



高 3 化学総合 S・SA

夏期講習会

～有機化学編～

氏名

私立中高一貫校対象英語数学個別指導 スタディ・コラボ

目次

<資料編>	4
【有機化合物の特徴と分類】	4
■有機化合物の分類と官能基■	4
■有機化合物の構造決定■	6
【脂肪族炭化水素】	11
■飽和炭化水素■	11
■不飽和炭化水素■	13
■アルコールとエーテル■	16
■アルデヒドとケトン■	20
■脂肪族カルボン酸と酸無水物■	23
【芳香族化合物】	30
■芳香族炭化水素■	30
■フェノール類■	33
■芳香族カルボン酸■	35
■芳香族アミン■	38
【有機化合物の分離】	40
<問題編>	44
◆第1回 炭化水素・立体異性◆	44
<予習用問題>	44
<演習問題>	49
◆第2回 アルコール・カルボン酸◆	51
<予習用問題>	51
<演習問題>	55
◆第3回 エステル・油脂・その他◆	59
<予習用問題>	59
<演習問題>	62
◆第4回 芳香族化合物◆	67

＜予習用問題＞	67
＜演習問題＞	71
◆第5回 分離・実験操作◆	75
＜予習用問題＞	75
＜演習問題＞	79
◆第6回 総合演習◆	85
＜予習問題＞	85
＜演習問題＞	89

❶ 学習方法について

最難関大学を目指す生徒にとっての、理科の学習は、できる限り実践に近い形で、できる限り多くの問題に触れることです。化学においては、必要事項の暗記と復習が鍵を握ります。“なぜそうなるのか。”ということ意識しながら、日々復習に励んでください。

コラボのテキストは、基礎レベルからハイレベルな内容まで盛り込んでいます。「学力は復習（回数）に宿る」を肝に銘じて、学習した全てが血肉となるまで、徹底した復習をしてください。

❷ 授業欠席のフォローに関して

平常授業を欠席する場合は、担当講師または事務局まで、事前に連絡をしてください。欠席した場合は、後日 VTR 視聴が可能です。動画の URL はマイパにてお送りします。

＊個別指導と異なり、振替授業はありません。

❸ 毎回実施する小テストに関して

高3 化学総合 SA の授業では、毎回授業のはじめに小テスト（暗記テスト）を行います。試験範囲は以下の通りです。化学の学習は必要事項を暗記しないことには始まりません。必ず毎回準備をした上で挑んでください。

重要 テキストの使用方法”予習”と”復習”

本テキストは、難解な入試問題への対応力を養成するため、やや難～難問レベルの入試問題で構成されています。以下に、予習と復習のポイントを挙げておきます。テキストを効果的に使用するために、熟読しておいてください。

予習用問題：授業前に予習が必要です。1 題 10～20 分を目安にノートに解答しましょう。

問題に取り組むにあたっては、以下の点に注意してください。

- ① 予習の前にテキストや問題集で基本事項の復習をしておくこと
- ② 解答の際ノートに図を書き直すこと
- ③ 該当単元の公式は答えられるようにしておくこと

演習問題：予習用問題の解説後、授業時間内で演習します。

復習：間違った問題だけでなく、解答根拠が曖昧だった問題をすべて再確認してください。確認の回数を増やすことで論理的思考の強化をしましょう。

第1段階 ＊授業後3日以内

基本事項の復習と、間違えた問題・解答根拠が曖昧だった問題の解き直し

第2段階 ＊授業後1週間以内

間違えた問題・解答根拠が曖昧だった問題の解き直し

第3段階 ＊授業後1カ月以内

間違えた問題・解答根拠が曖昧だった問題の解き直し

第4段階 ＊直前期

<資料編>

【有機化合物の特徴と分類】

■有機化合物の特徴■

○有機化合物の多様性

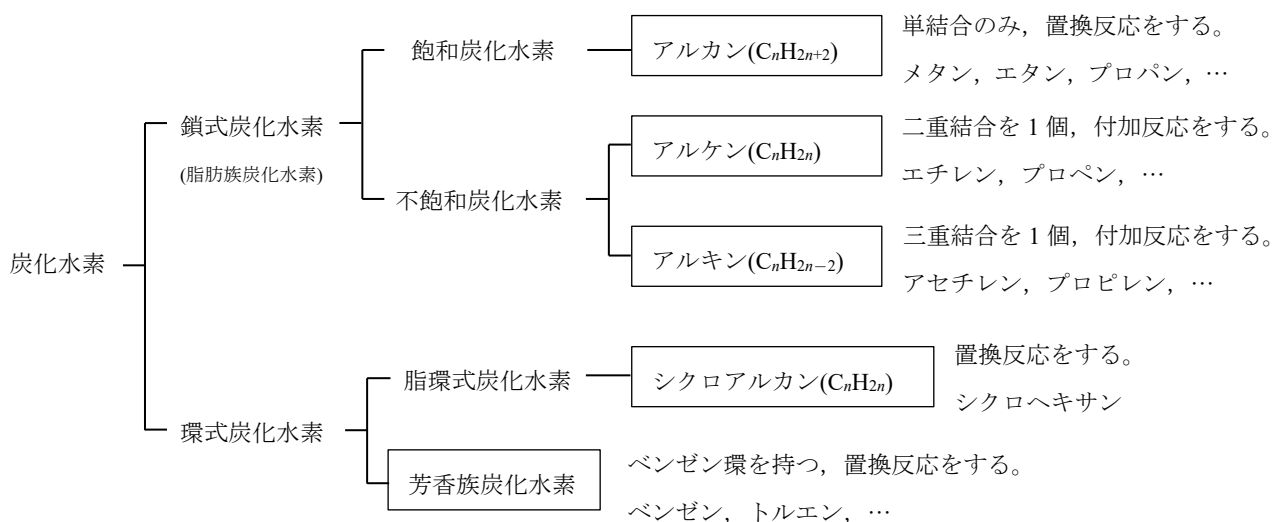
- (i) 炭素は陽性・陰性いずれもさほど強くない。そのため、陽性の非金属元素とも、陰性の非金属元素とも安定な共有結合をつくることができる。
- (ii) 炭素原子には、同種の原子がいくつでも共有結合でつながっていくという独特な能力（連鎖性）がある。このため、鎖状や環状の多様な炭素骨格がつけられやすい。
- (iii) 炭素原子は4個の価電子をもち、これらはすべて不対電子となり最大の原子価4を示す。また、その結合方法には、単結合だけでなく、二重結合や三重結合といった多様な共有結合をつくることができる。

○有機化合物の特徴

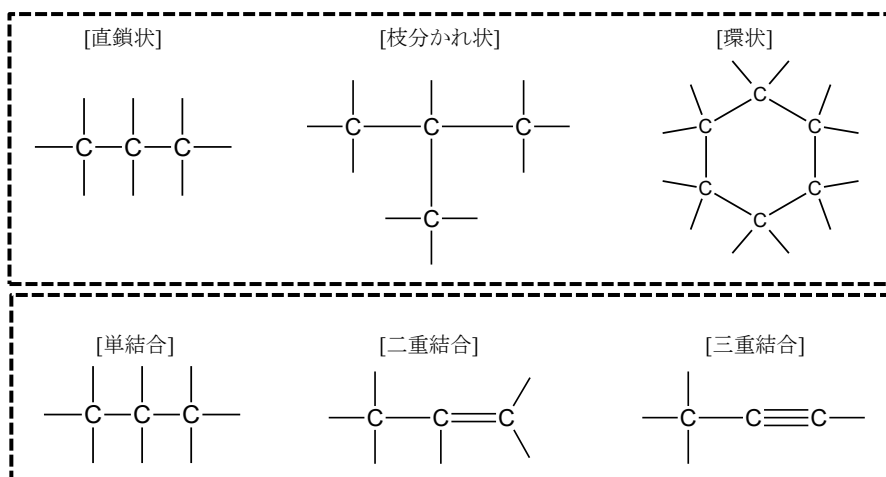
- ① 大部分は分子として存在する。⇒分子結晶になる。沸点・融点は低く、高温では分解しやすい。
- ② 元素の種類は少ない。⇒C, H, O, N, Cl, S など。
- ③ 化合物の種類は多い。⇒1千万種以上。炭素原子が互いに共有結合して、鎖状、環状の化合物をつくる。
- ④ 水に溶けないものが多い。⇒有機溶媒（アルコール・エーテル）に溶ける。
- ⑤ 燃えるものが多い。⇒燃えて二酸化炭素や水が生じる。

■有機化合物の分類と官能基■

○炭化水素



○炭素原子のつながり方



○炭化水素基

炭化水素の分子から何個かの水素原子を除いてできる原子団を炭化水素基という。
代表的な炭化水素を右に示す。

化学式	名称
$C_nH_{2n+1}-$	アルキル基
$\begin{cases} CH_3- \\ CH_3CH_2- \\ CH_3CH_2CH_2- \end{cases}$	$\begin{cases} \text{メチル基} \\ \text{エチル基} \\ \text{プロピル基} \end{cases}$
$CH_2=CH-$	ビニル基
C_6H_5-	フェニル基

○官能基

有機化合物の性質を決定づける原子団を官能基という。代表的な官能基を以下に示す。

官能基	一般名	有機化合物の例
$-OH$ ヒドロキシ(ル)基	アルコール, フェノール類	メタノール CH_3OH , エタノール C_2H_5OH , フェノール C_6H_5OH
 カルボ ニル基	 アルデヒド基	 ホルムアルデヒド アセトアルデヒド
	 ケトン基	 アセトン
 カルボキシル基	カルボン酸	 ギ酸 酢酸 安息香酸
$-NO_2$ ニトロ基	ニトロ化合物	ニトロベンゼン $C_6H_5-NO_2$
$-NH_2$ アミノ基	アミン	アニリン $C_6H_5-NH_2$
$-SO_3H$ スルホ基	スルホン酸	ベンゼンスルホン酸 $C_6H_5-SO_3H$
$(C)-O-(C)$ エーテル結合	エーテル	ジメチルエーテル CH_3-O-CH_3 , ジエチルエーテル $C_2H_5-O-C_2H_5$
 (C)-C(=O)-O-(C) エステル結合	エステル	 酢酸エチル
 アセチル基		

