

1

【解答】 (a) ウ (b) カ (c), (d) ア, エ (e) コ (f) ク (g) サ (h) シ

【解説】 有機化合物を構成している元素の種類は少ない。しかし、次の理由により、有機化合物の種類は、無機化合物に比べてきわめて多い。

・炭素原子が共有結合により次々に結合して、枝分かれや環状の構造の分子をつくることができる。

・炭素原子間の結合は、単結合だけでなく二重結合や三重結合もつくることができる。

・水素原子のかわりに、他の原子や原子団が結合できる。

有機化合物の反応は反応速度が小さく、加熱や触媒を必要とする場合が多い。また、有機化合物は燃焼しやすく、燃えるとCO₂やH₂Oなどを生じる。

<有機化合物の特徴>

① 化合物を構成する元素の種類は少ないが、化合物の種類は極めて多い。

② 分子からなり、融点・沸点が低い。

③ 水よりも有機溶媒に溶けやすい。

④ 反応に時間がかかり、副生物が生じやすい。

2

【解答】 (1) イ (2) ウ (3) ク (4) ア (5) オ (6) カ (7) キ (8) エ

【解説】 炭化水素(CとHだけからできた有機化合物)の分子から、H原子をいくつか除いた原子団を炭化水素基という。

【例】 CH₃- : メチル基, CH₃-CH₂- : エチル基, C₆H₅- : フェニル基

化合物特有の性質を示すものになる原子団を、官能基という。官能基によって有機化合物を分類すると、性質が似た化合物をまとめることができる。

	分類	官能基	化合物の例
(ア)	炭化水素		CH ₄ メタン
(イ)	カルボン酸	-COOH	CH ₃ -COOH 酢酸
(ウ)	アルコール	-OH	CH ₃ -OH メタノール
(エ)	アルデヒド	-CHO	CH ₃ -CHO アセトアルデヒド
(オ)	ケトン	-CO-	CH ₃ -CO-CH ₃ アセトン
(カ)	エステル	-COO-	CH ₃ -COO-C ₂ H ₅ 酢酸エチル
(キ)	アミン	-NH ₂	C ₆ H ₅ -NH ₂ アニリン
(ク)	エーテル	C-O-C	CH ₃ -O-CH ₃ ジメチルエーテル

3

【解答】 (1) アとウ, エとキ

(2) (a) 3種類 (b) 4種類 (c) 2種類 (d) 2種類 (e) 3種類

【解説】 (1) 分子式は同じであるが、構造式(原子の結合の順序)が異なる化合物どうしを構造異性体という。(ア)~(ク)を分子式で表すと、次のようになる。

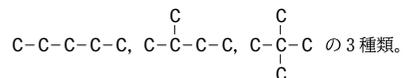
(ア) C₂H₆O (イ) C₂H₄O₂ (ウ) C₂H₆O (エ) C₃H₆O

(オ) CH₂O (カ) C₂H₄O (キ) C₃H₆O (ク) C₂H₂O₄

(2) 原子が結合できる数(原子から出る線の本数)は、H:1本, C:4本, O:2本, Cl:1本である。まずCやOのつながり方を考えた後、余った結合にHをつける。単結合のみで考え、Hの数が不足するようなときは、二重結合なども考える。Clを含む化合物では、まず、ClをHに置き換えて、-Hの数が一致するCやOの

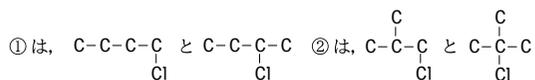
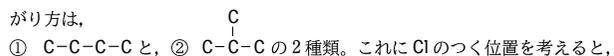
つながりを考える。そして余った結合にHをつけた後、どのHをClにもどすかを考える。

(a) -Hの数が12となるC 5個のつながり方は、



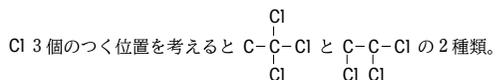
したがって、構造異性体は、CH₃-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃, (CH₃)₂CH-CH₂-CH₃, C(CH₃)₄

(b) まずClをHに置き換えたC₄H₁₀で考える。-Hの数が10となるC 4個のつながり方は、



したがって、構造異性体は、CH₃-CH₂-CH₂-CH₂-Cl, CH₃-CH₂-CHCl-CH₃, (CH₃)₂CH-CH₂-Cl, (CH₃)₃CCl

(c) まずClをHに置き換えたC₂H₆で考える。-Hの数が6となるC 2個のつながり方は、C-Cの1種類。



したがって、構造異性体は、CH₃-CCl₃, CH₂Cl-CHCl₂

(d) まずClをHに置き換えたC₂H₄で考える。-Hの数が4となるC 2個のつながり方は、C=Cの1種類。Cl 2個のつく位置を考えると $\text{C}=\text{C}-\text{Cl}$ と $\text{Cl}-\text{C}=\text{C}-\text{Cl}$ の2種類。

したがって、構造異性体は、CH₂=CCl₂, CHCl=CHCl

(e) C 3個とO 1個のつながり方は、① C-C-C-O, ② $\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{C} \\ | \\ \text{O} \end{array}$,

③ C-C-O-Cの3種類で、いずれも-Hの数の合計は8となる。①, ②は-OHとなるのでアルコールであり、③はC-O-Cをもつのでエーテルである。

したがって、構造異性体は、CH₃-CH₂-CH₂-OH, CH₃-CH(OH)-CH₃, CH₃-CH₂-O-CH₃

4

【解答】 (1) 窒素 (2) 硫黄 (3) 塩素 (4) 炭素 (5) 水素

【解説】 (1) Nを含む試料をNaOHまたはソーダ石灰とともに加熱すると、NH₃が発生する。これに濃HClを近づけると、NH₄Clの白煙が生じる。

(2) Sを含む試料を単体のNaまたはNaOHと加熱すると、Na₂Sが生じる。これを水に溶解させ、(CH₃COO)₂Pb水溶液を加えると、黒色のPbSを生じる。

(3) Clを含む試料を黒く焼いた銅線につけて炎に入れると、CuCl₂が生じ、青緑色の銅の炎色反応を示す。

(4), (5) 試料をCuOとともに加熱すると、Cを含む場合はCO₂, Hを含む場合はH₂Oを生じる。CO₂を石灰水に通じるとCaCO₃の白色沈殿を生じることで検出する。

H₂Oを白色のCuSO₄につけると青色のCuSO₄・5H₂Oに変化する。

5

【解答】 (1) (ア) CO (イ) CO₂

(2) (B),

塩化カルシウムは水を、ソーダ石灰は二酸化炭素と水の両方を吸収するため、順序を入れ替えると、それぞれの質量を別々に測定することができなくなるから。

(3) 炭素: 24 mg, 水素: 5.0 mg (4) C₂H₅

【解説】 有機化合物の成分元素(C, H, O, ...)の質量または質量百分率(%)を決定する操作を、元素分析という。C, H, O だけからできている有機化合物の分析の手順は、次のようになる。

① 化合物をO₂とCuOで完全に燃焼させる。

② 生成したH₂Oの質量を、塩化カルシウムに吸収させて測定する。

③ 生成したCO₂の質量を、ソーダ石灰に吸収させて測定する。

④ CO₂の質量からCの質量, H₂Oの質量からHの質量, 試料とC, Hの質量からOの質量を求める。

(1) CuOは、完全燃焼を助ける酸化剤である。

(2) ソーダ石灰は、H₂OとCO₂の両方を吸収する。そのため、ソーダ石灰管を先に用いると、CO₂とH₂Oの量を別々に測定することができず、組成式(実験式)や分子式が求められない。

$$(3) \text{Cの質量} : 88 \text{ mg} \times \frac{12}{44} \dots \frac{\text{Cの原子量}}{\text{CO}_2\text{の分子量}} = \text{Cの含有率} = 24 \text{ mg}$$

$$\text{Hの質量} : 45 \text{ mg} \times \frac{2}{18} \dots \frac{\text{Hの原子量} \times 2}{\text{H}_2\text{Oの分子量}} = \text{Hの含有率} = 5.0 \text{ mg}$$

(4) CとHの質量をそれぞれの原子のモル質量で割ると、それぞれの物質量が求められる。物質量の比は原子数の比であるので、これよりC原子とH原子の数の整数比が求められ、組成式を表すことができる。元素分析の実験で求められる組成式は実験式ともよばれる。

6

【解答】 (1) CH₂O (2) C₂H₄O₂

【解説】 (1) 塩化カルシウム管で吸収されたのはH₂O 27 mg, ソーダ石灰管で吸収されたのはCO₂ 66 mgである。

$$\text{Cの質量} : 66 \text{ mg} \times \frac{12}{44} = 18 \text{ mg}$$

$$\text{Hの質量} : 27 \text{ mg} \times \frac{2}{18} = 3.0 \text{ mg}$$

$$\text{Oの質量} : 45 \text{ mg} - (18 \text{ mg} + 3.0 \text{ mg}) = 24 \text{ mg}$$

$$\text{組成式をC}_x\text{H}_y\text{O}_z\text{とすると, } x : y : z = \frac{18}{12} : \frac{3.0}{1.0} : \frac{24}{16} = 1 : 2 : 1 \text{ (最も簡単な整数比)}$$

よって、組成式はCH₂O(式量 30)。

(2) 組成式は成分元素の原子の数を最も簡単な整数比で表したもので、分子式が異なっても組成式は同じになるものがある。このとき、分子式は組成式の整数倍であるから、分子量は、組成式の式量のn倍(nは整数)となる。

$$\frac{30}{\text{組成式の式量}} \times n = \frac{60}{\text{分子量}} \quad n=2$$

よって、分子式は組成式を2倍した $C_2H_4O_2$ である。
 <有機化合物の分子式の決定> ① 元素の質量組成

$$C \text{ の質量} = CO_2 \text{ の質量} \times \frac{12}{44}$$

$$H \text{ の質量} = H_2O \text{ の質量} \times \frac{2.0}{18}$$

$$O \text{ の質量} = \text{試料の質量} - (C \text{ の質量} + H \text{ の質量})$$

$$\textcircled{2} \text{ 組成式の決定} \quad \text{原子の数の比} \quad C : H : O = \frac{C \text{ の質量}}{12} : \frac{H \text{ の質量}}{1.0} : \frac{O \text{ の質量}}{16}$$

$$= x : y : z \Rightarrow \text{組成式 } C_xH_yO_z \text{ 最も簡単な整数比}$$

$$\textcircled{3} \text{ 分子式の決定} \quad \text{組成式の式量} \times n = \text{分子量} \Rightarrow (\text{組成式})_n = \text{分子式} (n \text{ は整数})$$

7

解答 (1) C_2H_6O (2) CH_3-CH_2-OH

解説 (1) 成分元素の質量百分率(%)を各元素の原子量で割った値の比は、成分元素の原子の数の比になる。組成式を $C_xH_yO_z$ とすると、

$$x : y : z = \frac{52.2}{12} : \frac{13.0}{1.0} : \frac{34.8}{16} \approx 2 : 6 : 1$$

よって、組成式は C_2H_6O (式量 46)

組成式の式量 $\times n$ (整数) = 分子量 より、 $46 \times n = 46 \quad n=1$

よって、分子式は C_2H_6O である。

(2) C_2H_6O から $-OH$ を除いた原子団は、 C_2H_5- である。原子の結合の本数が C : 4 本、H : 1 本であるから、 C_2H_5- は CH_3-CH_2- であることがわかる。

8

解答 (1) ア, エ

(2) (a) ウ, オ (b) 鏡像異性体 (光学異性体) (c) 不斉炭素原子

解説 (1) (ア) 構造式は、共有結合を線で表して原子の結合の順序を表した式であり、実際の分子の形を表したものではないことに注意する。C-C (単結合) は C=C と異なり回転できるので、Cl の向きが異なっても同じ物質である。

(イ) C=C (二重結合) は C-C と異なり回転できないので、これらは別の物質であり、性質が異なる。左は *cis*-2-ブテン、右は *trans*-2-ブテンで、互いにシス-トランス異性体である。

(ウ) $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}-\text{O}-\text{C} \end{array}$ の C と O についている原子や原子団が異なっているので、別の物質

である。左は酢酸 (カルボン酸)、右はギ酸メチル (エステル) である。

(エ) 左の構造式を時計回りに 90° 回転させ、 CH_3- のつける向きを変えると右の構造式になるので、同じ物質である。

(2) (a) 1 個の原子または原子団の位置をそろえるように正四面体を回転させて考える。例えば、H の位置を (ア) とそろえるようにすると、それぞれ次葉の図ようになる。ここで、 $CH_3 \rightarrow OH \rightarrow Cl$ の回転方向を見ると、(ウ) と (オ) は (ア) と同じ右回りであるのに対し、(イ) と (エ) は左回りになる。よって、(ア)、(ウ)、(オ) は同じ物質である。

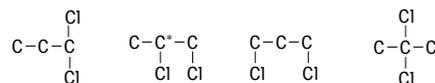
(b)、(c) 結合している原子や原子団が 4 つとも異なる炭素原子を不斉炭素原子といい、不斉炭素原子をもつ化合物には 1 組の鏡像異性体が存在する。

9

解答 (1) 1 種類 (2) 5 種類 (3) 8 種類 (4) 3 種類

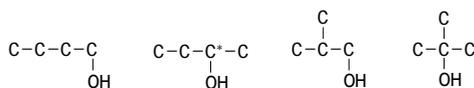
解説 (1) C が 1 個なので構造異性体は考えられない。また、不斉炭素原子がないので、鏡像異性体も存在しない。よって、構造は 1 種類である。

(2) まずは構造異性体の種類を考える。考えられる構造異性体は次の通り (C につく H は省略してある)。



C* は不斉炭素原子なので、鏡像異性体が存在する。よって、異性体の数は 5 種類となる。

(3) 考えられる構造異性体は次の通り (C につく H は省略してある)。



C* は不斉炭素原子なので、鏡像異性体が存在する。よって、異性体の数は 8 種類となる。

(4) 考えられる構造異性体は、① $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H}-\text{C}=\text{C}-\text{Cl} \\ | \\ \text{H} \end{array}$ ② $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H}-\text{C}=\text{C}-\text{H} \\ | \\ \text{Cl} \end{array}$

