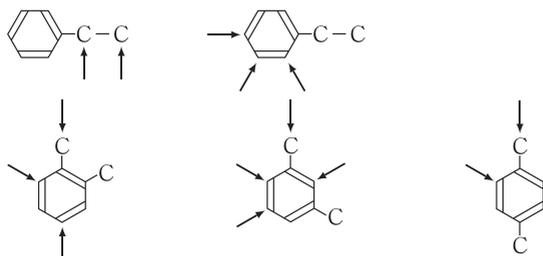


解説

分子式  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$  の化合物は、不飽和度  $U = \frac{(2 \times 8 + 2) - 10}{2} = 4$  であるので、側鎖には不飽和

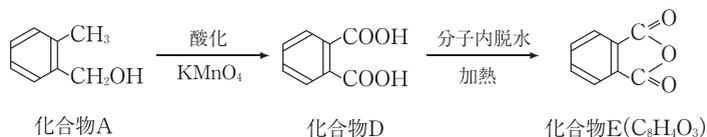
結合は含まれないことがわかる (ベンゼン環は  $\text{C}=\text{C}$  結合 3 つと環構造 1 つを含むと考える)。

(i) 単体のナトリウムと反応して水素を発生するのは、ヒドロキシ基を含む化合物なので、ヒドロキシ基が結合する位置を矢印で表現すると、次の異性体が考えられる。

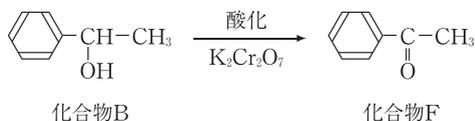


化合物 A は塩化鉄(III)水溶液に呈色しないので、ヒドロキシ基はベンゼン環に直接結合していないことがわかる。上で示した異性体の中で、これに該当するのは 5 種類である。

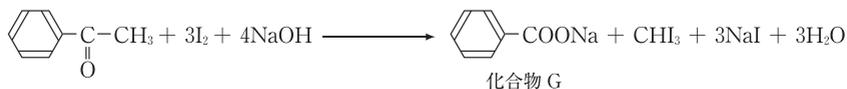
化合物 A を過マンガン酸カリウムで十分に酸化すると化合物 D を生じるが、化合物 D を加熱すると分子内脱水が起こり、分子式  $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_3$  の無水マレイン酸 (化合物 E) が得られることから、化合物 A は *o* 位の二置換体であり、ベンゼン環に直接ヒドロキシ基が結合していない異性体である。



- (ii) 化合物 B も A と同様にヒドロキシ基をもつが、ベンゼン環には直接結合していない異性体である。B はアルコールであるので、二クロム酸カリウムと硫酸酸性水溶液中でおだやかに酸化すると、アルデヒドもしくはケトンが生じる。化合物 F はヨードホルム反応を示すので、化合物 F は  $\text{CH}_3\text{CO}-$  をもち、化合物 B は酸化すると  $\text{CH}_3\text{CO}-$  となる第二級アルコールであり、 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})-$  をもつ。



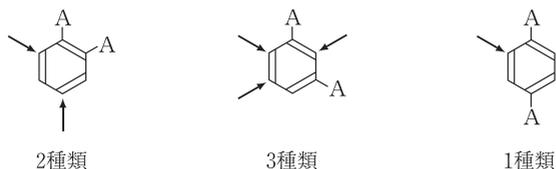
ヨードホルム反応を行うと、炭素数の 1 つ少ないカルボン酸ナトリウムが生成するが、この反応では安息香酸ナトリウム（化合物 G）となる。



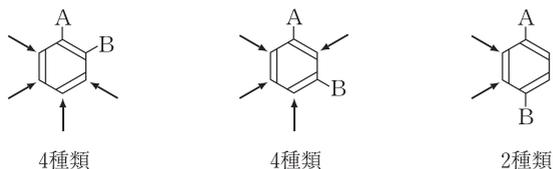
安息香酸ナトリウムに塩酸を加えて酸性にすると、弱酸である安息香酸が遊離し、白色沈殿となる。