○有機化合物の表し方

分子式：原子の種類と数を表した式。

示性式：分子式の中から官能基を抜き出して明示した式。

構造式：分子中の個々の原子の結合の仕方を価標を使って表した式。

分子式	C_2H_6O
示性式	C_2H_5OH
構造式	$ \begin{array}{c} H & H \\ & \\ H-C & -C-O-H \\ & \\ H & H \end{array} $
簡略構造式	CH_3CH_2OH

■有機化合物の構造決定■

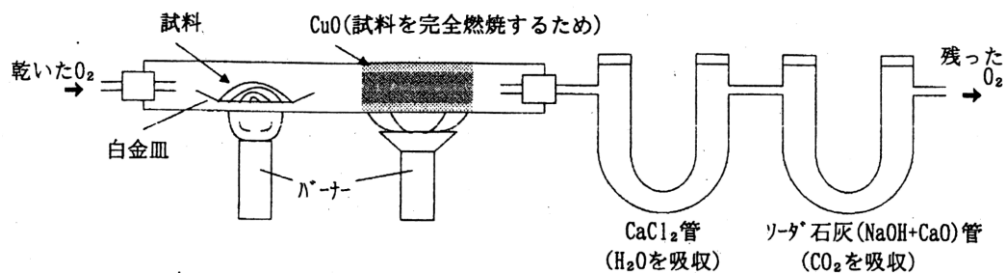
○有機化合物の分離・精製

抽出：有機化合物は一般に水に溶けにくいので、水溶性の無機化合物とは混じり合わない。

そこで、これらの混合物を分液漏斗に入れ、エーテルやベンゼンなどの有機溶媒を加えてよく振ったのち静置すると、液は2層に分かれる。上層だけをとり出し溶媒を除くと、目的の有機化合物が得られる。このように、特定の溶媒を加えて、固体や液体の混合物から目的の成分だけを溶解させて分離する方法。溶媒には、沸点の低いエーテルなどがよく用いられる。

○元素分析～C, H～

質量を正確に測った試料を図の燃焼管に入れ、乾燥した酸素または空気を一定速度で通しながら、酸化銅(II)によって試料を完全に燃焼させる。燃焼で発生した気体は、まず、塩化カルシウム管を通して H_2O を吸収させ、次いで、ソーダ石灰管を通して CO_2 を吸収させる。それぞれの吸収管の増加分から、生成した H_2O 、 CO_2 の質量を求め、炭素と水素の質量を計算する。



○組成式の決定

(i) 化合物を燃焼させる場合

C, H, O からなる有機化合物 m [g] を上記の方法で分析する。

$$\text{C の質量} : m_{\text{C}} = m_{\text{CO}_2} \times \frac{12}{44} \qquad \text{H の質量} : m_{\text{H}} = m_{\text{H}_2\text{O}} \times \frac{2}{18}$$

$$\text{O の質量} : m_{\text{O}} = m - m_{\text{C}} - m_{\text{H}}$$

$$\text{C} : \text{H} : \text{O} = \frac{m_{\text{C}}}{12} : \frac{m_{\text{H}}}{1} : \frac{m_{\text{O}}}{16} = a : b : c$$

($a : b : c$ は一般に 10 以下の最も簡単な整数比になる。)

よって、この化合物の組成式は $\text{C}_a\text{H}_b\text{O}_c$

(ii) 化合物中の成分元素の質量百分率がすでにわかっている場合

C 原子が $p\%$, H 原子が $q\%$, O 原子が $r\%$ のとき、質量の割合を原子量で割ると、原子量の比になる。 a, b, c は C, H, O の原子量の比である。

$$\text{C} : \text{H} : \text{O} = \frac{p}{12} : \frac{q}{1} : \frac{r}{16} = a : b : c$$

($a : b : c$ は一般に 10 以下の最も簡単な整数比になる。)

よって、この化合物の組成式は $\text{C}_a\text{H}_b\text{O}_c$

○分子式の決定

気体の状態方程式や、希薄溶液の性質、中和滴定、化学反応の関係式などにより分子量 M を求める。

組成式を整数倍すると分子式が求まるので、(組成式の式量) $\times n =$ 分子量 M より n を求める。この化合物の分子式は $\text{C}_{na}\text{H}_{nb}\text{O}_{nc}$ と書ける。

○示性式の決定

化合物の化学的性質より、化合物に存在する官能基が推定できる。代表例を示す。

(a) 酸性を示す。⇒カルボキシル基やスルホ基がある。

フェノール類のヒドロキシ基は最も弱い酸性を示す。

(b) 金属ナトリウムと反応して水素を発生する。⇒ヒドロキシ基または

カルボキシル基がある。

(c) 臭素水の色を脱色する。(Br₂ が付加する。) ⇒炭素原子間に不飽和結合がある。

(d) 還元性がある。(銀鏡反応, フェーリング反応をする。) ⇒アルデヒド基がある。

(e) ヨードホルム反応を行う。(ヨードホルムの黄色沈殿が生じる。)

⇒アセチル基, または酸化するとアセチル基になる官能基がある。

○構造式の決定

有機化合物は炭素原子が共有結合して骨格をつくり、その炭素原子に官能基や水素原子が結合した構造になっている。炭素原子には不対電子が 4 個あるため、最大で 4 つの原子と共有結合することができる。(炭素原子どうしが二重結合, 三重結合をすると、共有結合できる原子数は少なくなる。)

○不飽和度

- 二重結合が含まれる場合、二重結合 1 か所につき水素原子は 2 個少なくなる。
- 三重結合が含まれる場合、三重結合 1 か所につき水素原子は 4 個少なくなる。
- 環状構造をもつ場合、環状構造 1 か所につき水素原子は 2 個少なくなる。

※ 有機化合物 $C_xH_yO_z$ の場合

$$\text{不飽和度 (二重結合の数 + 三重結合の数} \times 2 + \text{環状構造の数)} = \frac{2x + 2 - y}{2}$$

○異性体

分子式は同じであるが、構造や性質が異なる化合物を互いに異性体という。有機化合物には異性体が多い。異性体は次のように分類される。

(1) 構造異性体：分子式が同じでも構造式が異なる化合物。

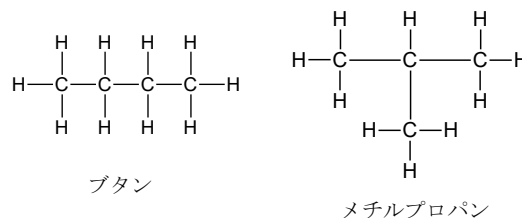
(i) 炭素骨格が異なる場合（炭素原子のつながる順序が異なる場合）

例えば、分子式が C_4H_{10} のとき、

ブタンとメチルプロパンの化合物がある。

また、アルケン(C_nH_{2n})とシクロアルカン(C_nH_{2n})

は常に構造異性体の関係である。



(ii) 官能基の位置が異なる場合

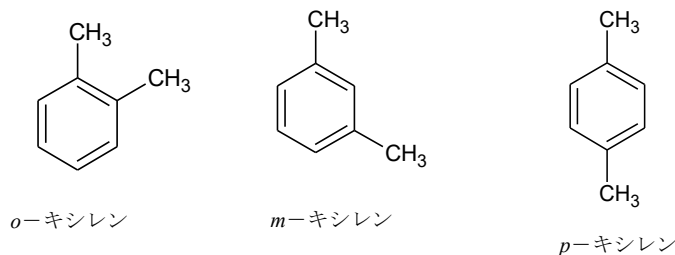
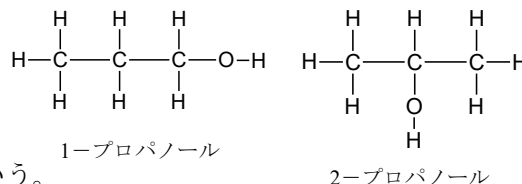
(a) 分子式が C_3H_8O のとき、1-プロパノール

と 2-プロパノールの化合物がある。

(b) ベンゼン環に 2 つの置換基がついたものは

3 種類の異性体があり、それぞれ

o-(オルト), *m*-(メタ), *p*-(パラ)異性体という。

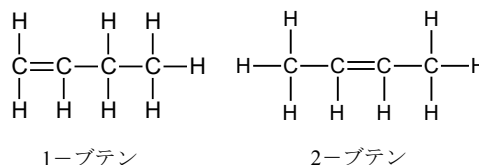


(c) 不飽和結合の位置が異なる。

分子式が C_4H_8 のとき、1-ブテンと

2-ブテンの化合物がある。2-ブテンに

はさらに幾何異性体もある。

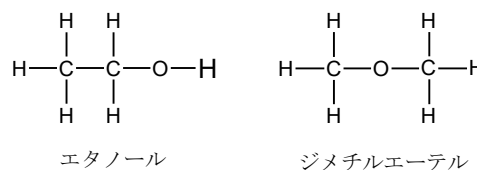


(iii) 官能基が異なる場合

アルコール($-OH$)とエーテル($-O-$)はいつも

異性体の関係になる。分子式が C_2H_6O のとき、

エタノールとジメチルエーテルの化合物がある。



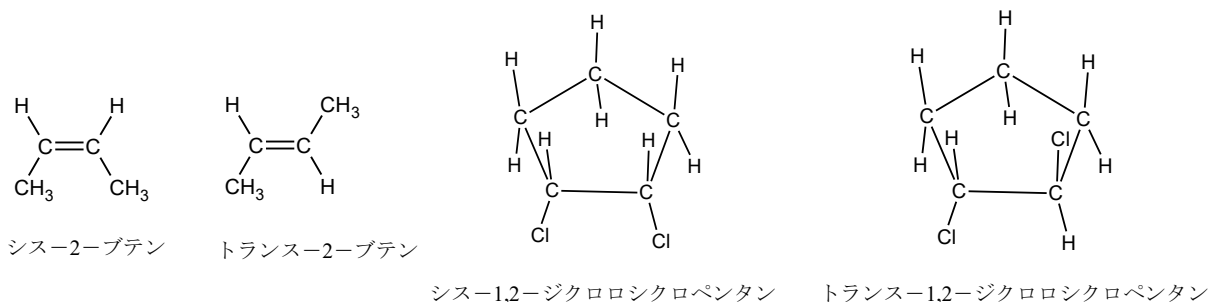
(2) 立体異性体：構造式は同じであるが、その立体構造が異なるため生じる化合物。