C=C をもつ化合物では、 $\begin{array}{c} \text{X} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{Y} \end{array} \begin{array}{c} \text{Z} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{W} \end{array}$ において、 $X \neq Y$ かつ $Z \neq W$ のときにシス-

トランス異性体が存在する。よって、② の構造にはシス-トランス異性体が存在するので、異性体の数は 3 種類となる。

10

解答 10

解説 この化合物の分子量は、 $12 \times 9 + 1.0 \times n + 16 \times 2 = 140 + n$ である。生成した水 (分子量 18) 18 mg 中に含まれる H 原子の質量は、

$$18 \text{ mg} \times \frac{2.0}{18} = 2.0 \text{ mg}$$

よって、

$$30 \text{ mg} \times \frac{n}{140+n} = 2.0 \text{ mg} \quad n=10$$

$$\frac{n \times H \text{ の原子量}}{C_9H_nO_2 \text{ の分子量}} = H \text{ の含有率}$$

11

解答 (1) $C_4H_8O_2$ (2) 4 種類

解説 (1) 塩化カルシウム管は H_2O 、ソーダ石灰管は CO_2 を吸収する。

$$C \text{ の質量} : 15.4 \text{ mg} \times \frac{12}{44} = 4.2 \text{ mg} \\ CO_2 \text{ の質量}$$

$$H \text{ の質量} : 6.3 \text{ mg} \times \frac{2.0}{18} = 0.70 \text{ mg}$$

$$H_2O \text{ の質量} \\ O \text{ の質量} : 7.7 \text{ mg} - (4.2 \text{ mg} + 0.70 \text{ mg}) = 2.8 \text{ mg} \\ \text{試料の質量} \quad C \text{ の質量} \quad H \text{ の質量}$$

$$\text{組成式を } C_xH_yO_z \text{ とすると、} x : y : z = \frac{4.2}{12} : \frac{0.70}{1.0} : \frac{2.8}{16} = 2 : 4 : 1$$

よって、組成式は C_2H_4O (式量 44)。

A のモル質量を M [g/mol] とすると、

凝固点降下度 = モル凝固点降下 \times 質量モル濃度 より、

$$0.256 \text{ K} = 5.12 \text{ K} \cdot \text{kg/mol} \times \frac{0.440}{M} \text{ [mol]} \\ \text{0.100 kg}$$

$$M = 88.0 \text{ g/mol} \quad \text{分子量は } 88.0$$

組成式の式量 $\times n$ (整数) = 分子量 より、

$$44 \times n = 88.0 \quad n=2$$

よって、分子式は、 $C_4H_8O_2$ である。

(2) A は $R-COO-R'$ で表されるエステルで、分子式が $C_4H_8O_2$ であることから、R と R' に含まれる原子の合計は、C : 3 個、H : 8 個である。

R と R' の組合せは、次の 4 種類。

① $R = H, R' = C_3H_7 \Rightarrow CH_3-CH_2-CH_2-$ と CH_3-CH- の 2 種類、
 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \end{array}$

② $R = CH_3, R' = C_2H_5$ ③ $R = C_2H_5, R' = CH_3$

12

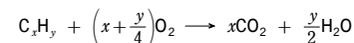
解答 (1) C_4H_6 (2) 4 種類

解説 (1) 標準状態で気体の化合物 A のモル質量は、

$$\frac{2.41 \text{ g/L} \times 22.4 \text{ L/mol}}{\text{標準状態での密度} \cdot \text{モル体積}} = 54.0 \text{ g/mol}$$

よって、分子量 54.0

化合物 A を C_xH_y とすると、燃焼の化学反応式は、



C_xH_y の分子量が 54.0 なので 16.0 mg は、 $\frac{16.0 \times 10^{-3}}{54.0} \text{ mol}$

C_xH_y と O_2 の物質量の比より、反応する O_2 の体積について、

$$\frac{22400 \text{ mL/mol} \times \frac{16.0 \times 10^{-3}}{54.0} \text{ mol} \times \left(x + \frac{y}{4}\right)}{\text{モル体積} \cdot C_xH_y \text{ の物質量} \cdot C_xH_y \text{ 1 mol と反応する } O_2}$$

整理すると、 $4x + y = 22 \quad \dots \textcircled{1}$

化合物 A の分子式から、分子量を $12x + y$ と表せるので、 $12x + y = 54 \quad \dots \textcircled{2}$

① 式、② 式より、 $x=4, y=6$

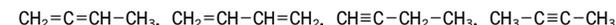
よって、分子式は C_4H_6 である。

(2) 炭素原子間がすべて単結合の場合、C が n 個のときの H は $(2n+2)$ 個。

C=C が 1 個あると、H は 2 個少なくなり $2n$ (個)。C=C が 2 個または C=C が 1 個あると、H は 4 個少なくなり $(2n-2)$ 個。

分子式 C_4H_6 より、 $n=4$ 、H は $(2n-2)$ 個。したがって、C=C が 2 個、または C=C が 1 個あることになる。

よって、次の 4 種類の構造異性体が考えられる。

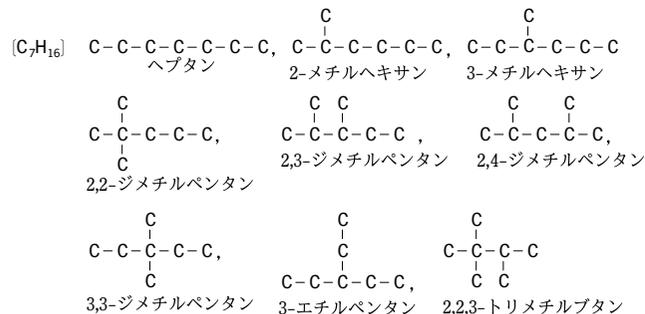
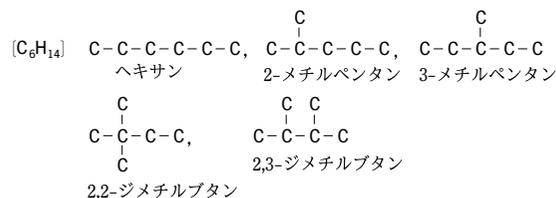
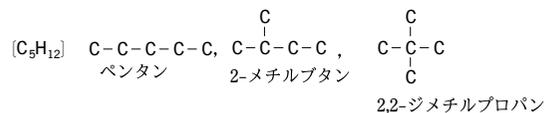
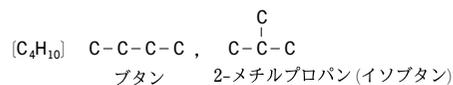


13

【解答】(a) アルカン (b) C_nH_{2n+2} (c) ブタン (d) ペンタン (e) 4

(f) 構造異性体 (g) 3 (h) 正四面体 (i) 110°

【解説】 $n=4\sim7$ のアルカンの構造異性体を炭素骨格のみで示すと、次のようになる。



14

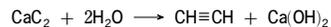
【解答】(a) アルケン (b) アルキン (c) C_nH_{2n+2} (d) C_nH_{2n-2}
 (e) 正四面体形 (f) 平面形(長方形) (g) エ (h) イ (i) ア

【解説】 アルカンはH原子を頂点, C原子を中心とする正四面体が連なった構造になり, C-Cは折れ線状に結合する。

アルケンは二重結合している2個のC原子および, このC原子と結合する4個の原子の計6原子が同じ平面上にある。したがって, エチレンではすべての原子が同一平面上にあり, 長方形となる。

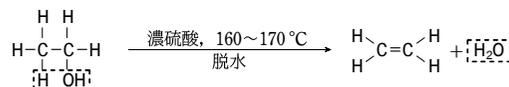
アルキンは三重結合している2個のC原子および, このC原子と結合する2個の原子の計4原子が同じ直線上にある。したがって, アセチレンではすべての原子が一直線上にある。

(ア) 炭化カルシウムと水を反応させると, アセチレンが生じる。

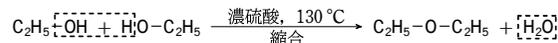


(イ), (ウ) 加熱した濃硫酸にエタノールを加えると, 加熱温度によって異なる物質が生

成する。160~170℃では, エタノール分子内で脱水反応が起こり, エチレンが生じる。



約130℃では, 2つのエタノール分子間で脱水反応が起こり, ジエチルエーテルが生じる。



(エ) 酢酸ナトリウムと水酸化ナトリウム(またはソーダ石灰)を混ぜて加熱すると, メタンが生じる。



15

【解答】(1) 分子式: C_6H_{14} 構造式: $CH_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-CH_2-CH_2-CH_3$

(2) $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ ヘキサン

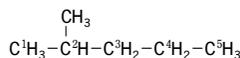
$CH_3-CH_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-CH_2-CH_3$ 3-メチルペンタン

$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_3-C-CH_2-CH_3 \end{array}$ 2,2-ジメチルブタン

$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_3-CH-CH-CH_3 \\ | \quad | \\ CH_3 \quad CH_3 \end{array}$ 2,3-ジメチルブタン

(3) 8.0×10^3 L

【解説】(1) 2-メチルペンタンはヘキサンの異性体であり, ペンタンの端から2個目のC原子(2位)に, メチル基が側鎖として結合している。



(3) 炭化水素を完全燃焼させると, Cはすべて CO_2 に, Hはすべて H_2O になる。

C_6H_{14} の燃焼反応は



C_6H_{14} (分子量 86) 1.0 Lの物質量は,

$$\frac{1.0 \text{ Lの質量}}{\frac{0.645 \text{ g/mL} \times 1000 \text{ mL}}{86 \text{ g/mol}}} = 7.5 \text{ mol}$$

C_6H_{14} 1 mol に対し O_2 は $\frac{19}{2}$ mol 必要であるから, 必要な空気は,

$$\frac{22.4 \text{ L/mol} \times 7.5 \text{ mol} \times \frac{19}{2} \times \frac{100}{20}}{\text{モル体積 必要な } O_2 \text{ の物質質量 } O_2 \text{ の } 5 \text{ 倍の空気が必要}}$$

16

【解答】(1) (a) 置換反応 (b) (ア) $CHCl_3$ (イ) CCl_4 (ウ) ジクロロメタン

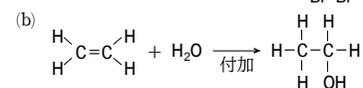
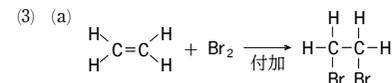
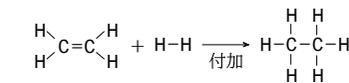
(2) (a) 付加反応 (b) 付加重合

(3) (a) CH_2Br-CH_2Br (b) CH_3-CH_2-OH

【解説】(1) 分子中の原子が, 他の原子や原子団に置き換わる反応を置換反応という。



(2) 不飽和結合(二重結合や三重結合)をしている原子に, 他の原子や原子団が結合する反応を付加反応という。また, 多数の分子が次々と付加して長く鎖状に結合する反応を付加重合という。



<炭化水素の置換反応・付加反応>

① アルケンやアルキンは, 付加反応を起こしやすい。

② アルカンは付加反応を起こさない。安定であるが, 光によってハロゲン元素の単体と置換反応を起こす。

17

【解答】(A) CaC_2 , 炭化カルシウム(カーバイド)

(B) C_6H_6 , ベンゼン (C) $[-CH_2-CH_2-]_n$, ポリエチレン

(D) CH_3-CH_3 , エタン (E) CH_3-CHO , アセトアルデヒド

(F) $CH_2=CH-Cl$, 塩化ビニル

(G) CH_2Cl-CH_2Cl , 1,2-ジクロロエタン

(H) CH_3-CH_2-OH , エタノール

【解説】(A) $CaC_2 + 2H_2O \longrightarrow CH \equiv CH + Ca(OH)_2$

アセチレンの実験室的製法である。

(B) $3CH \equiv CH \longrightarrow C_6H_6$

触媒を用いてアセチレンを加熱すると, 3分子が重合してベンゼンが生成する。

(C) $nCH_2=CH_2 \xrightarrow{\text{付加重合}} [-CH_2-CH_2-]_n$

エチレンに触媒を作用させると, 次々と付加反応を起こして鎖状に結合する。

(D) $CH_2=CH_2 + H_2 \xrightarrow{\text{付加}} CH_3-CH_3$

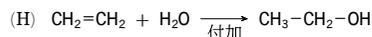
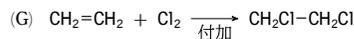
(E) $CH \equiv CH + H_2O \xrightarrow{\text{付加}} (CH_2=CH-OH) \longrightarrow CH_3-CHO$

ビニルアルコール $CH_2=CH-OH$ は不安定で, すぐに異性体であるアセトアルデヒドに変化する。

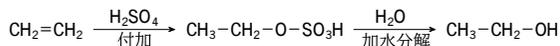
(F) $CH \equiv CH + HCl \xrightarrow{\text{付加}} CH_2=CH-Cl$

CH_2Cl-CH_2Cl (G) $\xrightarrow{\text{熱分解}} CH_2=CH-Cl + HCl$

塩化ビニルの工業的製法である。



触媒を用い、加熱・加圧してエチレンに水を付加させると、エタノールが生成する。エタノールは、エチレンを濃硫酸に吸収させた後、加水分解しても生成する。



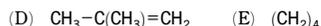
18

【解答】 (1) B, D, E (2) C

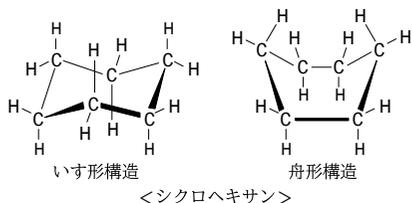
【解説】 (A)~(G)を分子式で表すと、(A)~(E)、(G)は C_4H_8 、(F)は C_4H_6 である。したがって、(F)は(A)の異性体ではない。また、(G)は(A)の書き表し方の方向が異なる(上下が逆)だけで、(A)と同じ物質である。