- (iii) 化合物 C は塩化鉄(III)水溶液で呈色するのでフェノール類であり、ベンゼン環に直接ヒドロキシ基が結合している。(i) で示した異性体の中で、フェノール類は 9 種類存在する。ベンゼン二置換体から、さらにベンゼン環の 1 つの水素原子をハロゲン原子などに置換してできる三置換体の異性体の数によって、二置換体の置換基の位置が推定できる。

●同じ置換基をもつ二置換体の場合



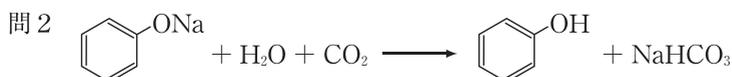
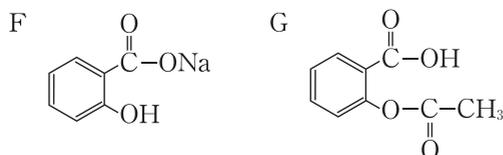
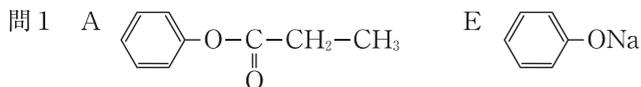
●異なる置換基をもつ二置換体の場合



化合物 C は、ヒドロキシ基とアルキル基をもつ二置換体なので、後者の場合にあたる。そのため、化合物 C のベンゼン環の 1 つの水素原子を臭素原子で置換させた化合物が 2 種類生成したことから、*p* 位の二置換体であることわかる。

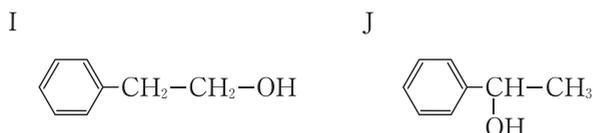
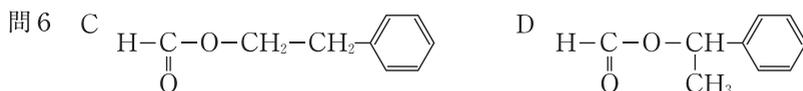
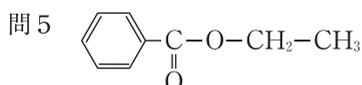
【3】

解答

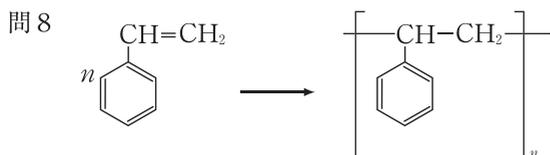


問3 a 希硫酸(もしくは塩酸) b 無水酢酸

問4  $C_7H_6O_2$



問7 c 脱水 d 付加重合

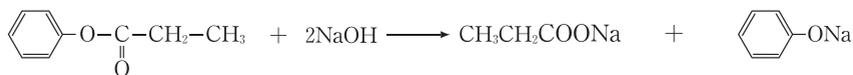


解説

化合物 A ~ D は分子式  $C_9H_{10}O_2$  の芳香族エステルであり、不飽和度  $U = \frac{(2 \times 9 + 2) - 10}{2} = 5$  なので、ベンゼン環(不飽和度 4)とエステル結合(不飽和度 1)以外には、不飽和結合をもたないことがわかる。

問1~3 化合物 E の水溶液に二酸化炭素を通じると、炭酸よりも弱い酸であるフェノールが遊離することから、化合物 E はフェノールのナトリウム塩であることがわかる。エステル A を塩基で加水分解すると、カルボン酸の塩とフェノールの塩が生成することから、カ

ルボン酸の炭素数は3であり、プロピオン酸であることがわかる。よって、化合物Aはプロピオン酸フェニルである。



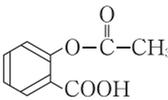
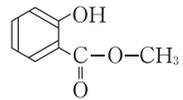
プロピオン酸フェニル