(i) 幾何異性体…二重結合や環状構造をもつ化合物で生じる。

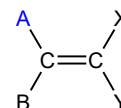
単結合はその結合軸の回りに回転できるが、二重結合のまわりの原子配置は平面的であり、二重結合は回転できない。また、化合物に環状構造が含まれるとき、環のつくる平面に対しては上下の空間が区別される。

シス形：置換基が二重結合や環に対して同じ側。

トランス形：置換基が二重結合や環に対して反対側。



※幾何異性体の存在条件…A と B が異なり、かつ X と Y が異なる原子（原子団）のとき、幾何異性体が存在する。



(ii) 光学異性体…互いに鏡像の関係にある（対掌体である）一对の立体異性体。

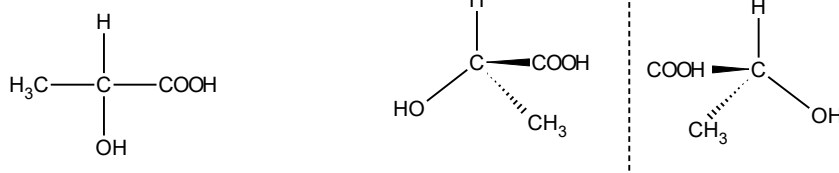
不斉炭素原子：化合物中の炭素原子が互いに異なる 4 つの原子（原子団）と結合しているとき、この炭素原子を不斉炭素原子という。

このとき、4 つの原子（原子団）は不斉炭素原子を中心に正四面体の頂点の方向に結合しており、互いに鏡像の関係にある（対掌体である）一对の立体異性体が存在する。

なお、不斉炭素原子は、構造式などでは C* で表されることがある。

一对の光学異性体を比較すると、融点や沸点、溶解度、結晶の密度などの物理的性質は等しいが、旋光性（偏光面を回転させる方向）が互いに反対である。

乳酸には右の光学異性体がある。



(3) 異性体の系統的な調べ方

(i) 不飽和度を出し、場合分けをする。

(ii) 最長の炭素鎖により場合分けをする。

最長の炭素鎖（主鎖）を長い順に考え、枝分かれしている炭素鎖（側鎖）の配置を調べる。環状化合物の場合は、環を構成する炭素原子数の大きい順に調べる。

(iii) 置換基の位置を示す番号をできるだけ小さくする。

母体とした炭化水素の炭素骨格の端から何番目の炭素原子にどのような原子団や不飽和結合が含まれているかに着目し、小さくなるように番号をつけ、それぞれ調べる。

(iv) 立体異性体を考える。

・二重結合や環状化合物の場合、幾何異性体がないかを調べる。

・不斉炭素原子が存在しないかどうかを調べ、存在する場合、光学異性体が存在する。

<例題>

炭素、水素、酸素からなる鎖式化合物 180mg を酸化銅(II)とともに乾燥した酸素中で完全燃焼させ、発生気体を吸収させたところ、塩化カルシウム管で 108mg、ソーダ石灰管で 265mg の質量増加があった。

(1) 酸化銅(II)はどのような役割をしているか。

(2) 塩化カルシウム管で吸収されるものは何か。

(3) ソーダ石灰管で吸収されるものは何か。

(4) 塩化カルシウム管とソーダ石灰管の順番を逆にはいけないのはなぜか。

(5) この化合物の組成式を求めよ。

(6) この化合物の分子量を 60 として、分子式を求めよ。

(7) この化合物がカルボキシル基をもつとき、考えられる構造式を記せ。

(8) この化合物がエステル結合をもつとき、考えられる構造式を記せ。

【解答】

(1) 試料の不完全燃焼によって生じた一酸化炭素を酸化して、二酸化炭素にするため。

(2) 水蒸気 (3) 二酸化炭素

(4) 順番を逆にすると、ソーダ石灰管で二酸化炭素と水蒸気の両方を吸収するため、二酸化炭素と水蒸気各質量が測定できなくなるから。

(5) $C=72\text{mg}$, $H=12\text{mg}$, $O=96\text{mg}$, $C:H:O=6:12:6=1:2:1$ より組成式 CH_2O

(6) $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ (7) CH_3COOH (8) $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CHO}$

【脂肪族炭化水素】

■飽和炭化水素■

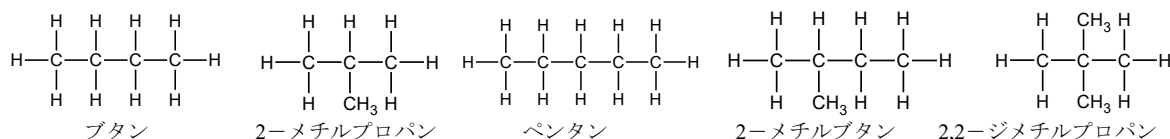
●アルカン C_nH_{2n+2} …鎖状の飽和炭化水素

同族体：メタン，エタン，プロパンのように，
共通の一般式で表される一群の化合物。

○アルカンの異性体

メタン，エタン，プロパンには異性体が存在しない。しかし，ブタンには2種類，ペンタンには3種類，ヘキサンには5種類の構造異性体が存在する。炭素数が増加するに従って異性体数も増加する。

メタン	CH_4	気体	モノ
エタン	C_2H_6		ジ
プロパン	C_3H_8		トリ
ブタン	C_4H_{10}		テトラ
ペンタン	C_5H_{12}	液体	ペンタ
ヘキサン	C_6H_{14}		ヘキサ
ヘプタン	C_7H_{16}		ヘプタ
オクタン	C_8H_{18}		オクタ
ノナン	C_9H_{20}		ノナ
デカン	$C_{10}H_{22}$		デカ



○アルカンの命名法

主鎖に相当する炭化水素の名称の前に，結合する側鎖の置換基の名称をつけて表す。置換基の位置は，主鎖の端からつけた位置番号で示し，その番号はなるべく小さな数になるように右端または左端から番号をつける。同じ基がいくつかあるときは，基の名称の前に，ジ，トリ，テトラ，…などの数詞をつけておく。また，位置番号と基または主鎖の名称との間は一でつないでおく。

○アルカンの性質

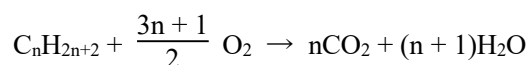
アルカンは酸・塩基などと反応しにくく，無極性分子なので水にも溶けない。燃焼熱が大きいので燃料として利用される。

アルカンの沸点は炭素数が増加するにつれて高くなる。

また，枝分かれするほど低くなる。

燃焼

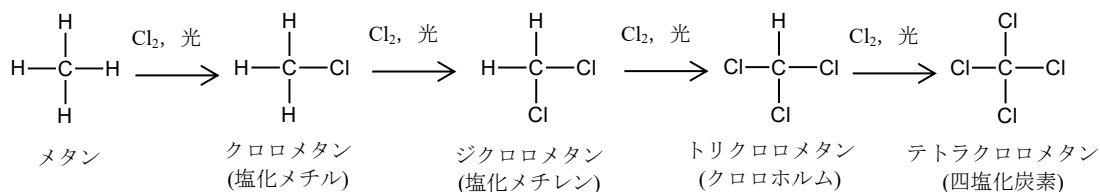
アルカンは燃焼によって多量の熱を発生するため，用途に応じて燃料として用いられている。家庭の熱源としてはメタンやプロパン，自動車用の燃料としては炭素原子の数が8～10のアルカンの混合物であるガソリンが用いられている。また，ディーゼルエンジン用には軽油，船舶や火力発電用の燃料としては重油が用いられている。



置換反応

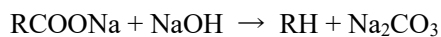
アルカンに光（紫外線）を照射しながら塩素などのハロゲンを反応させると、アルカンの H 原子と Cl 原子が置き換わる反応が進行する。このように分子中の原子がほかの原子（原子団）に置き換わる反応を置換反応という。生じた化合物を置換体という。

反応例： $\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{HCl}$

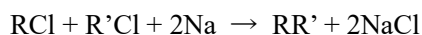


○アルカンの製法

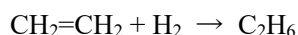
①カルボン酸のナトリウム塩を水酸化ナトリウムと混合して加熱する反応



②アルカンの塩素化物を金属ナトリウムとともに反応させる。

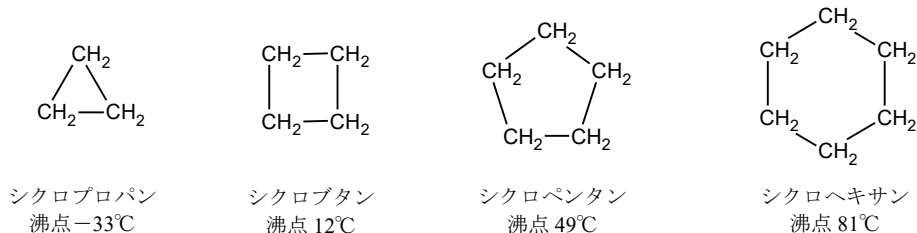


③アルケンやアルキンに水素を付加する反応



●シクロアルカン C_nH_{2n} …炭素原子が単結合だけで環状に結合した炭化水素

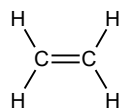
シクロアルカンの中では、シクロペンタン C_5H_{10} やシクロヘキサン C_6H_{12} が安定で、アルカンとともに石油の主成分として産出する。また、シクロアルカンの化学的性質は、炭素原子数の等しいアルカンの性質によく似ている。



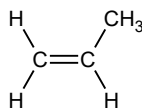
■不飽和炭化水素■

●アルケン C_nH_{2n} …鎖状で二重結合を1つもつ炭化水素

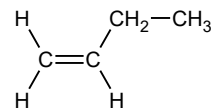
エチレン (エテン)



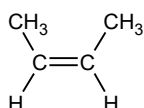
プロピレン (プロペン)