(A)は、*cis*-2-ブテン(シス形)、(C)は*trans*-2-ブテン(トランス形)であるので、シス-トランス異性体である。

(B)、(D)、(E)は、原子の結合の順序が(A)と異なるので、構造異性体である。



【補足】 構造異性体というのは、分子式は同じだが原子の結合の順序が異なる。立体異性体というのは、分子式や原子の結合の順序は同じだが立体構造(結合の向き)が異なる。立体異性体には、シス-トランス異性体や鏡像異性体のほかに、シクロヘキサンのように環の形が異なるもの(配座異性体)もある。



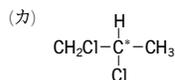
19

【解答】 炭素の含有率の最も高いアセチレンが、最も明るい炎で、多くのすすを出して燃える。(39字)

【解説】 一般に、炭素の割合が大きい炭化水素ほど不完全燃焼を起こしやすく、多量のすすを伴って明るく燃える。

20

【解答】 (ア) 2 (イ) 構造 (ウ) 3 (エ) シス-トランス (オ) 3

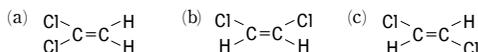


【解説】 (ア)、(イ) エタンのH原子のうち2つCl原子で置き換えた化合物の分子式は $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ であり、次の7種類種類の構造が考えられる。これらは互いに11種類種類の異性体である。



(ウ)、(エ) 分子式が $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ である化合物には、次の3種類種類の構造が考えられる。

このうち、(b)と(c)は、 $\text{C}=\text{C}$ 二重結合を挟んだ2個のCl原子の位置関係のみが異なり、互いにシス-トランス異性体である。



(オ)、(カ) 分子式が $\text{C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2$ である化合物には、次の4種類種類の構造が考えられる。

- (a) $\text{CHCl}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
 (b) $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{C}(\text{HCl})-\text{CH}_3$
 (c) $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$
 (d) $\text{CH}_3-\text{CCl}_2-\text{CH}_3$

このうち、不斉炭素原子をもたないものは(b)以外の3種類である。

21

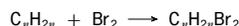
【解答】 上のほうでは沸点の低い成分、下のほうでは沸点の高い成分が取り出される。

【解説】 精留塔は、沸点の違いを利用した混合物の分留を工業的に行うための装置である。精留塔の上部ほど温度が低いので、低い温度でも気体として存在する(低沸点の)成分が上部で取り出される。なお、原油の分留で得られる各成分も、沸点の近い化合物の混合物であり、純物質ではない。ガス分の主成分はプロパンやブタンなどであり、プロパンは家庭用燃料、ブタンはライター用燃料などに用いられる。ナフサは、精製して燃料用ガソリンとしたり、熱分解させてエチレンやプロペンを得るために使われたりしている。

22

【解答】 (1) C_5H_{10} (2) ウ (3) 3種類

【解説】 (1) アルケン1molには臭素1molが付加するから、反応式で表すと、

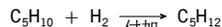


反応前後の分子量の関係より、

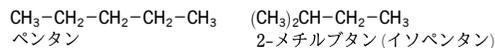
$$\frac{12n + 2.0n}{\text{Aの分子量}} + \frac{160}{\text{Br}_2の分子量} = \frac{(12n + 2.0n) \times 3.3}{\text{Aの分子量の3.3倍}} \quad n=5$$

よって、アルケンAの分子式は C_5H_{10} である。

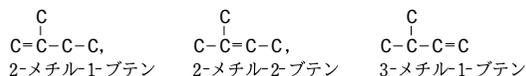
- (2) シクロアルカンは、C原子が単結合で環状に結合した炭化水素で、アルケンと同じ一般式 C_nH_{2n} ($n \geq 3$)で表される。
 (3) アルケンに水素が付加するとアルカンになる。



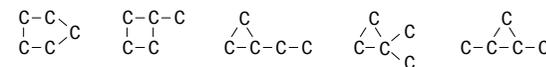
C_5H_{12} には次の3種類種類の構造異性体がある。



【補足】 分子式 C_5H_{10} のアルケンの構造異性体は、次の5種類。2-ペンテンにはシス-トランス異性体が存在する。



C_5H_{10} のシクロアルカンとしての構造異性体は次の5種類。



23

- 【解答】 (1) アルケン
 (2) C_5H_{10} アルケン、 C_5H_8 シクロアルケン

【解説】 (1) Aのモル質量を M [g/mol]とすると、

$$\text{Aの物質質量} = \frac{1.0 \text{ g}}{M \text{ [g/mol]}} = \frac{0.40 \text{ L}}{22.4 \text{ L/mol}} \quad M = 56 \text{ g/mol}$$

よって、分子量は56なので、Aを C_xH_y とすると、 $12x + y = 56$

x 、 y とも自然数であるから、可能な組合せは、

- ① $x=1, y=44$ ② $x=2, y=32$ ③ $x=3, y=20$ ④ $x=4, y=8$

C原子とH原子の原子価より、C原子 n 個と結合し得るH原子の最大数は $(2n+2)$ 個であるから、①~③は不適。

よって、Aの分子式は C_4H_8 となり、アルケンと考えられる。

- (2) 二重結合を1個もつ炭化水素1molには、 H_2 1molが付加できる。

Bのモル質量を M [g/mol]とすると、

$$\text{Bの物質質量} = \frac{7.0 \text{ g}}{M \text{ [g/mol]}} = \frac{2.24 \sim 2.35 \text{ L}}{22.4 \text{ L/mol}}$$

- ① 付加する H_2 が2.24Lのとき、

$$M \text{ [g/mol]} = \frac{22.4 \text{ L/mol} \times 7.0 \text{ g}}{2.24 \text{ L}} = 70 \text{ g/mol}$$

- ② 付加する H_2 が2.35Lのとき、

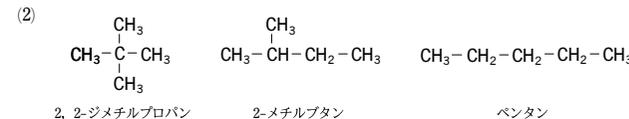
$$M' \text{ [g/mol]} = \frac{22.4 \text{ L/mol} \times 7.0 \text{ g}}{2.35 \text{ L}} \approx 67 \text{ g/mol}$$

よって、分子量は67~70

Bは二重結合を1個もつから、アルケン(一般式 C_nH_{2n})またはシクロアルケン(一般式 $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$)と考えられる。アルケンとすると $n=5$ の C_5H_{10} (分子量70)が考えられ、シクロアルケンとすると $n=5$ の C_5H_8 (分子量68)が考えられる。

24

【解答】 (1) (a) 低い (b) 小さい (c) 低い



【解説】 アルカンはC原子とH原子のみからなる。CとHの電気陰性度の差はあまりないため、アルカン分子の極性は小さい。アルコールはCとHのほかに電気陰性度の大きいOも含むため、分子全体の極性がアルカンよりも大きくなり、分子間にはたらく力も大きくなる。よって、沸点は高くなる。アルカンどうしで比較すると、枝分れの構造により分子の形が球形に近い(表面積が小さい)ものほど、分子間にはたらく力が小さいため、沸点が低くなる。

アルカン C_5H_{12} (分子量72)の沸点は、

- 2,2-ジメチルプロパン : 10℃
 2-メチルブタン : 28℃

ペンタン：36℃

アルコール C₄H₉OH (分子量 74) の沸点は、

1-ブタノール：117℃

2-ブタノール：99℃

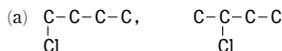
2-メチル-1-プロパノール：108℃

2-メチル-2-プロパノール：83℃

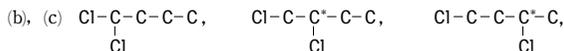
25

【解答】 (a) 2 (b) 6 (c) 3 (d) 3 (e) 1

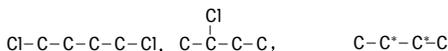
【解説】 塩素置換体は、主鎖の端から順に塩素原子をつけて列挙していく。



1-クロロブタン 2-クロロブタン

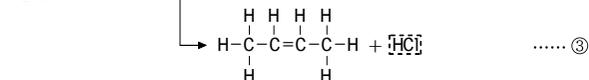
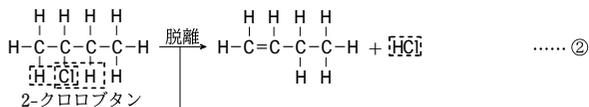
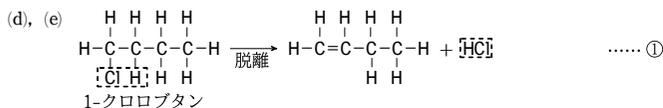


1,1-ジクロロブタン 1,2-ジクロロブタン 1,3-ジクロロブタン



1,4-ジクロロブタン 2,2-ジクロロブタン 2,3-ジクロロブタン

これらのうち、不斉炭素原子 C* を含まないのは 3 種類である。



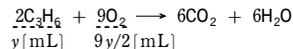
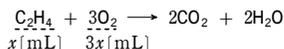
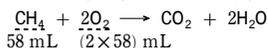
① 式と② 式では、同一の物質 (1-ブテン) が生じる。③ 式で生じる 2-ブテンには、cis-2-ブテンと trans-2-ブテンのシス-トランス異性体がある。

26

【解答】 メタン：58%，エチレン：18%，プロペン：24%

【解説】 エチレンとプロペンは濃硫酸に吸収されるから、濃硫酸通過後の 58 mL の気体はメタンである。

エチレンが x [mL]、プロペンが y [mL] あったとすると、各気体の燃焼は、



エチレンとプロペンの体積の和は、

$x \text{ [mL]} + y \text{ [mL]} = 100 \text{ mL} - 58 \text{ mL} = 42 \text{ mL} \quad \dots \textcircled{1}$
メタン

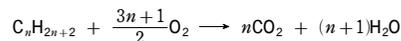
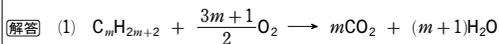
エチレンとプロペンを完全燃焼させるのに必要な酸素は、

$3x \text{ [mL]} + \frac{9}{2}y \text{ [mL]} = 278 \text{ mL} - (2 \times 58) \text{ mL} = 162 \text{ mL} \quad \dots \textcircled{2}$
メタンの完全燃焼に必要な酸素

① 式、② 式より、x = 18 mL、y = 24 mL

各気体の体積は混合気体 100 mL 中の体積であるから、体積百分率は、メタン 58%，エチレン 18%，プロペン 24% である。

27



(2) 20 mol

(3) 炭素数 m のアルカン：メタン

炭素数 n のアルカン：プロパン

【解説】 (2) 完全燃焼後の容器内の気体について、物質量の合計を x [mol] とすると、気体の状態方程式 $pV = nRT$ より、

$6.640 \times 10^5 \text{ Pa} \times 100 \text{ L} = x \text{ [mol]} \times 8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{mol} \cdot \text{K}) \times (127 + 273) \text{ K}$
x = 20 mol

(3) (1) の反応式より、C_mH_{2m+2} 1 mol と C_nH_{2n+2} 2 mol が完全燃焼した後の物質量の総和は、

$\left\{ \frac{(m+n \times 2) + (m+1) + (n+1) \times 2 + 15.0 - \left(\frac{3m+1}{2} + \frac{3n+1}{2} \right) \times 2}{\text{生じた CO}_2 \quad \text{生じた H}_2\text{O} \quad \text{残った O}_2} \right\} \text{ [mol]}$
 $= \frac{m+2n+33}{2} \text{ [mol]}$

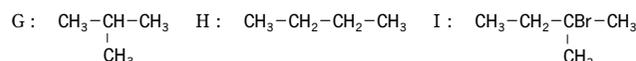
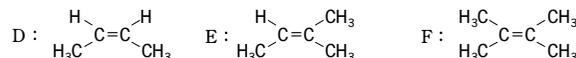
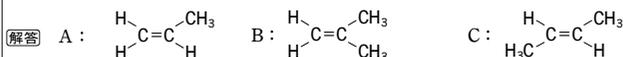
(2) より、この物質量の総和は 20 mol であるから、

$\frac{m+2n+33}{2} \text{ [mol]} = 20 \text{ mol}$

$m+2n=7$

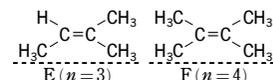
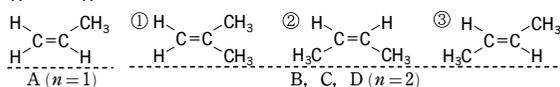
m < n であり、m、n が自然数であることから、2 種類のアルカンは m = 1 のメタン CH₄ と、n = 3 のプロパン C₃H₈ である。

28



【解説】

$\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H}-\text{C}=\text{C}-\text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array}$ の H 原子をメチル基で置換したときの生成物は、次の通り。

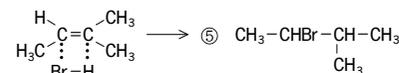


C はトランス形であるから、③ である。C、D に H₂ を付加すると同じ物質が生成することから、D はシス形の②、H は CH₃-CH₂-CH₂-CH₃ である。また、残った B は① であり、B に H₂ を付加すると生成する G は CH₃-CH-CH₃ である。



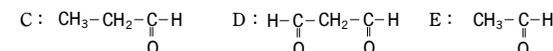
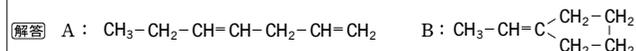
I について、予想されるのは次の 2 種類。

メチル基が 2 個ついた C

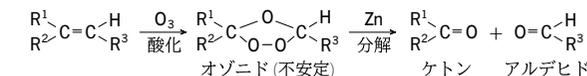


メチル基が 2 個ついた C 原子に Br 原子が結合しているのは、④ である。

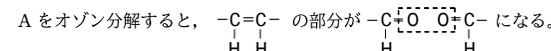
29



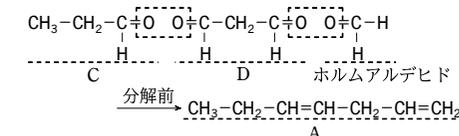
【解説】 C=C をもつ炭化水素にオゾンを反応させると、C=C が切れて、アルデヒドやケトンが生成する。この反応では、まず C=C にオゾンが付加して、オゾニドとよばれる不安定な物質が生成する。オゾニドを亜鉛と酸などで処理すると、分解して分子が 2 つに分かれる。