プロピオン酸ナトリウム ナトリウムフェノキシド

ナトリウムフェノキシドに高温高圧下で二酸化炭素を反応させると、サリチル酸ナトリウム（化合物F）が生成する（コルベ・シュミット反応）。これに<sup>(a)</sup>希硫酸や塩酸などの強酸を反応させると、弱酸であるサリチル酸が遊離する。



サリチル酸に<sup>(b)</sup>無水酢酸を反応させると、アセチル化によって解熱鎮痛剤として使われるアセチルサリチル酸（化合物G）が生成する。また、サリチル酸にメタノールと濃硫酸を加えて加熱すると、消炎塗布剤として使われるサリチル酸メチルが生成する。アセチルサリチル酸もサリチル酸メチルもともにエステルである。

	アセチルサリチル酸 (アスピリン) 	サリチル酸メチル (サロメチル) 
状態	白色針状結晶	強い芳香をもつ油状の液体
融点	135℃	-8.6℃
用途	解熱鎮痛剤	消炎鎮痛剤
FeCl <sub>3</sub> の呈色	×	赤紫色

問4 エステルBを水酸化ナトリウムでけん化した後、塩酸によって遊離するとベンゼン環をもつ化合物Hが得られたということは、化合物Hは弱酸である芳香族カルボン酸である。また、元素分析より、化合物H 24.4mg中に存在する各元素の質量 [mg] は

$$\text{炭素 C} \quad 61.6 \times \frac{12.0}{44.0} = 16.8 \text{ [mg]}$$

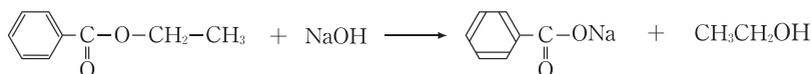
$$\text{水素 H} \quad 10.8 \times \frac{1.0 \times 2}{18.0} = 1.2 \text{ [mg]}$$

$$\text{酸素 O} \quad 24.4 - (16.8 + 1.2) = 6.4 \text{ [mg]}$$

$$\therefore \text{C} : \text{H} : \text{O} = \frac{16.8}{12.0} : \frac{1.2}{1.0} : \frac{6.4}{16.0} = 1.40 : 1.2 : 0.40 = 7 : 6 : 2$$

よって、組成式は、C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>となる。

問5 化合物Hはカルボン酸であり、エステルBの分子式からHの分子式がC<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>と決まり、安息香酸とわかる。また、アルコールの炭素数は2となり、エタノールであることがわかる。よって、化合物Bは安息香酸エチルである。

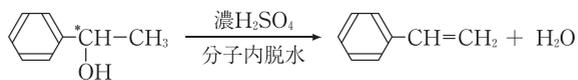


安息香酸エチル

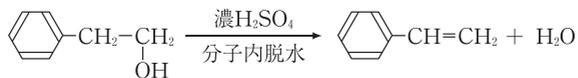
安息香酸ナトリウム

エタノール

問6 エステル C を加水分解すると、ギ酸と炭素数 8 の芳香族アルコール（化合物 I）が得られる。また、エステル D を加水分解しても、ギ酸と炭素数 8 の芳香族アルコール（化合物 J）が得られるので、エステル C、D はともにギ酸エステルであり、アルコール I と J は構造異性体の関係にある。炭素数 8 の芳香族アルコールには、次の 2 種類しかなく、ともに濃硫酸を加えて加熱すると分子内脱水により、スチレン（化合物 K）を生成する。



1-フェニルエタノール



2-フェニルエタノール

スチレンはビニル基をもつので、付加重合反応によって、合成高分子化合物であるポリスチレン（化合物 L）となる。化合物 J は不斉炭素原子をもつので、1-フェニルエタノールであることがわかる。