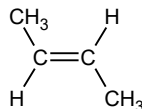
1-ブテン



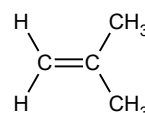
シス-2-ブテン



トランス-2-ブテン



2-メチルプロペン



一般に、アルケンでは二重結合をした炭素原子と、これに直接結合した4個の原子は、常に同一平面上にあり、結合角は約 120° である。特にエチレンは6個の原子すべてが同一平面上にある。

○アルケンの命名法

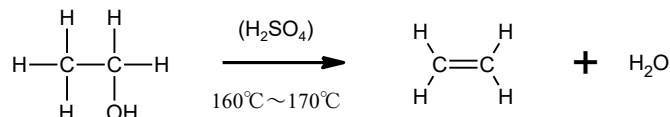
- ①二重結合を含んだ最長の炭素鎖を主鎖とし、相当するアルカン名の語尾アンをエンに変える。二重結合が2つ以上存在するときは、語尾をジエン、トリエンなどとする。
- ②二重結合と別の置換基の両方を含む化合物では、二重結合を形成する炭素原子により小さい数を与えるようにする。また、二重結合の位置は、その二重結合を構成する炭素原子の番号のうち小さい方の数で示し、化合物名の前にハイフン(-)をつけて表す。

○シス・トランスの融点、沸点

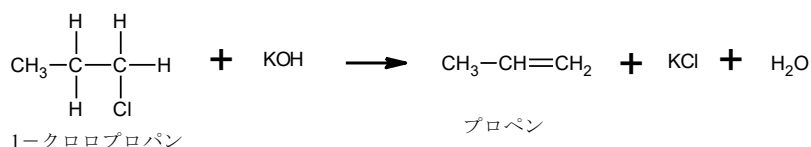
一般に、極性のあるシス形は、無極性のトランス形よりも少しだけ沸点が高い。これは、極性分子ではファンデルワールス力に加えて、極性引力が余分に働くためである。一方、トランス形は分子の対称性が高く、より結晶格子に組みこまれやすいので、シス形よりも融点が高くなる。

○アルケンの製法

- ①アルコールに濃硫酸を加えて熱すると、分子内で脱水反応がおこりアルケンが生成。たとえば、エタノール C_2H_5OH に濃硫酸を加え、約 170°C で反応させるとエチレンが得られる。この反応は逆にも進み、エチレンに水を付加させるとエタノールが得られる。



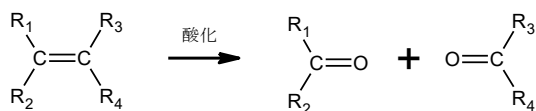
- ②ハロゲン化アルキルを強塩基と反応させると、脱ハロゲン化水素がおこり、アルケンを生成する。



このように、ある化合物から水やハロゲン化水素のような簡単な分子がとれ、不飽和結合を生成する反応を脱離反応という。

○アルケンの酸化反応

オゾンや過マンガン酸カリウムによって酸化されると、C=Cの部分が開裂してアルデヒドやケトンを生じる。(オゾン分解)

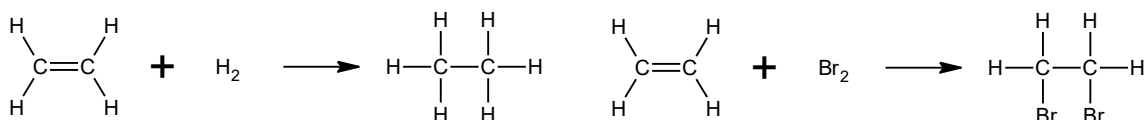


R₁～R₄は水素Hまたはアルキル基
(メチル基 CH₃-, エチル基 C₂H₅-
など)である。

ただし、硫酸酸性の過マンガン酸カリウムであれば、アルデヒドはさらにカルボン酸まで酸化される。

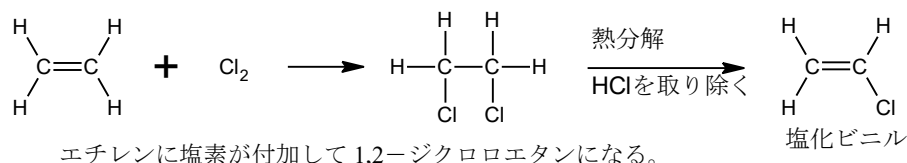
○アルケンの付加反応

不飽和結合の部分に水素やハロゲンが結合すると、不飽和結合が単結合になる。このような反応を付加反応といい、アルケンは付加反応を行う。



エチレンに水素が付加してエタンになる。

エチレンに臭素が付加して1,2-ジブロモエタンになる。

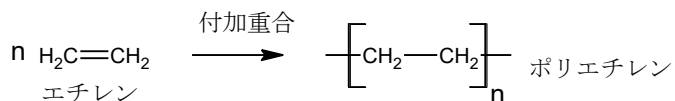


エチレンに塩素が付加して1,2-ジクロロエタンになる。

塩化ビニル

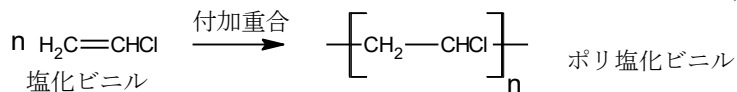
○付加重合

分子量の小さい物質(単量体(モノマー))が多数、規則的に結合して分子量の大きい物質(重合体(ポリマー))をつくる反応を重合という。付加反応により重合することを付加重合という。



エチレン

(nは大きな数値で重合度という。)



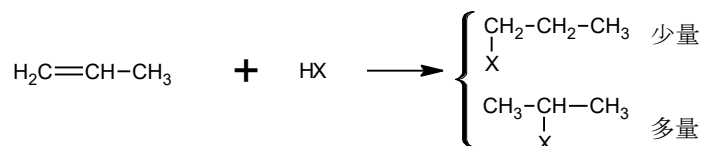
塩化ビニル

高分子化合物：分子量の大きな化合物(分子量1万以上)

重合体(ポリマー)：単量体の重合によってできた高分子化合物。有機高分子化合物は、ほとんど単量体の重合によってできているので、高分子化合物と重合体は同じ意味になる。

マルコフニコフ則

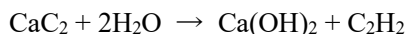
非対称なアルケンに分子HXが付加するときは、H原子が多数結合しているほうのC原子にH原子が結合し、他方のC原子に原子(原子団)Xが結合した異性体が主に生じる。



●アルキン C_nH_{2n-2} …鎖状で三重結合を1つもつ炭化水素

○アセチレンの製法と性質

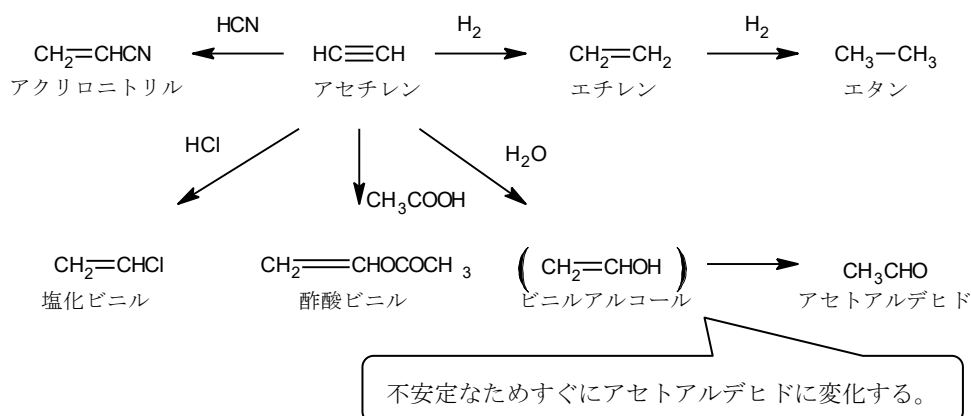
アセチレンは工業的には石油を分解すると得られる。実験室ではカーバイド CaC_2 に水を作用させると得られる。



アセチレン分子の構造は4つの原子が一直線に並んだ形をしている。

○アセチレンの反応

アセチレンには三重結合があるため、臭素水と反応させると臭素を付加して、赤褐色の色が消えるなど多くの付加反応をする。



○アセチレンの重合反応

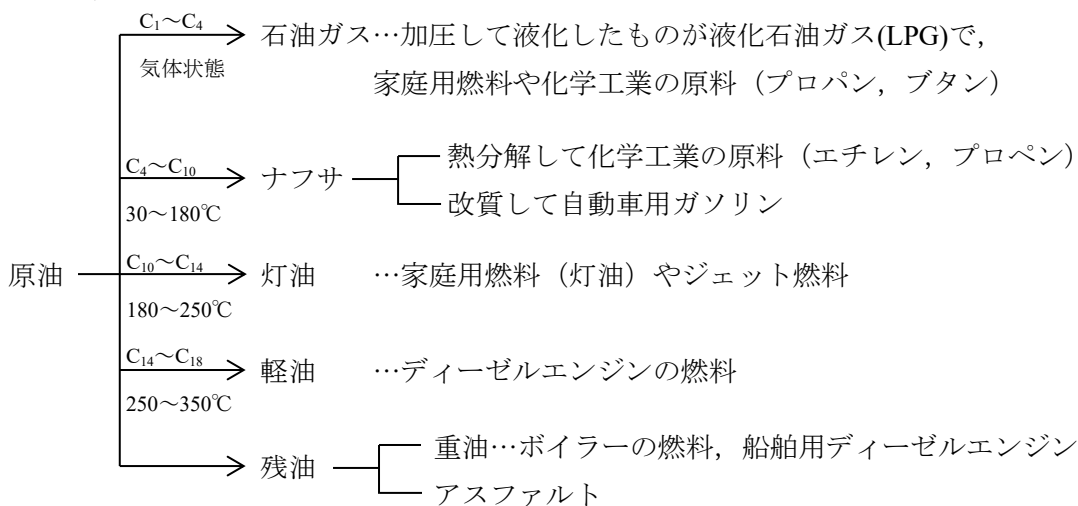
アセチレンを赤熱（約 $500^\circ C$ ）した鉄管または石英管を通すと、3分子が重合して、ベンゼン C_6H_6 が生成するが、収率はよくない。