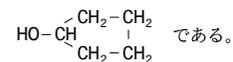
実験 1 から、A は直鎖状の炭化水素であることがわかる。したがって、



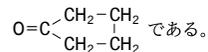
実験 2 において、-CHO を 2 個もつ D が生じていることから、A は 2 個の C=C をもち、2 個ともオゾン分解によって切れたことがわかる。生じた化合物の炭素数から、A は次のようになる。



実験3から、Gはシクロペンタン $\begin{matrix} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{matrix}$ のH原子1個が-OHと置き換わった

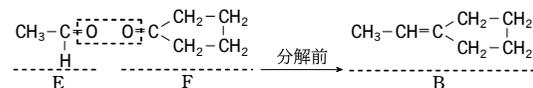


Fの $\text{R}^1-\text{C}-\text{R}^2$ が $\text{R}^1-\text{CH}-\text{R}^2$ に還元されるとGが生じることから、Fは



また、Eはカルボニル基をもつ分子式 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ の物質であることから、 CH_3-CHO である。

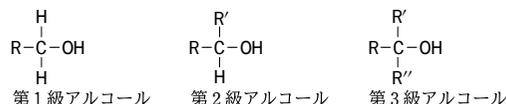
よって、Bは次のようになる。



30

解答 (1) イ (2) オ

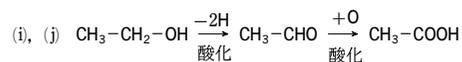
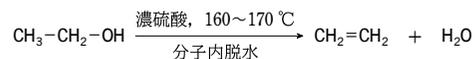
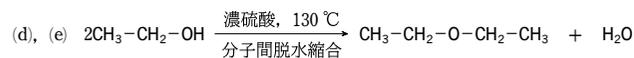
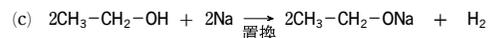
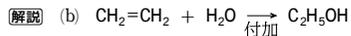
解説 アルコール1分子中の-OHの数を価数という。また、-OHが結合しているC原子に結合している炭化水素基の数を級数という。



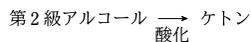
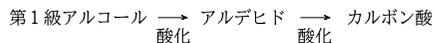
(カ) 中央のC原子に上向きに結合しているH原子は炭化水素基ではないので、(エ)と同様、第2級アルコールである。

31

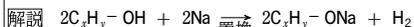
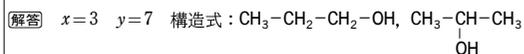
- 解答 (a) アルコール (b) エチレン (c) 水素 (d) ジエチルエーテル
(e) エチレン (f) 濃硫酸 (g) 酢酸エチル (h) エステル化
(i) アセトアルデヒド (j) 酢酸 (k) アルデヒド (l) カルボン酸
(m) ケトン



<アルコールの酸化生成物>



32



アルコール2molから水素1molが生じるから、 $\text{C}_x\text{H}_y-\text{OH}$ のモル質量をM[g/mol]とすると、

アルコールの物質質量 = $\frac{1.5 \text{ g}}{M [\text{g/mol}]} \times \frac{280 \text{ mL}}{22400 \text{ mL/mol}} \times 2$
生じた H_2 の物質質量

$M=60 \text{ g/mol}$ 分子量は60

$\text{C}_x\text{H}_y-\text{OH}=60$ より、 $12x+y+17=60$

x, y とも自然数であるから、可能な組合せは、

① $x=1, y=31$ ② $x=2, y=19$ ③ $x=3, y=7$

y の最大数は $(2x+1)$ 個であるから、③が該当する。

$\text{C}_3\text{H}_7-\text{OH}$ のアルコールには、1-プロパノール $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ と 2-プロパノール $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$ の2種類がある。

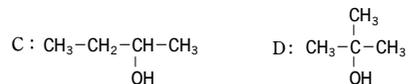
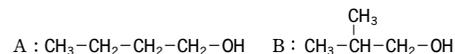
例題 鎖状化合物ではH原子の数はC原子の数の2倍程度であるから、 $\text{CH}_2=14$ がいくつあるかで、C原子の数の目安となる。

$\frac{60-17}{14} \approx 3$ より、C原子の数は3

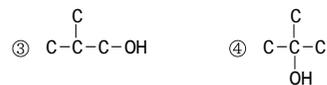
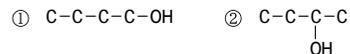
$12 \times 3 + y + 17 = 60 \quad y=7$

33

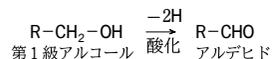
解答



解説 $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ のアルコールの構造異性体は、次の4種類である。



酸化されるとアルデヒドを生じるAとBは、第1級アルコールである。

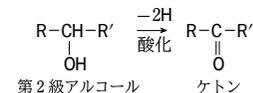


Aは直鎖状のアルデヒドを生じるので、①の1-ブタノール

$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ となる。よって、Bは③の2-メチル-1-プロパノール

$\text{CH}_3-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{OH}$ である。

酸化されるとケトンを生じるCは、第2級アルコールである。



よって、Cは②の2-ブタノール $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$ である。

第3級アルコールは、第1級・第2級アルコールと同じ条件では酸化されない。よって、酸化されなかったDは④の2-メチル-2-プロパノール $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{OH}$ である。

34

解答 ヨウ素と水酸化ナトリウム水溶液を加えると、エタノールでのみヨードホルムの沈殿が生じる。

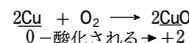
解説 エタノール $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ は $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-$ の構造をもつので、ヨウ素と水酸化ナトリウム水溶液を加えて反応させると、特有の臭気をもつヨードホルムの黄色沈殿が生じる。

35

- 解答 (1) (a) 還元 (b) 赤 (c) 酸化銅(I) (d) 銀鏡
(2) 黒色、酸化銅(II) (3) $\text{H}-\text{CHO}$, ホルムアルデヒド
(4) $\text{CH}_3-\text{OH} + \text{CuO} \rightarrow \text{H}-\text{CHO} + \text{H}_2\text{O} + \text{Cu}$

解説 (1) アルデヒドは還元性を示すので、フェーリング液を還元し、銀鏡反応を示す。

(2) 銅は酸化されて黒色の酸化銅(II)となる。



(3) 第1級アルコールであるメタノール CH_3-OH は、酸化されてホルムアルデヒド $\text{H}-\text{CHO}$ となる。

<還元性の確認方法>

銀鏡反応: アンモニア性硝酸銀水溶液にアルデヒドを加えて温めると、ジアンミン銀(I)イオンが還元され、銀が析出する。

フェーリング液の還元: フェーリング液にアルデヒドを加えて加熱すると、銅(II)イオンが還元され、赤色の酸化銅(I) Cu_2O が沈殿する。

36

解答 ア, ウ, ク

解説 ホルムアルデヒドとアセトンの性質を比較すると、次表のようになる。

	物質名	ホルムアルデヒド	アセトン
(ア)	構造式	$\begin{matrix} \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{O} \end{matrix}$	$\begin{matrix} \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \end{matrix}$
(イ)	常温での状態	気体	液体
(ウ)	水溶性	溶ける	溶ける
(エ)	液性	中性	中性
(オ)	フェーリング液	還元する	還元しない
(カ)	銀鏡反応	示す	示さない

(キ), (ク) アルデヒドは酸化されるとカルボン酸になり、還元されると第1級アルコールになる。

油系(アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム $C_nH_{2n+1}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{Na}$ など)がある。

これらはセッケンと同じ疎水基と親水基をもち、洗浄作用を示す。

(ア) 正 合成洗剤は強酸と強塩基の塩であり、水溶液は中性である。

(イ) 誤 合成洗剤は陰イオンであり、その構造の中に、疎水性の炭化水素基と親水性のイオンの部分をもつ。

(ウ) 誤 合成洗剤はセッケンと異なり、カルシウム塩やマグネシウム塩も水に溶けるので、 Ca^{2+} や Mg^{2+} を多く含む海水や硬水中でも使用できる。

(エ) 正 合成洗剤やセッケンは水の表面張力を小さくする。これはたらしきをもつ物質を界面活性剤という。

42

【解答】 (1) 2種類 (2) 3種類

【解説】 A はカルボン酸のエステルで、構成元素は C, H, O であり、O の質量百分率は、 $100\% - (54.5\% + 9.1\%) = 36.4\%$ である。
 $\begin{matrix} \text{Cの割合} & \text{Hの割合} \\ \hline \text{C} & \text{H} \end{matrix}$

A の組成式を $C_xH_yO_z$ とすると、

$$x : y : z = \frac{54.5}{12} : \frac{9.1}{1.0} : \frac{36.4}{16} = 4.54\cdots : 9.1 : 2.275 \approx 2 : 4 : 1$$

よって、組成式は C_2H_4O (式量 44)

組成式の式量 $\times n$ (整数) = 分子量 より、

$$44 \times n = 88.0 \quad n = 2 \quad \text{よって、分子式は } C_4H_8O_2 \text{ である。}$$

エステル $R-COO-R' = C_4H_8O_2$ より、 $R+R' = C_3H_8$ 。 $R = C_3H_7$, $R' = H$ はカルボン酸となり不適なので、 R, R' の組合せは次の3種類。

$$\text{① } R = H, R' = C_3H_7 \quad \text{② } R = CH_3, R' = C_2H_5 \quad \text{③ } R = C_2H_5, R' = CH_3$$

なお、①の C_3H_7 の構造は $C-C-C$ と $C-C-C$ の2種類がある。

エステル A の構造異性体と、それぞれの加水分解生成物(カルボン酸とアルコール)をまとめると、次の通り。

エステル A	カルボン酸	アルコール
(a) $H-COO-CH_2-CH_2-CH_3$	$H-COOH$	$CH_3-CH_2-CH_2-OH$
(b) $H-COO-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-CH_3$	$H-COOH$	$\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-CH_2-OH$
(c) $CH_3-COO-CH_2-CH_3$	CH_3-COOH	CH_3-CH_2-OH
(d) $CH_3-CH_2-COO-CH_3$	CH_3-CH_2-COOH	CH_3-OH

(1) 銀鏡反応を示すカルボン酸はギ酸 $H-COOH$ である。よって、該当するエステル A の構造は (a) と (b) の2種類。

(2) アルコールの酸化生成物で、銀鏡反応を示すのはアルデヒドである。

酸化によりアルデヒドが生じるのは第1級アルコールなので、該当するエステル A の構造は (a), (c), (d) の3種類。

43

【解答】 (1) (A) : ジエチルエーテル, $CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3$

(B) : ナトリウムエトキシド, CH_3-CH_2-ONa

(C) : アセチレン, $CH \equiv CH$

(D) : アセトアルデヒド, CH_3-CHO

(E) : 酢酸, CH_3-COOH

(F) : 酢酸ビニル, $CH_2=CH-OCO-CH_3$

(G) : 酢酸エチル, $CH_3-COO-CH_2-CH_3$

(H) : 無水酢酸, $CH_3-CO-O-CO-CH_3$

(I) : 酢酸カルシウム, $(CH_3-COO)_2Ca$

(J) : アセトン, $CH_3-CO-CH_3$

(K) : 2-プロパノール, $CH_3-CH(OH)-CH_3$

(L) : ヨードホルム, CHI_3

(M) : エチレン, $CH_2=CH_2$

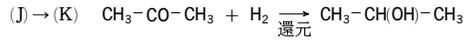
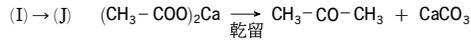
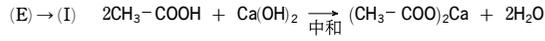
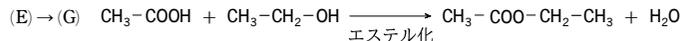
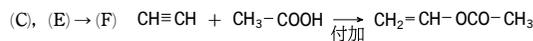
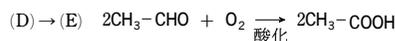
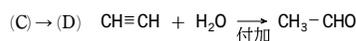
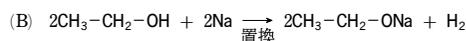
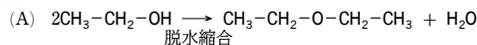
(N) : 1,2-ジクロロエタン, CH_2Cl-CH_2Cl

(O) : 塩化ビニル, $CH_2=CHCl$

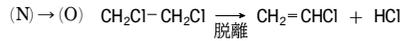
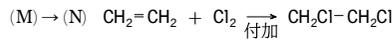
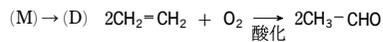
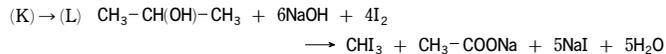
(2) (a) 酸化 (b) エステル化

(3) F, G (4) ビニル基

【解説】



第2級アルコールを酸化((K) \rightarrow (J))するとケトンになり、ケトン還元((J) \rightarrow (K))すると第2級アルコールになる。

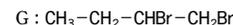
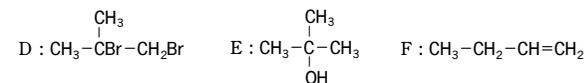
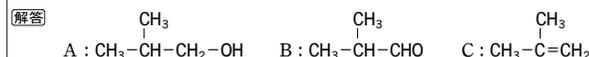


(3) 酢酸ビニルは、酢酸とビニルアルコール $CH_2=CH-OH$ とのエステルの構造をして

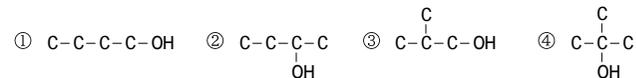
おり、エステル結合 $-COO-$ をもっている。

(4) $CH_2=CH-OCO-CH_3$ と $CH_2=CHCl$ に共通の $CH_2=CH-$ は、ビニル基という。ビニル基をもつ物質は、付加重合により高分子化合物をつくる。