## 添削課題

### 解答

問1 3種類

問2 3種類

問3 10種類

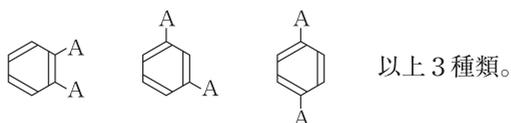
問4 6種類

問5 8種類

問6 加熱して*p*-ジクロロベンゼンと*o*-ジクロロベンゼンを溶かし、室温で放置すると*p*-ジクロロベンゼンが先に凝固し析出するのでこれをろ別する。

### 解説

問1 同じ置換基をAとする ( $A \neq H$  原子)。

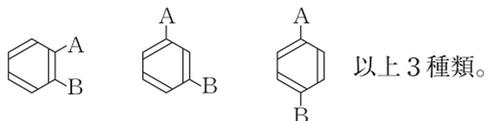


(注意) 便宜上、ベンゼンはC=C結合とC-C結合の2種類の結合をもつように表されているが、

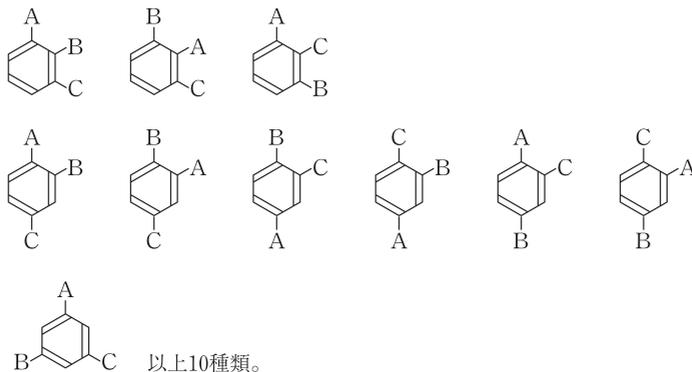
実際にはベンゼンの炭素-炭素間結合はすべて同等であるので、は同一である。

また、をベンゼン環の裏から見ればとなり、これらは同一である。

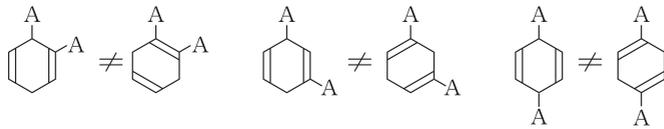
問2 異なる2つの置換基をA, Bとする ( $A, B \neq H$  原子,  $A \neq B$ )。



問3 すべて異なる3つの置換基をA, B, Cとする ( $A, B, C \neq H$  原子,  $A \neq B \neq C$ )。

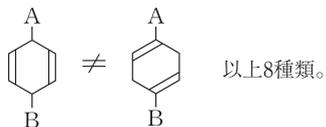
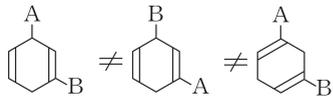
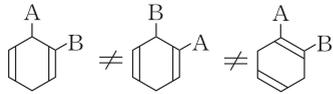


問4 問1と同様に置換基をAとする。



以上6種類。

問5 問2と同様に異なる2つの置換基をA, Bとする。



以上8種類。

問6 沸点は*p*-ジクロロベンゼンと*o*-ジクロロベンゼンとを比較すると173℃, 179℃と大きな違いはないため, この差を利用する状態変化の蒸留では完全に分離するのは難しい。一方, 融点はパラ体は54℃, オルト体は-18℃と70℃以上の差があるため, 常温におけるこれらの混合物はパラ体が固体, オルト体が液体として存在するため, ろ過により, 固体の*p*-ジクロロベンゼンをろ別して単離できる。ろ液は*o*-ジクロロベンゼンに対する*p*-ジクロロベンゼンの飽和溶液となっていると考えられるが, 常温における飽和溶液となっているため, さらに冷却すればパラ体が再結晶され, 分離しうる。







会員番号	
------	--

氏名	
----	--