○アセチレンの検出

アンモニア性硝酸銀水溶液 ($[Ag(NH_3)_2]^+$) にアセチレンを吹き込むと、銀アセチリド Ag_2C_2 の白色沈殿を生じる。銀アセチリドは爆発性があり、危険である。

○石油・天然ガス・石炭

石油は種々の炭化水素の混合物である。我々は原油を分留して、沸点が異なる成分に分離し、利用している。



■アルコールとエーテル■

●アルコール R-OH

炭化水素の水素原子をヒドロキシ基(-OH)で置き換えた化合物を総称してアルコールという。

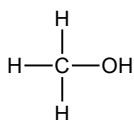
1 価アルコール：分子中にヒドロキシ基(-OH)が 1 個ある化合物

2 価アルコール：分子中にヒドロキシ基(-OH)が 2 個ある化合物

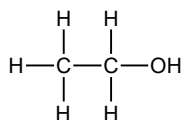
・
・
・

多価アルコール：2 価以上のアルコールをという。

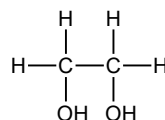
次にいくつかのアルコールを示す。



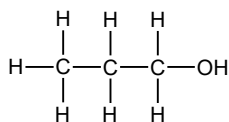
メタノール



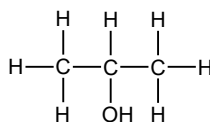
エタノール



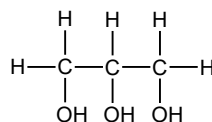
エチレングリコール(1,2 エタンジオール)



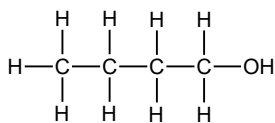
1-プロパノール



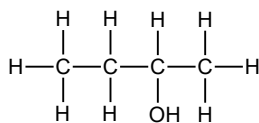
2-プロパノール



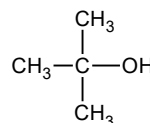
グリセリン(1,2,3-プロパントリオール)



1-ブタノール



2-ブタノール

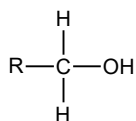


2-メチル-2-プロパノール

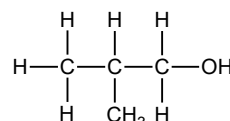
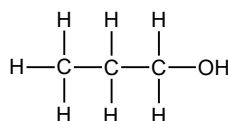
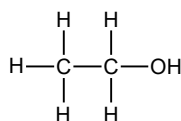
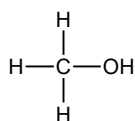
低級アルコール：炭素数が少ない（分子量が小さい）アルコール

高級アルコール：炭素数の多い（分子量が大きい）アルコール

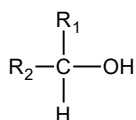
第一級アルコール：ヒドロキシ基(-OH)が結合している炭素原子に 0 または 1 個の炭素原子が結合している。



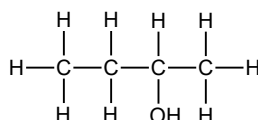
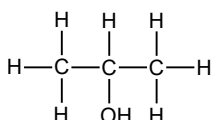
一般式



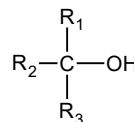
第二級アルコール：ヒドロキシ基(-OH)が結合している炭素原子に 2 個の炭素原子が結合している。



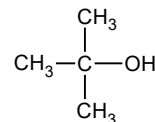
一般式



第三級アルコール：ヒドロキシ基(-OH)が結合している炭素原子に 3 個の炭素原子が結合している。



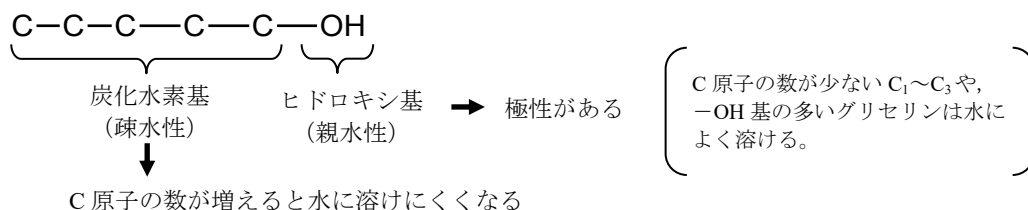
一般式



○アルコールの性質と反応

アルコールのヒドロキシ基は**電離しない**ので、アルコールは**中性**である。

アルコールは分子間に水素結合ができるので、融点や沸点が高くなる。

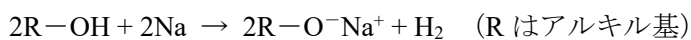


異性体の沸点：第一級の直鎖 > 第一級の分枝 > 第二級 > 第三級

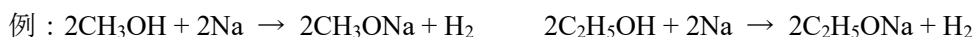
○アルコールの反応

<アルカリ金属との反応>

アルコールは単体のナトリウム（金属ナトリウム）と反応して水素 H₂ を発生する。



ナトリウムアルコシド



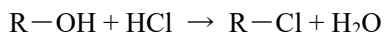
ナトリウムメトキシド

ナトリウムエトキシド

反応性：第一級 > 第二級 > 第三級

<ハロゲン化水素との置換反応>

アルコールにハロゲン化水素を反応させると、アルコールの-OH がハロゲン-X で置換され、ハロゲン化アルキルを生成する。



反応性：第三級 > 第二級 > 第一級

<脱水反応>

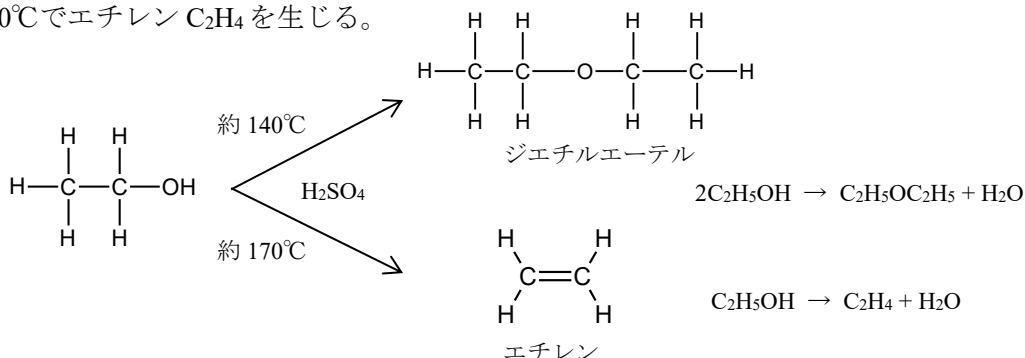
脱離反応：有機化合物から水などの小さい分子が取れて二重結合が生じる反応

脱水反応：脱離反応の中で、特に水分子が取れる反応

アルコールに濃硫酸を加え熱すると、脱水反応が起こり、低温ではエーテル、高温ではアルケンが生じる。

エタノールと濃硫酸を反応させると、約 140℃ でジエチルエーテル C₂H₅OC₂H₅ ,

約 170℃ でエチレン C₂H₄ を生じる。

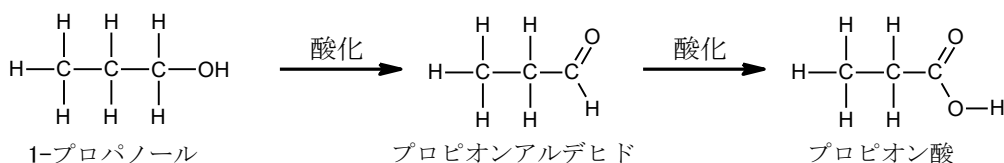
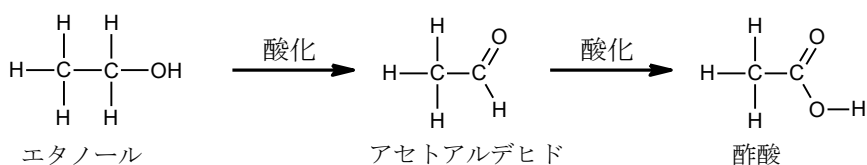
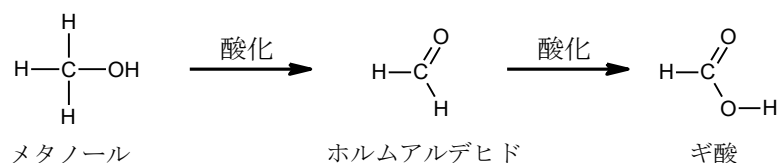
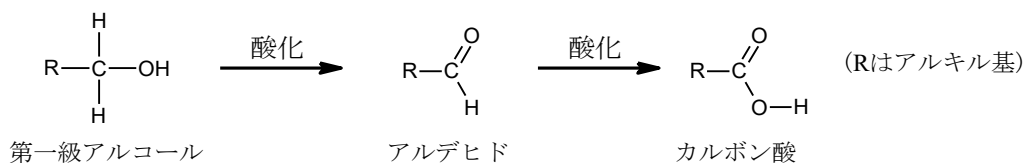


反応性：第三級 > 第二級 > 第一級

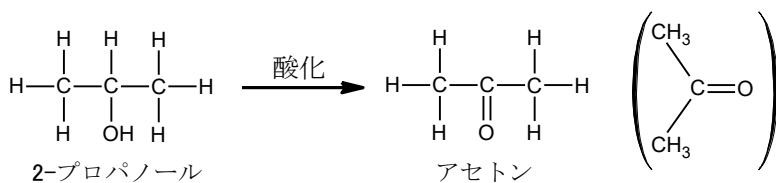
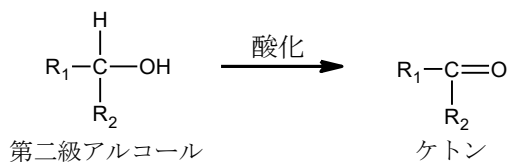
縮合反応：エタノールからジエチルエーテルができるのと同じように、反応する2分子から水のような簡単な分子が取れて、それらの2分子が結合する反応。