44



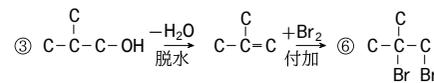
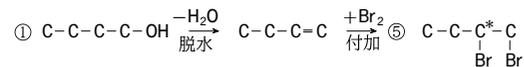
【解説】 $C_4H_{10}O$ の構造異性体にはアルコールとエーテルが考えられるが、エーテルは反応性が低く酸化されにくいので、酸化される A はアルコールである。分子式 $C_4H_{10}O$ のアルコールには、次の4種類がある。



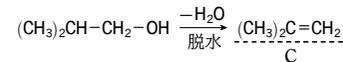
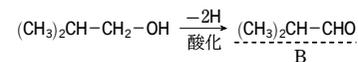
A の酸化生成物である B は銀鏡反応を示すので、アルデヒドである。よって、A は第1級アルコールの①または③。

濃硫酸にアルコールを加えて加熱すると、脱水してエーテルまたはアルケンが生じる。脱水して生じた C は臭素を付加できるので、C は不飽和結合をもつアルケンとわかる。

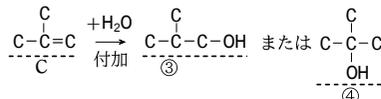
①と③のアルコールについて、 $A \rightarrow C \rightarrow D$ の変化は、



D は不斉炭素原子 C^* を含まないから⑥。よって、A は③となる。したがって、B, C は、

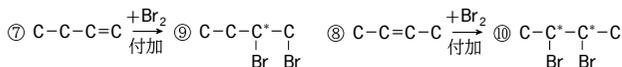


C に H_2O を付加すると、③または④のアルコールが得られる。



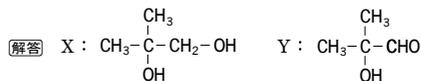
生じた E は A と異なるから、④のアルコールである。

C の $(CH_3)_2C=CH_2$ の異性体 F は、⑦ $C-C-C=C$ か、⑧ $C-C=C-C$ である。 Br_2 を付加する $F \rightarrow G$ の変化は、

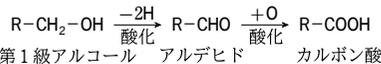


Gは不斉炭素原子を1個もつことから⑨。よって、Fは⑦となる。

45

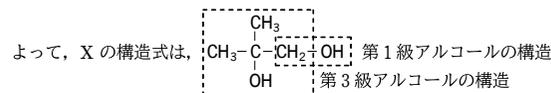


解説 問題文よりXはアルコールであり、その酸化で生じるYはフェーリング液を還元するのでアルデヒドである。また、Yを酸化して得られるZはNaHCO₃水溶液で気体(CO₂)を発生するので、カルボン酸である。



よって、Xは第1級アルコールであり、C₃H₇O-CH₂-OHの構造がある。

Xは2価アルコールであるので、C₃H₇O-の中に-OHをもう1個もつはずであるが、XとYの分子式を比較するとH原子の減少は2個なので、この-OHは酸化されていないことがわかる。よって、Xの-OHは第1級と第3級の構造である。



46

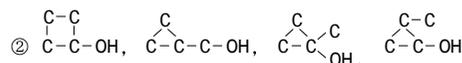
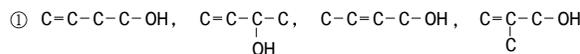
解答 イ、ウ、エ、オ

解説 (ア) 誤 飽和化合物C₄H₁₀Oに比べてH原子が2個少ないので、C=Cをもつ化合物が存在する。例えば、2-ブテンの誘導体のアルコールCH₃-CH=CH-CH₂-OHにはシス-トランス異性体が存在し、C=CをもつエーテルCH₃-CH=CH-O-CH₃にもシス-トランス異性体が存在する。

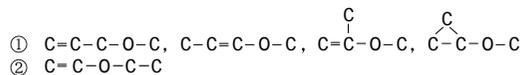
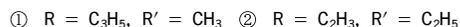
(イ) 正 ケトンR-CO-R' = C₄H₈Oなので、R + R' = C₃H₆である。これに当てはまるのはR = C₂H₅、R' = CH₃の1種類のみ。

(ウ) 正 アルデヒドR-CHO = C₄H₈Oなので、R = C₃H₇である。これに当てはまるのはR = CH₃-CH₂-CH₂とR = (CH₃)₂CHの2種類。

(エ) 正 アルコールR-OH = C₄H₈Oなので、R = C₄H₇である。これには、① C=Cがあるとき ② 環があるとき が考えられる。



(オ) 正 エーテルR-O-R' = C₄H₈Oなので、



47

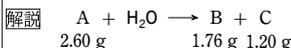
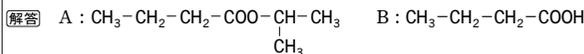
解答 飽和カルボン酸：57.2 g, 水素：13.4 L

解説 付加したBr₂(分子量160)は、 $\frac{152.0 \text{ g} - 56.0 \text{ g}}{160 \text{ g/mol}} = 0.600 \text{ mol}$

C=Cに付加するBr₂、H₂の物質量は同じであるから、付加したH₂(分子量2.0)は0.600 molで、その体積は、 $\frac{22.4 \text{ L/mol} \times 0.600 \text{ mol}}{\text{モル体積}} \approx 13.4 \text{ L}$

得られた飽和カルボン酸の質量は、 $\frac{56.0 \text{ g} + (2.0 \text{ g/mol} \times 0.600 \text{ mol})}{\text{不飽和カルボン酸}} = 57.2 \text{ g}$

48



反応したH₂Oをx[g]とすると、2.60 g + x[g] = 1.76 g + 1.20 g x = 0.36 g

物質量は、 $\frac{0.36 \text{ g}}{18 \text{ g/mol}} = 0.020 \text{ mol}$

Aのエステル結合は1個であるため、A、B、Cの物質量も0.020 molである。

したがって、Bのモル質量は、 $\frac{1.76 \text{ g}}{0.020 \text{ mol}} = 88 \text{ g/mol}$

モノカルボン酸なので、C_dH_b-COOH = 88 より、C_dH_b = 43

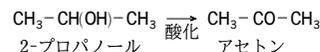
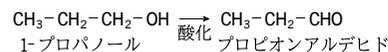
a, bは自然数で、bはaの約2倍であるから、a = 3, b = 7が当てはまる。直鎖状であることから、Bの構造は酪酸CH₃-CH₂-CH₂-COOHとなる。

Cのモル質量は、 $\frac{1.20 \text{ g}}{0.020 \text{ mol}} = 60 \text{ g/mol}$

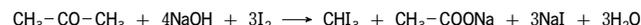
1価アルコールなので、C_dH_d-OH = 60 より、C_dH_d = 43

B同様、c = 3, d = 7が当てはまり、C₃H₇-OHとなる。

C₃H₇-OHには1-プロパノールと2-プロパノールの2種類が考えられ、酸化されるとそれぞれプロピオンアルデヒドCH₃-CH₂-CHO、アセトンCH₃-CO-CH₃になる。

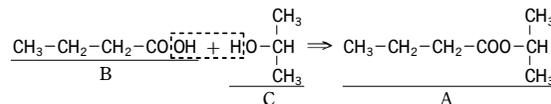


プロピオンアルデヒドは還元性を示し、ヨードホルム反応を示さない。アセトンは還元性を示さず、CH₃-CO-構造をもつのでヨードホルム反応を示す。



したがって、Cは2-プロパノールである。

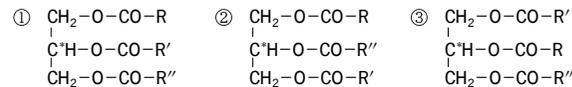
AはBとCのエステルであるから、次式のようになる。



49

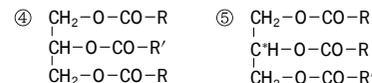
解答 (1) 6種類 (2) 3種類 (3) 8種類

解説 (1) R, R', R''の結合のしかたは、次の3種類。



それぞれグリセリンの中央のC*原子は不斉炭素原子で、鏡像異性体が存在するから、合計で6種類。

(2) R'' = Rとすると、結合のしかたは次の2種類。



⑤は不斉炭素原子をもち、鏡像異性体が存在するから、合計で3種類。

(3) -CO-R, -CO-R', -CO-R''がすべてオレイン酸またはリノール酸由来であるときの構造は、それぞれ1種類。

-CO-R, -CO-R', -CO-R''のうち1つがオレイン酸、2つがリノール酸由来であるときの構造は、(2)より3種類。1つがリノール酸、2つがオレイン酸由来であるときも同様に3種類。

よって、合計で8種類。

50

解答 (1) 884 (2) 1個

解説 (1) 油脂1gをけん化するのに必要な水酸化カリウムの質量(単位:mg)の値をけん化価という。油脂の分子量をMとすると、けん化価sは次のように表される。

$$\text{けん化価 } s = \frac{1}{M} \times \frac{3}{\text{油脂 } 1 \text{ g の物質質量}} \times \frac{56}{\text{油脂 } 1 \text{ mol に } 3 \text{ mol の KOH が必要}} \times \frac{10^3}{\text{mg 単位にするの式量}}$$

$$190 = \frac{1}{M} \times 3 \times 56 \times 10^3 \quad M \approx 884$$

(2) 油脂100gに付加するヨウ素の質量(単位:g)の値をヨウ素価という。油脂の分子量をM、構成脂肪酸1分子中のC=Cの数をn個とすると、ヨウ素価iは次のように表される。

$$\text{ヨウ素価 } i = \frac{100}{M} \times \frac{3n}{\text{油脂 } 100 \text{ g の物質質量}} \times \frac{254}{\text{油脂 } 1 \text{ mol に } 3n \text{ mol の } \text{I}_2 \text{ の分子量}} \\ 86.2 = \frac{100}{\frac{3 \times 56 \times 10^3}{190}} \times 3n \times 254 \quad n \approx 1$$

51

解答 (1) 103 g (2) 5.93 L

解説 (1) AはC₃H₅(OCO-C₁₅H₃₁)₂(OCO-C₁₇H₃₃)と表され、その分子量は830である。

A 1 mol すなわち830 gから生じるセッケンは、C₁₅H₃₁-COONa(式量278) 2 molとC₁₇H₃₃-COONa(式量302) 1 molで、合計の質量は、

$$278 \text{ g/mol} \times 2 \text{ mol} + 302 \text{ g/mol} \times 1 \text{ mol} = 858 \text{ g}$$

よって、A 100gから生じるセッケンは、

$$858 \text{ g} \times \frac{100 \text{ g}}{830 \text{ g}} \approx 103 \text{ g}$$

(2) 飽和脂肪酸の一般式はC_nH_{2n+1}-COOHで表され、C=Cを1つ含むごとにHが2

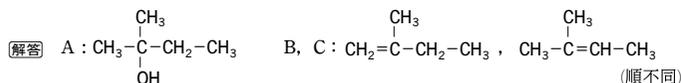
個ずつ少なくなる。よって、 $C_{17}H_{31}$ の部分にはC=Cが2つ含まれるから、A 1 molには H_2 2 molが付加する。付加する H_2 の27℃、 1.013×10^5 Paでの体積をV

[L]とすると、シャルルの法則 $\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$ より、

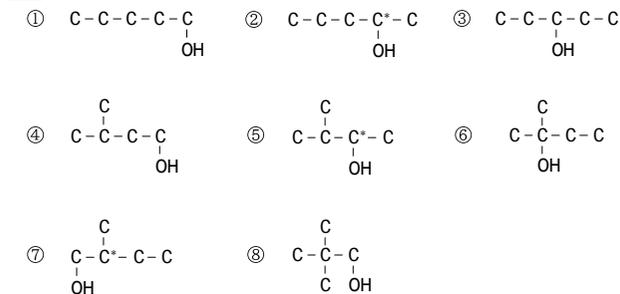
$$\frac{22.4 \text{ L/mol} \times \frac{100 \text{ g}}{830 \text{ g/mol}} \times 2}{273 \text{ K}} = \frac{V[L]}{(27 + 273) \text{ K}}$$

$V \approx 5.93 \text{ L}$

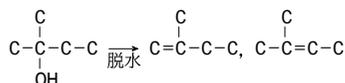
52



【解説】 分子式 $C_5H_{12}O$ のアルコールには、次の8種類がある。

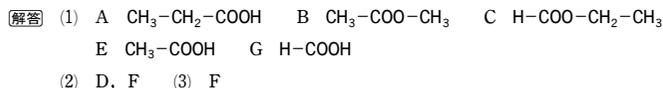


Aは不斉炭素原子 C^* をもたないから、②、⑤、⑦は除かれる。アルコールの脱水生成物のB、Cは、分子式が C_5H_{10} であるからアルケンである。 $-OH$ が結合しているCの隣の炭素がHと結合していない③は、脱水できないので除かれる。また、B、Cはシス-トランス異性体ではない2種類のアルケンであるから、1種類のアルケンしか生じない第1級アルコールの①、④、脱水生成物がシス-トランス異性体をもつ③は除かれる。よって、Aは⑥となる。BとCは、



B、Cとも、水の付加によりAを生じる。

53



【解説】 分子式 $C_3H_6O_2$ で表される化合物は、二重結合を1つ、または環状構造を1つもつ。

Aは、水溶液が酸性であることから、 $-COOH$ をもつと考えられるので、プロピオン酸 C_2H_5COOH である。

BとCはエステル結合をもつので、ギ酸エチル $H-COO-CH_2-CH_3$ または酢酸メチル $CH_3-COO-CH_3$ である。ギ酸エチルの加水分解によりギ酸 $HCOOH$ とエタノール C_2H_5OH が得られ、酢酸メチルの加水分解により酢酸 CH_3COOH とメタノール CH_3OH

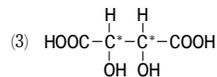
が得られる。これら4つの加水分解生成物のうち、銀鏡反応を示すものはギ酸のみであるので、Gはギ酸である。よって、Cはギ酸エチル、Fはエタノールである。また、Bは酢酸メチルであり、Eは水溶液が酸性を示す酢酸、Dはメタノールである。

A~Fのうち、酸化されるとアルデヒドになるものは、第1級アルコールであるD(メタノール)とF(エタノール)である。

A~Fのうち、ヨードホルム反応を示すものは、 $CH_3-CH(OH)-$ の構造をもつF(エタノール)である。

54

【解答】 (1) $C_4H_6O_6$ (2) カルボキシ基: 2個, ヒドロキシ基: 2個



【解説】 (1) Cの質量: $17.6 \text{ mg} \times \frac{12}{44} = 4.8 \text{ mg}$

Hの質量: $5.4 \text{ mg} \times \frac{2.0}{18} = 0.60 \text{ mg}$

Oの質量: $15.0 \text{ mg} - (4.8 \text{ mg} + 0.60 \text{ mg}) = 9.6 \text{ mg}$

Aの組成式を $C_xH_yO_z$ とすると、

$$x : y : z = \frac{4.8}{12} : \frac{0.60}{1.0} : \frac{9.6}{16} = 2 : 3 : 3$$

組成式は $C_2H_3O_3$ (式量75)

組成式の質量 $\times n$ (整数) = 分子量 より、

$$75 \times n = 150 \quad n = 2 \quad \text{よって、分子式は } C_4H_6O_6 \text{ である。}$$

(2) (c)において、A 1 molからB 1 molが生じるので、Bのモル質量をM [g/mol]とすると、

$$\frac{75 \times 10^{-3} \text{ g}}{150 \text{ g/mol}} : \frac{89 \times 10^{-3} \text{ g}}{M \text{ [g/mol]}} = M = 178 \text{ g/mol} \quad \text{分子量は } 178$$

メタノールとのエステル化では $-COOH \rightarrow -COO-CH_3$ となるので、 $-COOH$ 1個について分子量は14増える。Aの $-COOH$ がx個のとき、

$$\frac{150 + 14x = 178}{A \text{ の分子量}} \quad \frac{89}{B \text{ の分子量}} \quad x = 2 \quad \text{よって、} -COOH \text{ の数は } 2 \text{ 個。}$$

(d)において、B 1 molからC 1 molが生じるので、Cのモル質量をM' [g/mol]とすると、

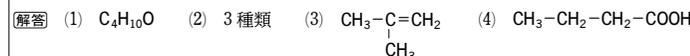
$$\frac{89 \times 10^{-3} \text{ g}}{178 \text{ g/mol}} : \frac{131 \times 10^{-3} \text{ g}}{M' \text{ [g/mol]}} = M' = 262 \text{ g/mol} \quad \text{分子量は } 262$$

無水酢酸とのエステル化では $-OH \rightarrow -O-CO-CH_3$ となるので、 $-OH$ 1個について分子量は42増える。Aの $-OH$ がy個のとき、

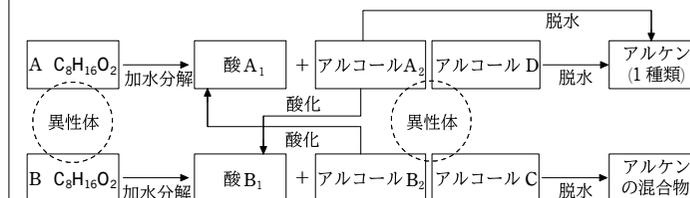
$$\frac{178 + 42y = 262}{B \text{ の分子量}} \quad \frac{131}{C \text{ の分子量}} \quad y = 2 \quad \text{よって、} -OH \text{ の数は } 2 \text{ 個。}$$

(3) (2)より、 $A = C_4H_6O_6 = C_2H_2(OH)_2(COOH)_2$ Aには不斉炭素原子が存在するため、 $-OH$ 、 $-COOH$ とも別々のC原子に結合する。よって、Aは $HOOC-C^*(H)(OH)-C^*(H)(OH)-COOH$ となる。

55



【解説】 問題文を整理すると下のようになる。

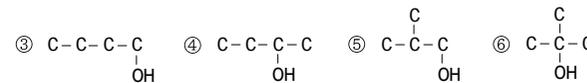


アルコール A_2 を酸化すると B_1 が、アルコール B_2 を酸化すると A_1 が生じることから、 A_1 、 A_2 、 B_1 、 B_2 のC原子の数はすべて4個である。

アルコールの酸化で生じる酸はカルボン酸で、C原子が4個なので C_3H_7-COOH で表され、①、②の2種類が考えられる。

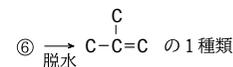
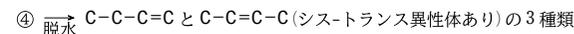


また、アルコールは C_4H_9-OH で表され、③~⑥の4種類が考えられる。



①は③の酸化で生じ、②は⑤の酸化で生じる。したがって、 $A_1 = ①$ 、 $A_2 = ⑤$ 、 $B_1 = ②$ 、 $B_2 = ③$ または、 $A_1 = ②$ 、 $A_2 = ③$ 、 $B_1 = ①$ 、 $B_2 = ⑤$ のどちらかとなる。

一方、アルコールC、Dは④または⑥で、脱水で生じる物質は、



よって、Cは④、Dは⑥である。

⑥から生じたアルケン A_2 の脱水によっても生じることから、 A_2 は⑤、③または⑤

したがって、 A_1 は①、 B_1 は②、 B_2 は③である。

56

【解答】 エ、オ

【解説】 (ア) 正 ベンゼンは、と書かれるがC=CとC-Cの区別はなく、炭素原子間距離0.14 nmの正六角形型分子である。

(イ) 正 正六角形をなすC原子と、そのC原子に直接結合しているH原子は、すべて同一平面上にある。

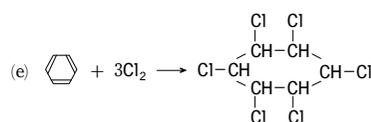
(ウ) 正 常温のベンゼンは揮発しやすい液体で、可燃性と引火性をもつ。

(エ) 誤 ベンゼン環の構造が非常に安定しているため、C原子間の結合が変化する付加反応よりも、H原子が他の原子や原子団に置き換わる置換反応が起こりやすい。

- (オ) 誤 ベンゼンは酸化されにくいので、 KMnO_4 の色は容易に消えない。
 (カ) 正 ベンゼンの二置換体には *o*-, *m*-, *p*-の異性体がある。

57

- 【解答】** (A) ベンゼンスルホン酸 (a) $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{O}$
 (B) ニトロベンゼン (b) $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
 (C) クメン (c) $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
 (D) シクロヘキサン (d) $\text{C}_6\text{H}_6 + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}$
 (E) 1,2,3,4,5,6-ヘキサクロシクロヘキサン



- (F) クロロベンゼン (f) $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} + \text{HCl}$

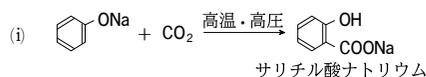
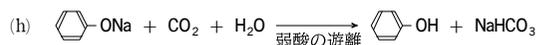
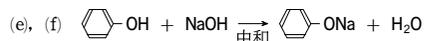
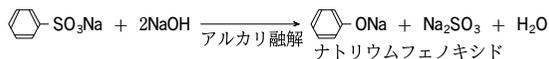
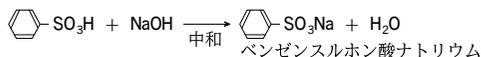
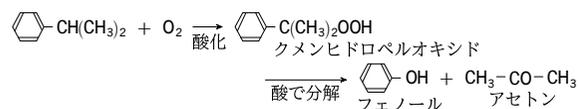
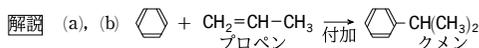
【解説】 ベンゼンは、ベンゼン環の構造が安定で、一般に付加反応は起こりにくく、置換反応((a), (b), (f))を起こしやすい。付加反応を起こすには、特有の触媒を用いたり((d)), 紫外線を照射したりすること((e))が必要である。

(a)~(f)の反応名は次の通り。

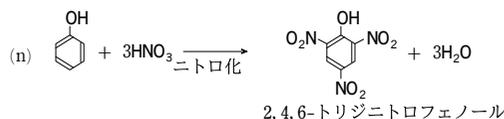
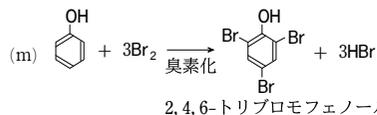
- (a) スルホン化(置換) (b) ニトロ化(置換)
 (c) 付加(プロパンへのベンゼン付加) (d) 付加(ベンゼンへの H_2 付加)
 (e) 付加(ベンゼンへの Cl_2 付加) (f) 塩素化(置換)

58

- 【解答】** (a) クメン (b) アセトン (c) ベンゼンスルホン酸
 (d) ナトリウムフェノキシド (e) ヒドロキシ (f) 酸 (g) 強
 (h) フェノール (i) サリチル酸ナトリウム (j) サリチル酸 (k) 紫
 (l) 置換 (m) 2,4,6-トリブロモフェノール
 (n) ピクリン酸(トリニトロフェノール)



(k) フェノールは紫色、サリチル酸は赤紫色を示す。



【補足】 配向性 ベンゼンの一置換体から二置換体をつくるとき、元々の置換基の種類により、2番目に入る置換基の位置に違いが生じる。

最初の置換基が $-\text{OH}$, $-\text{CH}_3$, $-\text{Cl}$, $-\text{NH}_2$ などのときは、次の置換基は *o*-, *p*-の位置に入りやすく、*m*-の位置には入りにくい。

最初の置換基が $-\text{NO}_2$, $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$ などのときは、次の置換基は *m*-の位置に入りやすく、*o*-, *p*-の位置には入りにくい。

59

- 【解答】** (1) ア, イ (2) オ, カ, ク (3) ウ, キ

【解説】 フェノールは、水にわずかに溶け弱酸性を示す。強塩基と反応(中和)して、塩をつくる。また、 FeCl_3 水溶液により紫色を呈する。

<アルコールとフェノール類の共通点>

- ① $-\text{OH}$ をもつ。
 ② Na と反応して水素を発生する。
 ③ エステルをつくる。

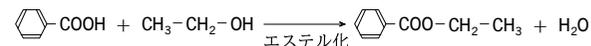
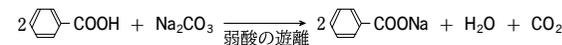
60

- 【解答】** (a) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ (b) $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ (c) $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$



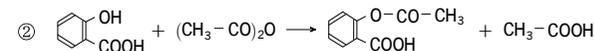
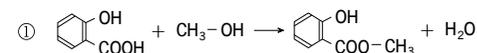
【解説】 (b) 安息香酸 (c) 安息香酸ナトリウム (d) 安息香酸エチル

脂肪族化合物と同様、芳香族第1級アルコールや芳香族アルデヒドを酸化すると、芳香族カルボン酸になる。ベンゼン環に結合する $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{CH}_2\text{OH}$ などの側鎖も、 KMnO_4 による酸化でカルボキシ基になる。カルボン酸の酸性は炭酸より強いので、炭酸塩から二酸化炭素を発生させる。また、アルコールとエステルをつくる。



61

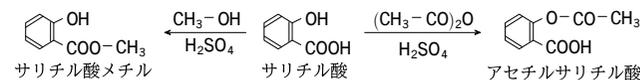
【解答】 (a) オルト(*o*-) (b) ヒドロキシ (c) フェノール類 (d) 塩化鉄(III)
 (e) サリチル酸メチル (f) アセチルサリチル酸 (g) アセチル



【解説】 サリチル酸はオルト位に $-\text{OH}$ と $-\text{COOH}$ をもっていて、フェノール類とカルボン酸の両方の性質を示す。

例えば、塩化鉄(III) FeCl_3 水溶液で赤紫色を呈し(フェノール類の性質)、炭酸水素ナトリウム水溶液と反応する(カルボン酸の性質)。また、 $-\text{OH}$ と $-\text{COOH}$ それぞれによる2種類のエステルをつくる。

無水酢酸は、 $-\text{OH}$ や $-\text{NH}_2$ に $\text{CH}_3-\text{CO}-$ (アセチル基)を導入するのに用いられ、 $-\text{OH} \rightarrow -\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3$, $-\text{NH}_2 \rightarrow -\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}_3$ の変化をアセチル化という。サリチル酸は、次のように2種類のエステルを生じる。



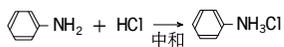
62

- 【解答】** (a) アミノ (b) 還元 (c) フェニル (d) 塩基
 (e) アニリン塩酸塩 (f) アセトアニリド (g) アミド
 (h) ジアゾ化 (i) 塩化ベンゼンジアゾニウム (j) アゾ
 (k) *p*-フェニルアゾフェノール(*p*-ヒドロキシアゾベンゼン)
 (l) ジアゾカップリング

【解説】 ニトロベンゼンを還元すると、アニリンが生じる。



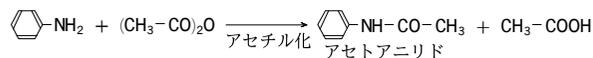
アニリンはアンモニアの水素原子をフェニル基 C_6H_5- で置き換えた構造で、弱塩基である。



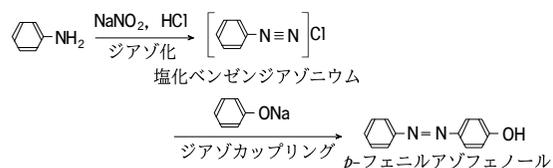
このとき、 NH_3 と H^+ が配位結合して NH_4^+ が生じると同様に、アニリンの窒素原子

と H^+ とが配位結合して $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$ イオンが生じている。