<酸化反応>

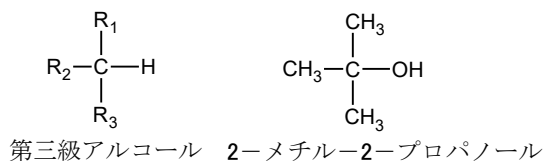
①第一級アルコールは酸化されると、アルデヒドになり、さらに酸化されるとカルボン酸になる。



②第二級アルコールは酸化されるとケトンになる。ケトンはさらに酸化されない。



③第三級アルコールは酸化されない。

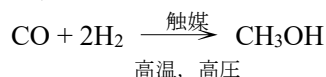


<エステル化>

酸（一般にカルボン酸）とアルコールから水分子が取れて生成する化合物をエステルという。エステル中に含まれる $-\text{COO}-$ をエステル結合という。

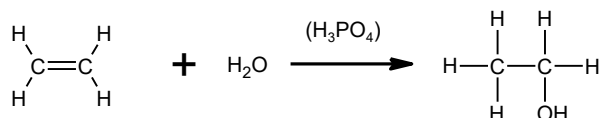
○メタノール CH_3OH

メタノールは触媒を用いて、一酸化炭素と水素から合成される。メタノールは有毒な液体で、各種有機化合物の合成、溶媒、燃料などに用いられる。



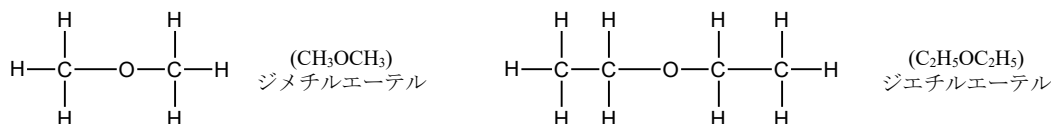
○エタノール $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

エタノールはデンプン、ブドウ糖などのアルコール発酵によってつくられたり、触媒を用いて、エチレンに水を付加させて工業的につくられる。



●エーテル $\text{R}_1-\text{O}-\text{R}_2$

2 個の炭化水素基 R_1 , R_2 が、酸素原子と結合した構造を持つ化合物を総称してエーテルという。



エーテル分子中の $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 結合をエーテル結合という。

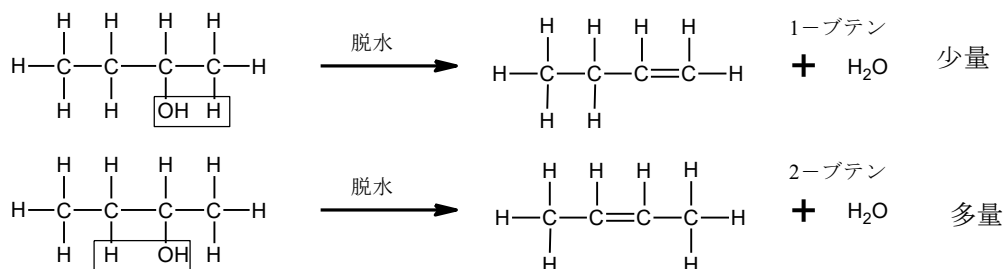
ジエチルエーテルは代表的なエーテルで、単にエーテルともいう。

揮発性の液体（沸点 34°C ）で引火性があり、おもに有機溶媒として利用される。

炭素数が同じときは、アルコールとエーテルは互いに構造異性体になる。

○ザイチェフ則

一般に、アルコールの分子内脱水反応では、ヒドロキシ基が結合している C 原子に隣りあう C 原子のうち、結合している H 原子の数が少ないほうから H 原子がとれた構造のアルケンが主生成物となる。

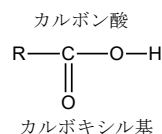
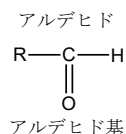
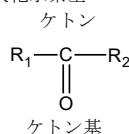


■アルデヒドとケトン■

●カルボニル化合物

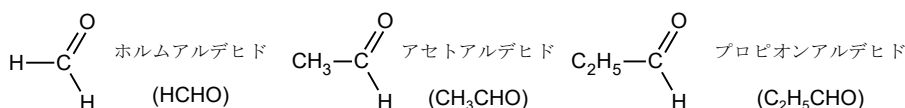
炭素原子と酸素原子が二重結合した官能基 ($>C=O$) をカルボニル基という。
カルボニル基の両方に炭化水素基が結合した場合はケトン基, 炭化水素基と水素結合した場合はアルデヒド基という。

R: 炭化水素基

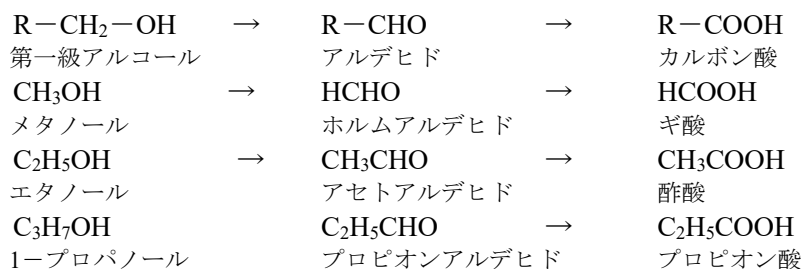


○アルデヒド

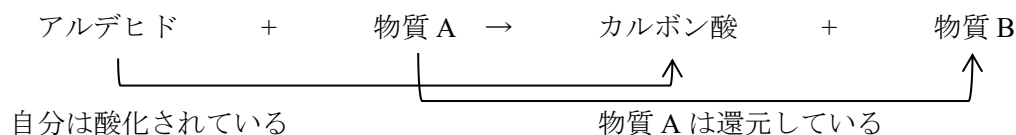
アルデヒド基をもつ化合物を総称してアルデヒドという。



第一級アルコールを酸化するとアルデヒドが得られる。アルデヒドを酸化するとカルボン酸になる。



アルデヒドは酸化されてカルボン酸になる。このとき, 相手の物質は還元されている。



↓
物質 A を還元している

↓
アルデヒドは還元剤になる (アルデヒドは還元性がある)

このことより, アルデヒドは銀鏡反応やフェーリング液の還元を行う。

○ホルムアルデヒド HCHO

ホルムアルデヒドは刺激臭のある気体で水に溶けやすく, 水溶液はホルマリンという。ホルマリンは消毒剤, 防腐剤, 合成樹脂の原料として利用されている。メタノールを酸化するとホルムアルデヒドになり, ホルムアルデヒドを酸化するとギ酸 HCOOH になる。

○アセトアルデヒド CH_3CHO

アセトアルデヒドは刺激臭のある液体で、ヨードホルム反応を示す。

製法：①エチレンと酸素から作る。 $2\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CH}_3\text{CHO}$ （工業的製法）

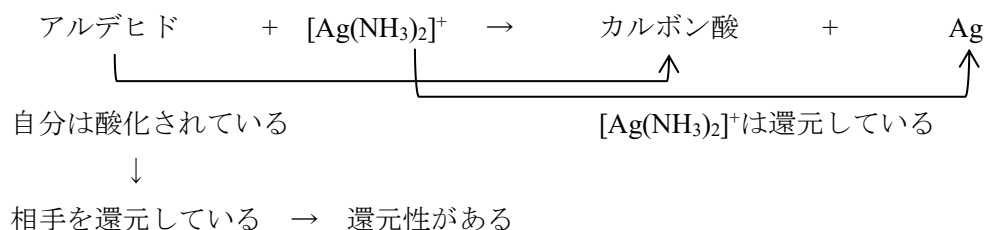
②エタノールを酸化する。 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$

③アセチレンに水を付加する。 $\text{CH}\equiv\text{CH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{CH}_2=\text{CHOH}) \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO}$

○銀鏡反応

硝酸銀溶液に多量のアンモニア水を加えると、ジアンミン銀イオンを含む溶液（アンモニア性硝酸銀溶液）になる。この溶液にアルデヒドを加えると、銀が還元され析出する。

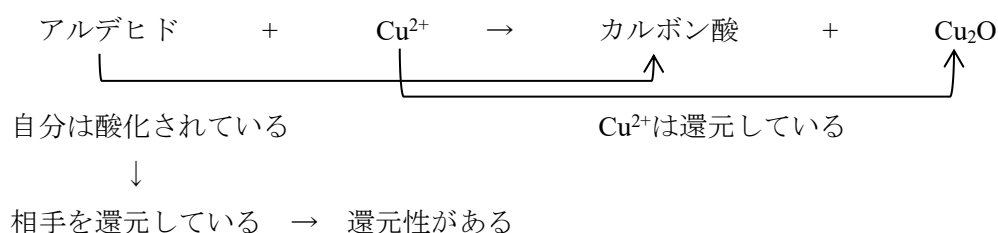
アルデヒドは酸化されてカルボン酸になる。このとき、相手の物質は還元されている。



ジアンミン銀イオンを含む溶液に、ある物質を加えて銀が析出するならば、ある物質は還元性があるといえる。その物質に還元性があるかどうかを調べるのが銀鏡反応である。

○フェーリング液の還元

フェーリング液（ Cu^{2+} を含む）にアルデヒドを加えると、銅が還元され酸化銅(Ⅰ) Cu_2O の赤色沈殿が生じる。

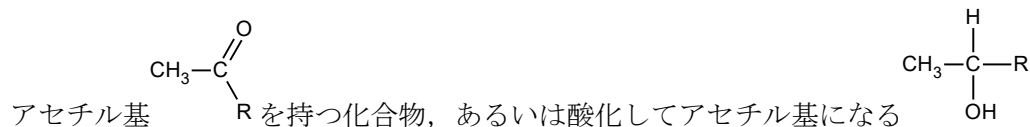


フェーリング液にある物質を加えて、酸化銅(Ⅰ) Cu_2O の赤色沈殿が生じるならば、その物質は還元性があるといえる。物質に還元性があるかどうかを調べるのがフェーリング液である。