また、アニリンのアミノ基の部分が無水酢酸でアセチル化されると、 $-\text{NH}-\text{CO}-$ 結合(アミド結合)が生じる。

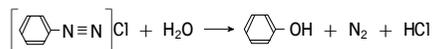


アニリンを冷却しながら、亜硝酸ナトリウムと塩酸を反応させると、塩化ベンゼンジアゾニウムが生じる。これに、ナトリウムフェノキシドや芳香族アミンを反応させると、アゾ化合物が得られる。



補足 ジアゾニウム塩では、ベンゼン環についている窒素原子が正電荷をもったイオン

$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+$ が生じていて、酸から生じた陰イオンと結合している。ジアゾニウム塩は熱に弱く、容易に分解し、窒素を放出する。

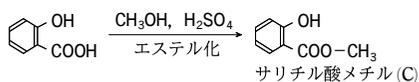
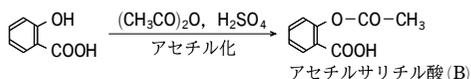
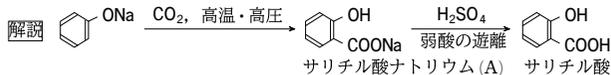
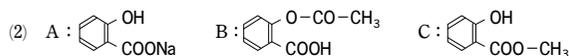


したがって、ジアゾ化を行うにはジアゾニウム塩が分解しないように冷却しなければならない。

この反応は、ベンゼン環に $-\text{OH}$ を導入するのに利用される。

63

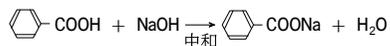
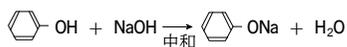
解答 (1) ① CO_2 ② $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{HCl})$ (a) アセチル化 (b) エステル化



64

解答 (1) ウ, エ (2) イ (3) オ (4) ウ (5) イ (6) ア, カ

解説 (1) フェノール、安息香酸は水に溶けにくい弱酸で、水酸化ナトリウム水溶液には溶ける。

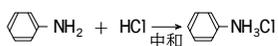


(2) アニリンは、さらし粉水溶液で呈色する。

(3) ベンゼンスルホン酸は、水に溶けやすい強酸である。

(4) 塩化鉄(III)水溶液で呈色するのは、フェノール類の特徴である。

(5) アニリンは水に溶けにくい弱塩基で、塩酸に溶ける。

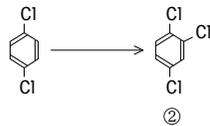
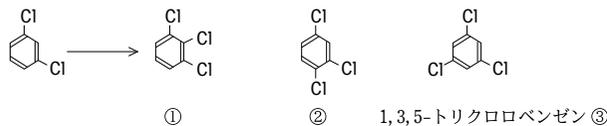


(6) ニトロベンゼンやトルエンは、水や酸・塩基に溶けない中性物質である。

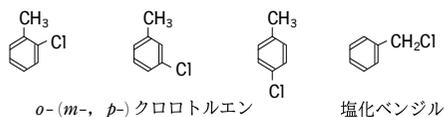
65

解答 (1) 3種類 (2) 4種類 (3) 8種類

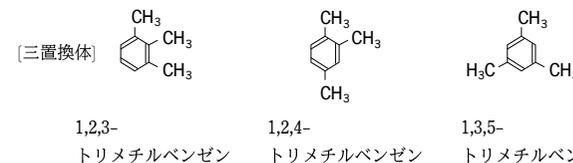
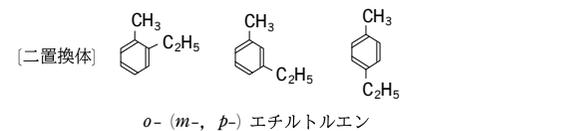
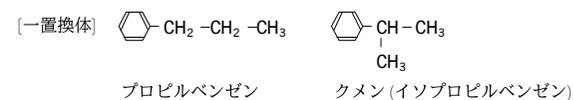
解説 (1) Cl原子が3個あるから三置換体。二置換体 $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ の*o*-, *m*-, *p*-置換体のそれぞれにCl原子を1個ずつ入れて考える。



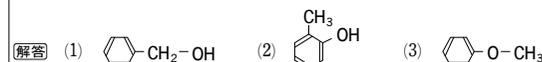
(2) C6原子+C1原子であるから、- CH_3 のどのC原子にCl原子がつくかを考える。



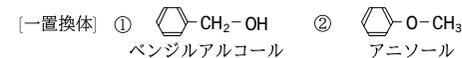
(3) C6原子+C3原子であるから、一置換体、二置換体、三置換体がある。



66



解説 $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$ の異性体は、ベンゼン環 C_6 の1箇所にC原子とO原子のどちらか1個が結合する場合(一置換体)と、2箇所にC原子とO原子が別々に結合する場合(二置換体)にわけて考える。



つまり、 $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$ には、アルコール、エーテル、フェノール類で合計5種類の構造異性体がある。

- (1) 酸化されてになるのは、側鎖に $-\text{CH}_2-\text{OH}$ のある①。
(2) サリチル酸と同じオルト位に置換基があるものは③。

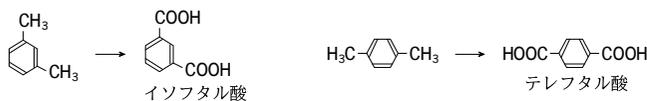
67

解答 (A) エ (B) ア (C) ウ (D) イ (E) オ (F) カ (G) ク (H) キ (I) ケ (J) ソ

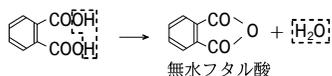
解説 A, B, C, Dの分子式を C_8H_8 とすると、分子量106より、 $12 \times 8 + 1.0 \times x = 106$ $x = 10$

分子式 C_8H_{10} の芳香族炭化水素は、エチルベンゼンと*o*-, *m*-, *p*-キシレンである。これを酸化すると、

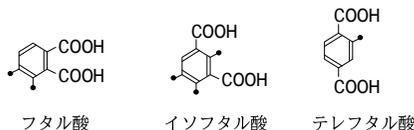




よって、**E**は安息香酸、**A**はエチルベンゼン。
フタル酸は容易に脱水して無水フタル酸になるから、**F**はフタル酸、**I**は無水フタル酸、**B**は*o*-キシレンである。



$\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$ にニトロ基1個が入った異性体は、フタル酸は2種類、イソフタル酸は3種類、テレフタル酸は1種類(→はニトロ化する位置)。



これより、**J**はニトロテレフタル酸、**G**はテレフタル酸、**C**は*p*-キシレン。よって、**H**はイソフタル酸、**D**は*m*-キシレンとなる。

68

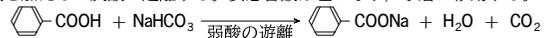
解答 (1) 塩酸と中和して水に溶けやすいアニリン塩酸塩になり、水層に移動した。
(2) 水酸化ナトリウム水溶液を加えてアニリンを遊離させたのち、ジエチルエーテルを加えて振り混ぜ、静置する。2層に分離した後、エーテル層のみを取り出してジエチルエーテルを蒸発させると、アニリンが得られる。

解説 希塩酸を加えて振り混ぜると、上層がジエチルエーテル溶液、下層が水溶液となって2層に分離する。塩基のアニリンは、アニリン塩酸塩になって下層の水溶液中に移動する。中性物質のナフタレンは、そのまま上層のジエチルエーテル溶液中に残る。

69

解答 安息香酸は、炭酸よりも強い酸なので、塩となって水層に移動する。フェノールは、炭酸よりも弱い酸なので、塩にならず、エーテル層に残る。

解説 安息香酸はカルボン酸であり、炭酸よりも強い酸なので、炭酸水素ナトリウム水溶液を加えると炭酸が遊離する。安息香酸は塩となり、水層に移動する。



一方、フェノールは炭酸よりも弱い酸なので、炭酸水素ナトリウム水溶液を加えても炭酸は遊離せず、エーテル層に残る。

＜酸の強さの比較＞

塩酸などの強酸 > カルボン酸 > 炭酸(二酸化炭素の水溶液) > フェノール類

70

解答 (1) カ, e (2) オ, d (3) ウ, f (4) イ, e

解説 (1) アニリンとフェノール。アニリンはさらし粉水溶液で赤紫色を呈する。

(2) 安息香酸とフェノール。安息香酸は、炭酸よりも強い酸性を示し、炭酸水素塩を分解して二酸化炭素を発生させ、自身は塩になる。

(3) フタル酸とテレフタル酸。フタル酸は、加熱により脱水し、酸無水物をつくる。

(4) サリチル酸と安息香酸。フェノール類のサリチル酸は、塩化鉄(III)水溶液で赤紫色になる。

71

解答 (a) 白色光 (b) 補色 (c) 吸収 (d) 反射 (e) 天然染料
(f) 石油 (g) 合成染料 (h) イオン

解説 すべての波長を含む光(白色光)からある色(波長)の光が失われると、残りの光の色が見える。

有機化合物が色をもつには >C=C< 、 >C=O 、 -N=N- 、ベンゼン環などの不飽和結合と飽和結合が交互にくり返された構造(発色団)が必要で、これらの構造がある波長の光を吸収するため、白色光を当てたとき、残った波長の光が色として認識されるのである。

繊維と染料は、それぞれの官能基のところで分子間力のほか、イオン結合などで結びつく。染料と繊維の結合のしかたにより、直接染料や酸性染料などに分類される。

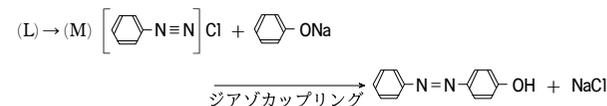
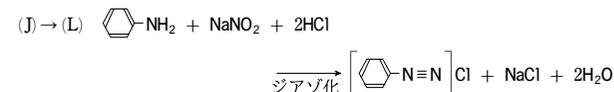
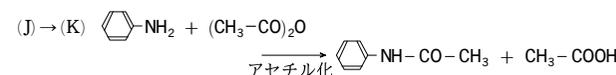
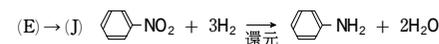
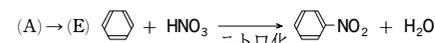
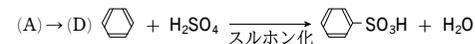
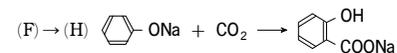
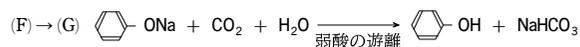
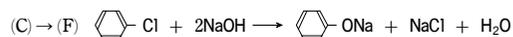
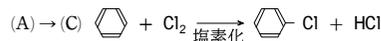
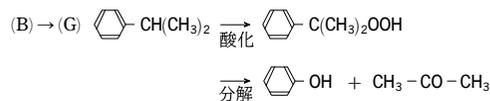
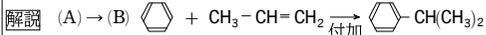
72

解答 (a) エ (b), (c) ス, ソ (d) ア (e) オ (f) ク (g) コ
(h) シ

解説 微生物によって生産され、他の微生物の成長や生育または機能を阻害する物質を抗生物質という。イギリスのフレミングにより、アオカビの中から発見されたペニシリンは、ブドウ球菌などに効果的で、細菌のもつ細胞壁の合成を阻害する。細胞壁をもたないヒトに対する毒性は低い(弱い)。

73

解答 (1) (B) クメン (C) クロロベンゼン (D) ベンゼンスルホン酸
(E) ニトロベンゼン (F) ナトリウムフェノキシド (G) フェノール
(H) サリチル酸ナトリウム (I) サリチル酸 (J) アニリン
(K) アセトアニリド (L) 塩化ベンゼンジアゾニウム
(M) *p*-フェニルアゾフェノール(*p*-ヒドロキシアゾベンゼン)
(2) (a) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$ (b) H_2SO_4 (c) CO_2 (フェノールより強い酸)
(3) (a) スルホン化 (b) 還元 (c) アセチル化 (d) ジアゾ化
(e) ジアゾカップリング



74

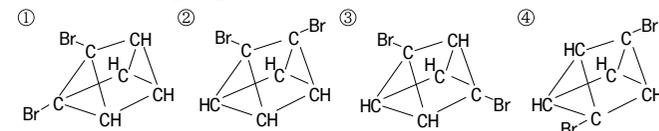
解答 (1) (a), (b) 単結合、二重結合 (c) *o*-キシレン (d) アルケン
(e) 付加 (f) 置換
(2) 4種類

解説 (1) 構造式 C_6H_6 のように二重結合と単結合が交互に存在していると仮定すると、

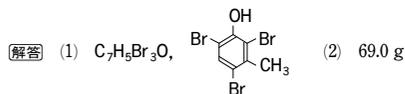
o-キシレンには $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ と $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ の2種類の異性体が生じることになる。

また、二重結合をもつため付加反応を起こしやすく、C-CとC=Cは長さが異なるため分子は正六角形にならない。

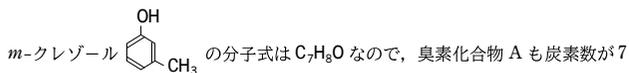
(2) 三角柱の三角形の部分で①の1種類、側面の正方形の部分で②、③、④の3種類、計4種類。③と④は鏡像異性体である。



75



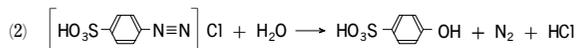
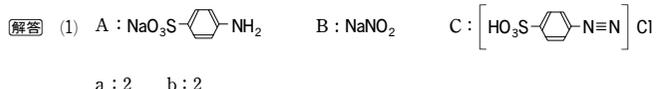
【解説】 (1) 臭素化合物 A の組成式を $C_xH_yBr_zO_w$ とすると、元素分析値の質量 % の値より、
 $x : y : z : w = \frac{24.36}{12} : \frac{1.45}{1.0} : \frac{69.55}{80} : \frac{4.64}{16}$
 $= 2.03 : 1.45 : 0.869 \dots : 0.290 \approx 7 : 5 : 3 : 1$



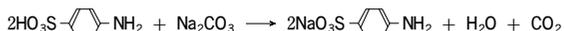
である。よって、分子式は $C_7H_5Br_3O$ であり、ベンゼン環の水素3原子が臭素に置換されているとわかる。その位置は、-OH についてのオルト位とパラ位の2,4,6-位と、-CH₃ についてのオルト位とパラ位の2,4,6-位である。

(2) クレゾール C_7H_8O (分子量 108) 1 mol から A $C_7H_5Br_3O$ (分子量 345) 1 mol が生じるから、得られる A の質量を x [g] とすると、
 $\frac{21.6 \text{ g}}{108 \text{ g/mol}} = \frac{x \text{ [g]}}{345 \text{ g/mol}} \quad x = 69.0 \text{ g}$

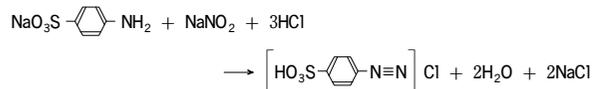
76



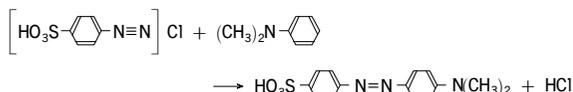
【解説】 (1) スルファニル酸はスルホ基をもつので強酸で、炭酸塩と反応して二酸化炭素を発生する(①式)。



A を氷冷下で NaNO₂ と HCl と反応させると、ジアゾ化反応が起こり、ジアゾニウム塩になる。このとき、-SO₃Na は -SO₃H になる。



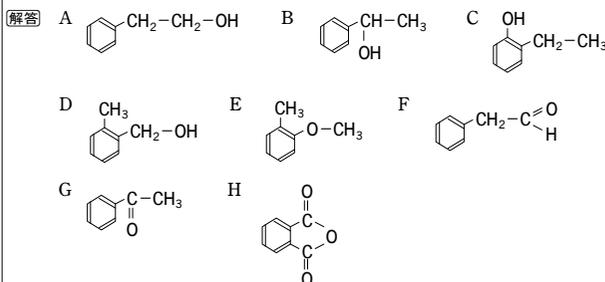
ジアゾニウム塩は、フェノール類や芳香族アミンとジアゾカップリング反応をして、アゾ化合物になる。



これに NaOH を加えると、ナトリウム塩が生じる。

(2) ジアゾニウム塩を水と温めると、窒素を発生して分解し、フェノール類となる。

77



【解説】 分子式 $C_8H_{10}O$ で表される芳香族化合物は、アルコール、フェノール類、エーテルのいずれかである。(a)より、A~D は -OH をもつことからアルコールまたはフェノール類、E はエーテルであるとわかる。よって、
 A, B の置換基: -CH₂-CH₂-OH または -CH(OH)-CH₃
 C, D の置換基: -OH と -CH₂-CH₃ または -CH₃ と -CH₂-OH
 E の置換基: -CH₃ と -O-CH₃
 である。

(b)より、F が還元性をもつ物質とわかるから、A は第1級アルコール、F はアルデヒドである。

よって、A の置換基は -CH₂-CH₂-OH であり、F は置換基が -CH₂-CHO のベンゼンの1置換体である。また、B の置換基が -CH(OH)-CH₃ であることも確定する(これは不斉炭素原子をもつので(c)も満たす)。

(c)より、G は置換基が -CO-CH₃ のベンゼンの1置換体である。

(d)より、C はフェノール類であるから、C の置換基は -OH と -CH₂-CH₃ である。

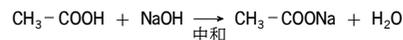
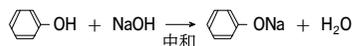
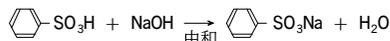
また、D の置換基が -CH₃ と -CH₂-OH であることも確定する。

(e)より、D を酸化して得られる2価のカルボン酸は、置換基がともに -COOH であるベンゼンの2置換体(オルト位なのでフタル酸)であることがわかる。よって、H は無水フタル酸である。

78

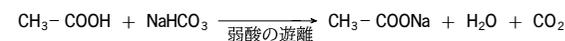
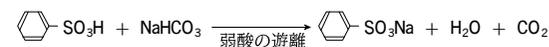
【解答】 (1) ア, ウ, オ (2) ア (3) ア, オ (4) カ (5) イ (6) イ (7) ア, エ

【解説】 (1) 酸が該当する。

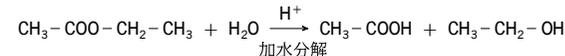


(2) 有機化合物では、塩(とアミノ酸)以外で電離度の大きい物質は少ないが、ベンゼンスルホン酸は水に溶けやすい強酸である。

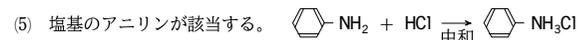
(3) スルホン酸やカルボン酸は、炭酸より酸性が強く炭酸水素ナトリウムと反応する。フェノール類は、炭酸より酸性が弱く炭酸水素ナトリウムと反応しない。



(4) 容易に加水分解するのは、エステルとアミドである。

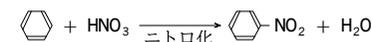
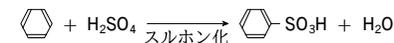


クロロベンゼンは、高温にしないと反応しない。



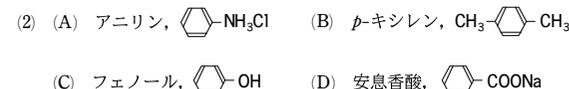
(6) p-フェニルアゾフェノールは、アニリンからつくった塩化ベンゼンジアゾニウムとフェノールのナトリウム塩からつくる。フェノールは弱酸性なので、不適。

(7) ベンゼンスルホン酸はベンゼンと濃硫酸、ニトロベンゼンはベンゼンと混酸(濃硝酸と濃硫酸)の反応(1段階)で生じる。

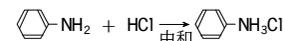


79

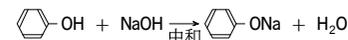
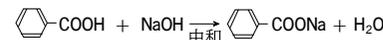
【解答】 (1) 分液漏斗, 上層



【解説】 ① 塩酸に溶けるのは、塩基のアニリン。したがって水層(A)にはアニリン塩酸塩が移る。



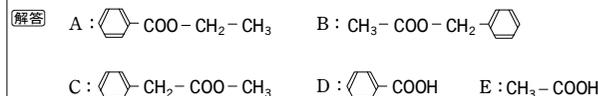
② 水酸化ナトリウム水溶液に溶けるのは、酸である安息香酸とフェノール。よって、エーテル層(B)にはp-キシレンが残る。



③ 二酸化炭素を吹き込むと、炭酸より弱いフェノールが遊離してエーテル層(C)に移る。安息香酸ナトリウムは水層(D)に残る。



80



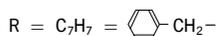
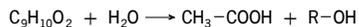


解説 エステル A の加水分解によりエタノールが生じるから、
 $C_9H_{10}O_2 + H_2O \rightarrow R-COOH + CH_3-CH_2-OH$



よって、D は安息香酸 , A は安息香酸エチル である。

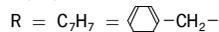
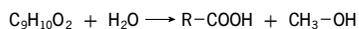
エステルの加水分解生成物で、エタノールの十分な酸化により生じる E は酢酸 CH_3-COOH 、十分な酸化で D (安息香酸) を生じる F はベンゼン一置換体のアルコール。



よって、F はベンジルアルコール , B は酢酸ベンジル

$CH_3-COO-CH_2-$

エステルの加水分解により G とメタノールを生じ、G はベンゼンの一置換体であるから、

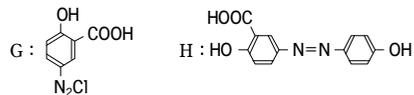
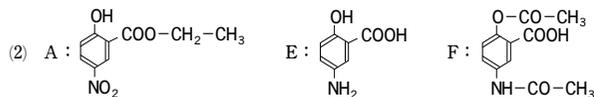


よって、G はフェニル酢酸

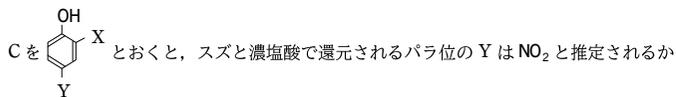
C はフェニル酢酸メチル である。

81

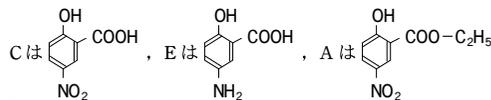
解答 (1) (ア) エステル (イ) アゾ



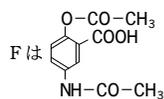
解説 B の分子式 C_2H_6O の化合物にはエタノールとジメチルエーテルがあるが、ニコロム酸カリウムで酸化されるから B はエタノール C_2H_5-OH 。これを酸化して得られる D はアセトアルデヒド CH_3-CHO で、ヨードホルム反応を示す。



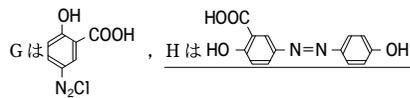
ら、分子式 $C_7H_9NO_5$ より X は $COOH$ となる。したがって、



よって、開裂した結合はエステル結合である。
 E と無水酢酸の反応では $-OH$ と $-NH_2$ がアセチル化されるから、

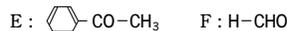
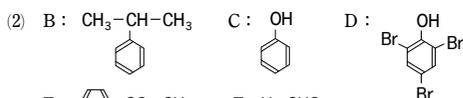
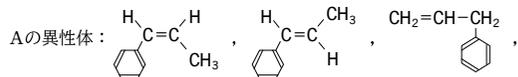


また、E → G はジアゾ化、G → H はジアゾカップリングであり、

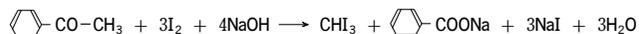


82

解答 (1) A: $CH_2=C-CH_3$



(3) E: 反応が起こる



F: 反応は起こらない

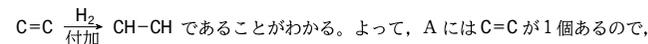
解説 (1), (2) 炭化水素 A 中の C の質量は、 $\frac{99.0 \text{ mg}}{\text{CO}_2 \text{ の質量}} \times \frac{12}{44} = 27 \text{ mg}$

H の質量は、 $\frac{29.5 \text{ mg}}{\text{試料の質量}} - \frac{27 \text{ mg}}{\text{C の質量}} = 2.5 \text{ mg}$

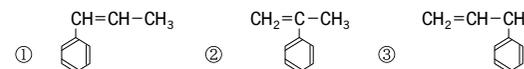
A の組成式を C_xH_y とすると、

$x : y = \frac{27}{12} : \frac{2.5}{1.0} = 2.25 : 2.5 = 9 : 10$

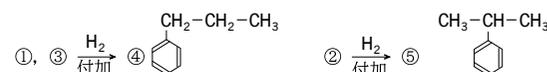
よって、組成式は C_9H_{10} (式量 118)。A の分子量 200 以下より、分子式も C_9H_{10} で、A はベンゼンの一置換体であるから、 C_3H_5
 B の分子量が A より 2.0 大きいことから、A → B の変化は、



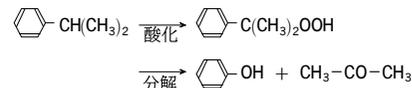
その構造は次の 3 種類が考えられる。①の構造には、シス-トランス異性体が存在する。



これらについて A → B の変化を考えると、

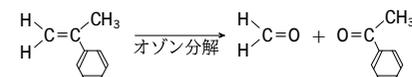


⑤ はクメンで、フェノールの工業的製法であるクメン法の原料。



フェノールは $FeCl_3$ 水溶液で紫色を呈する。よって、C はフェノール、B は ⑤ (クメン)、A は ② である。フェノールは容易に臭素と反応して 2, 4, 6-トリブロモフェノール (D) を生じる。

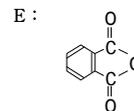
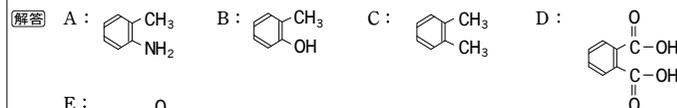
A をオゾン分解すると、



フェーリング液と反応しない E はケトンで , 反応する F はアルデヒドで $H-CHO$ である。

(3) E には CH_3-CO- 構造があるのでヨードホルム反応を示す。

83



解説 操作 ① で分離できるものは塩基である。A の分子式 C_7H_9N から考えると、アミノ基 $-NH_2$ をもつと考えられる。よって、A は、ベンゼンの $-CH_2-NH_2$ の一置換体、または $-NH_2$ と $-CH_3$ の二置換体である。

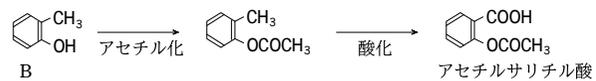
操作 ② で分離できるものは酸である。また、塩化鉄 (III) 水溶液で呈色することから、B はフェノール類である。よって、B (分子式 C_7H_8O) は、ベンゼンの $-OH$ と $-CH_3$ の二置換体 (クレゾール) である。

また、C (分子式 C_8H_{10}) は、ベンゼンの $-CH_2CH_3$ の一置換体 (エチルベンゼン)、または

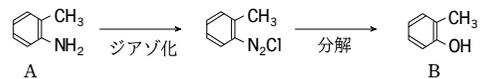
高2化学総合S・SA 課題用練習問題【解答】

-CH₃と-CH₃の二置換体(キシレン)である。

操作④の後半より、Bがアセチル化と酸化ののちアセチルサリチル酸に変化していることから、Bの2つの置換基はオルト位で結合しているとわかる。



よって、操作④の前半より、Aもベンゼンのo-二置換体であり、置換基は-NH₂と-CH₃であるとわかる。



操作⑤で得られるDの分子式C₈H₆O₄から、Cは-CH₃と-CH₃の二置換体(キシレン)で、Dは-COOHと-COOHの二置換体であるとわかる。Dが加熱により脱水することから、Dはオルト位のフタル酸、Eは無水フタル酸であり、Cはo-キシレンである。