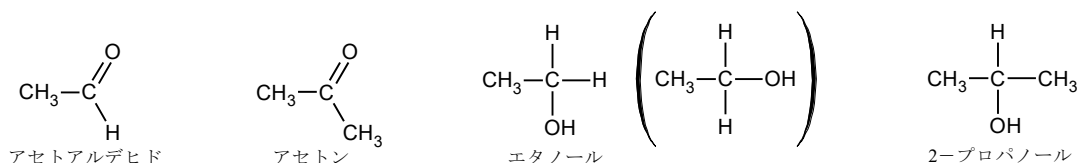
○シッフ試薬との反応

シッフ試薬に少量のアルデヒドを加えると、赤色に呈色する。この反応は、アルデヒドでは鋭敏であるが、ケトンでは反応しないので、両者を区別するのに利用される。

○ヨードホルム反応



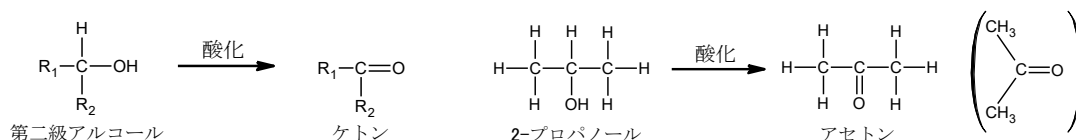
を持つ化合物に，水酸化ナトリウム NaOH 水溶液とヨウ素 I_2 を加えて温めると，ヨードホルム CHI_3 の黄色沈殿を生じる。ヨードホルム反応が起こるかどうかによって，その化合物の構造が推測できる。次の化合物はヨードホルム反応を行う。



※酢酸 CH_3COOH はヨードホルム反応を行わない。

○ケトン

カルボニル基に 2 個の炭化水素が結合した化合物を総称してケトンという。ケトンは第二級アルコールを酸化すると得られる。



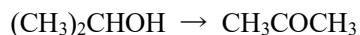
ケトンは自分が酸化されにくいので相手を還元することはない（還元性がなく），銀鏡反応やフェーリング液の還元をしない。

○アセトン CH_3COCH_3

製法：①酢酸カルシウムを乾留（空気を断ち，加熱して分解）する。



②2-プロパノールを酸化する。



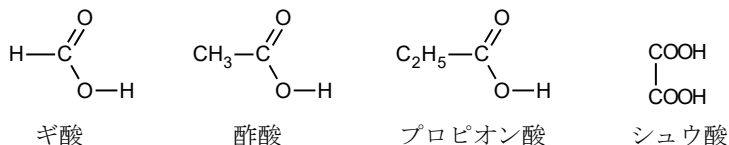
③クメン法でフェノールをつくるとき，アセトンも同時に得られる。

性質：有機化合物をよく溶かすので，有機溶媒として重要である。アセチル基 $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\text{C}}-$ をもつので，ヨードホルム反応を示す。炭素原子数が同じときは，ケトンとアルデヒドは互いに構造異性体になる。

■脂肪族カルボン酸と酸無水物■

●カルボン酸

分子中にカルボキシル基($-\text{COOH}$)を持つ化合物を総称してカルボン酸という。
カルボン酸は、分子中のカルボキシル基の数により 1 価カルボン酸, 2 価カルボン酸などという。

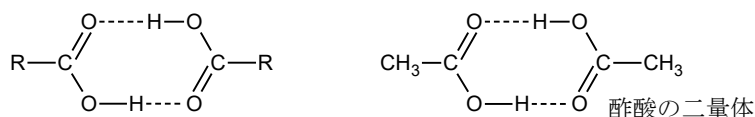


1 価の鎖状カルボン酸 (C 原子が鎖状に結合している) は、特に脂肪酸という。
飽和脂肪酸 (1 価の鎖状飽和カルボン酸) は $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$ で表される。炭素数の多い (分子量の大きい) 脂肪酸を高級脂肪酸, 炭素数の少ない脂肪酸を低級脂肪酸という。

○カルボン酸の性質

カルボン酸は、一般に第一級アルコールまたはアルデヒドを酸化すると得られる。炭素原子数の少ないカルボン酸は水によく溶けるが、炭素原子数が多くなると水に溶けにくくなる。

カルボン酸は溶液中で、2 分子が水素結合をした二量体として存在する。よってカルボン酸の見かけの分子量が 2 倍となり、融点や沸点は高くなる。



○ギ酸 HCOOH

製法：ホルムアルデヒドを酸化する。 $\text{HCHO} \rightarrow \text{HCOOH}$

性質①ギ酸にはカルボキシル基のほかにアルデヒド基もあるので還元性を示す。

②ギ酸には濃硫酸を加えて加熱すると、一酸化炭素が得られる。



○酢酸 CH_3COOH

製法：①エタノールやアセトアルデヒドを酸化する。

②糖類の発酵によって作る。

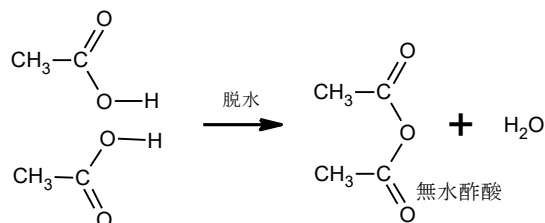
③エチレンを酸化してアセトアルデヒドとし、さらに酸化して酢酸にする。



性質：①氷酢酸 CH_3COOH ：純度の高い酢酸

(冬期には凝固するため。)

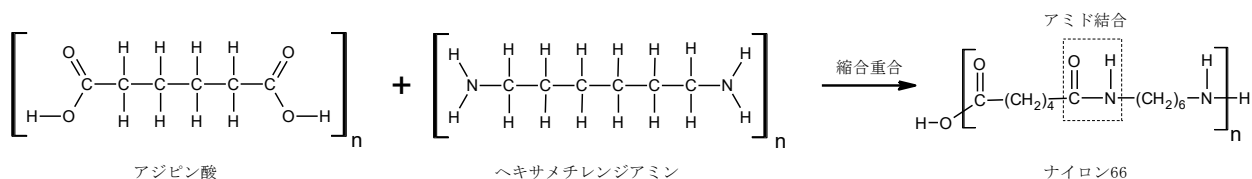
②酢酸を脱水すると、2 分子から水が
取れて、無水酢酸(CH_3CO)₂O になる。



●ジカルボン酸

○アジピン酸 $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$

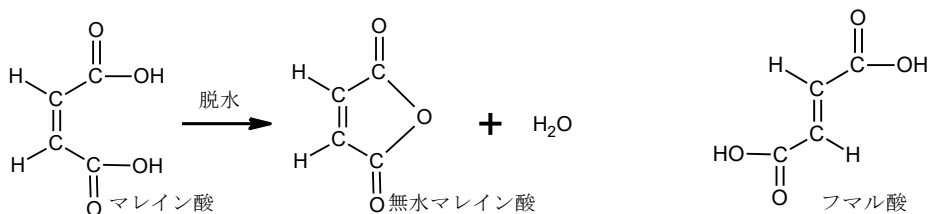
アジピン酸とヘキサメチレンジアミン $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$ が縮合重合してナイロン 66 が得られる。



縮合：2つの官能基から水のような簡単な分子がとれて結合すること。

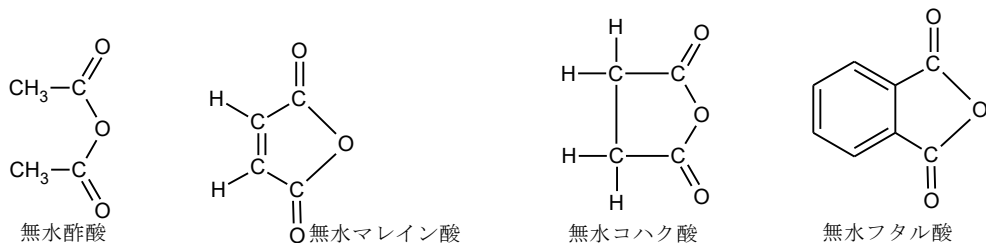
○マレイン酸とフマル酸

マレイン酸とフマル酸は、どちらも2個のカルボン酸であり、幾何異性体（シス・トランス異性体）の関係になる。シス形のマレイン酸は分子内から水分子が取れて無水マレイン酸になる。無水酢酸や無水マレイン酸のように、カルボン酸2分子から水1分子が取れてできた化合物を酸無水物という。



○酸無水物

カルボン酸のカルボキシル基2個から水1分子が取れて結合し、生成する物質。

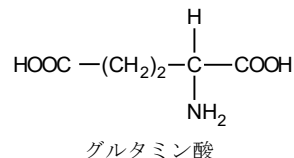
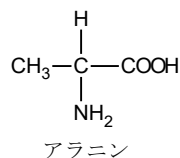
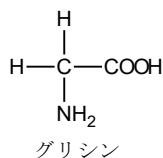
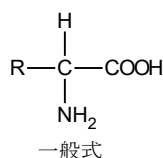


○ヒドロキシ酸

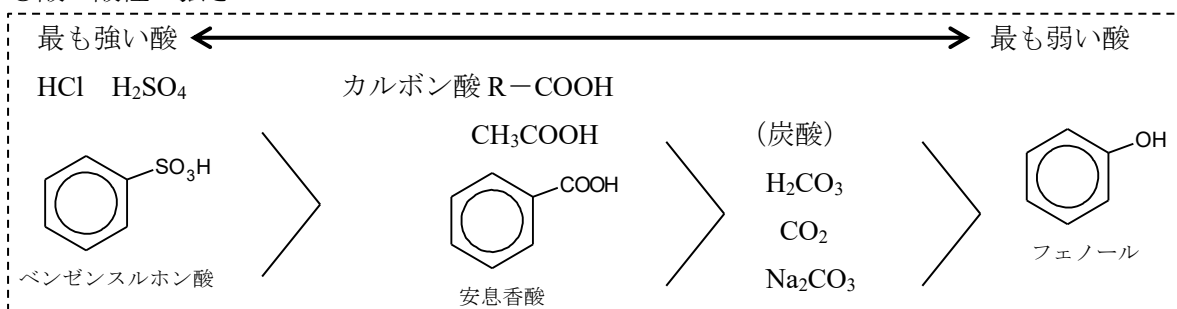
ヒドロキシ基（ $-\text{OH}$ ）をもつカルボン酸。 例：乳酸 $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{COOH}$

○アミノ酸

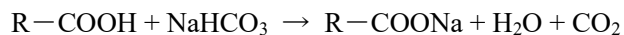
分子中にアミノ基（ $-\text{NH}_2$ ）とカルボキシル基をもつ化合物。アミノ基とカルボキシル基が同じ炭素原子に結合しているものをという。タンパク質を加水分解すると α -アミノ酸が得られる。逆にいうと、多数のアミノ酸が結合してタンパク質になる。 α -アミノ酸は約 20 種が知られている。グリシン以外の α -アミノ酸には光学異性体が存在する。代表的な α -アミノ酸を次に示す。



○酸の酸性の強さ



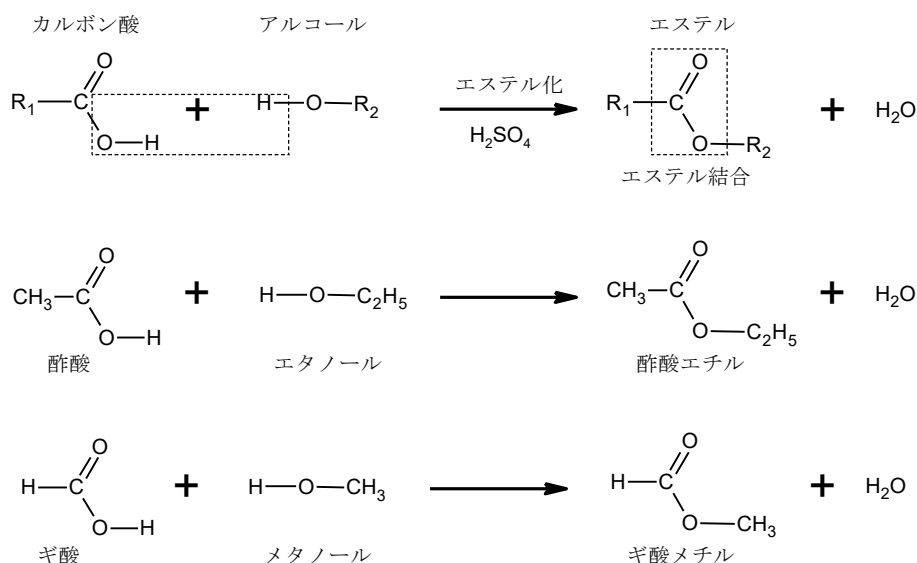
このことより、次の反応が予測できる。



●エステル

○エステル化と加水分解

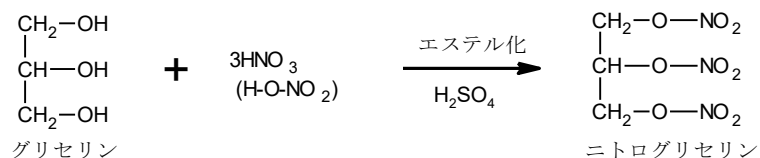
酸（一般にカルボン酸）とアルコールから水分子が取れて生成する化合物をエステルという。エステル中に含まれる $-\text{COO}-$ をエステル結合という。



酢酸エチル、ギ酸メチルなど分子量の小さいエステルは、揮発性があり、果実のような芳香をもつ。分子量の小さいエステルは液体であり、水に少し溶けるが、分子量が大きくなると固体になり水に溶けなくなる。

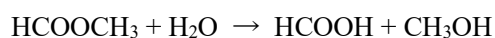
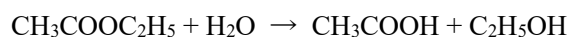
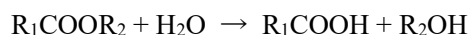
○広義のエステル

エステルは酸とアルコールからできた化合物なので、酸はカルボン酸以外でもよい。硝酸とグリセリン（3 価のアルコール）からニトログリセリンが得られ、ダイナマイトの原料として利用されている。



○エステルの加水分解

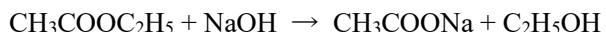
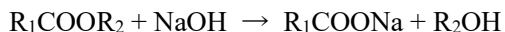
エステルに水を加えて加熱すると、エステル化と逆向きの反応が進み、カルボン酸とアルコールになる。これをエステルの加水分解という。触媒として酸（希塩酸，希硫酸）を用いると，加水分解は促進される。



○けん化

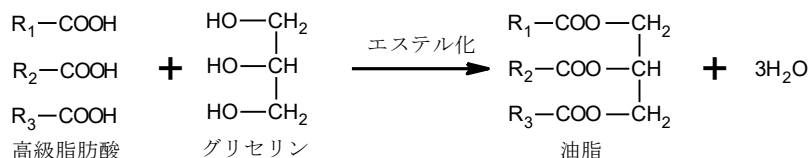
エステルに塩基を加えて加熱すると、カルボン酸の塩とアルコールが得られる。

エステルに塩基を加えて加水分解することをけん化という。

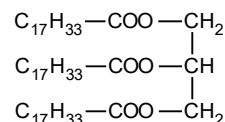


●油脂

高級脂肪酸（分子量の大きい 1 価の鎖状カルボン酸）とグリセリン（3 価のアルコール）のエステルを油脂という。油脂は動植物中に含まれる油である。



R_1-COOH , R_2-COOH , R_3-COOH がともにオレイン酸 $C_{17}H_{33}COOH$ の場合、油脂は右のようになる。このとき、 $C_{17}H_{33}-$ の部分には、炭素原子間に二重結合が 1 個含まれ、油脂全体では 3 個の二重結合がある。



○油脂の性質

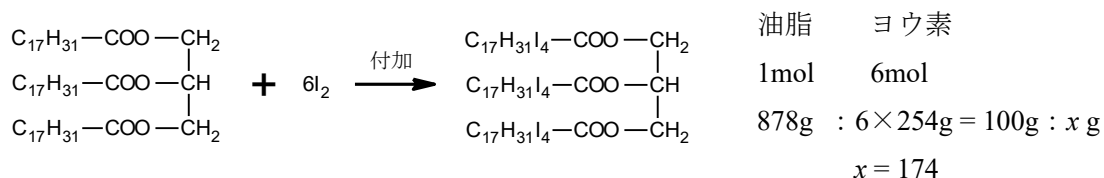
油脂中の R_1 , R_2 , R_3 の部分に二重結合があるとき、その油脂に水素を付加させると常温で固体になる。これを**硬化油**といい、マーガリンは植物油に水素を付加させてつくられた硬化油である。

二重結合を多く含む油脂を空気中に放置すると、二重結合の部分が酸化され、固化する。このように二重結合を多く含み、固まりやすい油脂を乾性油といい、印刷インキや塗料などに用いられる。

○ヨウ素価とけん化価

<ヨウ素価>

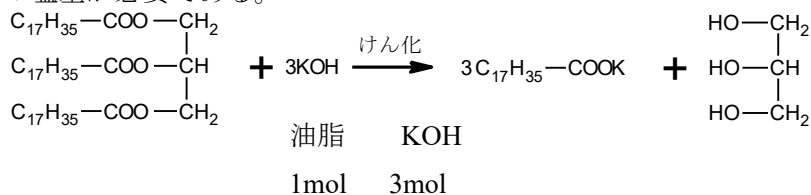
油脂 100g に付加することのできるヨウ素 I_2 のグラム数を、その油脂のヨウ素価という。リノール酸 $C_{17}H_{31}-COOH$ とグリセリンからできている油脂についてヨウ素価を求めてみよう。リノール酸には炭素原子間に二重結合が 2 個ある。よって、この油脂には合計で 6 個の二重結合がある。ヨウ素 I_2 は付加反応をする。



この油脂のヨウ素価は 174 になる。ヨウ素価は油脂中の二重結合の数を示す目安になる。ヨウ素価が大きいと二重結合の数が増える。

<けん化価>

油脂 1g をけん化するのに必要な水酸化カリウムのミリグラム数を、その油脂のけん化価という。ステアリン酸 $C_{17}H_{35}-COOH$ とグリセリンからできている油脂についてけん化価を求めてみよう。油脂にはエステル結合が 3 か所あるので、けん化には 3 個の塩基が必要である。

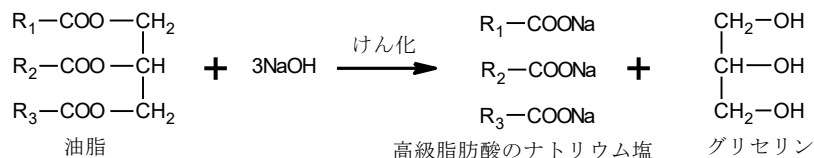


$$890g : 3 \times 56g = 1g : xg \quad x = 0.189g \Rightarrow 189mg$$

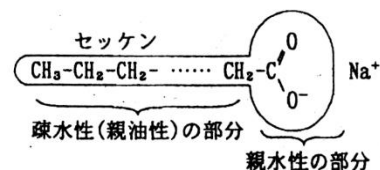
この油脂のけん化価は 189 になる。けん化価は油脂の分子量を示す目安になる。けん化価が大きいと油脂の分子量は小さくなる。

●セッケン

油脂を NaOH でけん化すると、高級脂肪酸のナトリウム塩とグリセリンが得られる。



高級脂肪酸のナトリウム塩 $RCOONa$ をセッケンという。セッケンの構造は次のようになる。セッケンは繊維に付着した油状の物質を取り囲み、小さな粒として水中に分散していく。このためセッケンは洗剤として利用される。

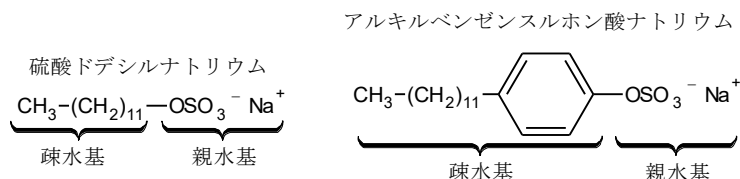


セッケンは弱酸（カルボン酸）と強塩基 NaOH からできた塩で、加水分解して弱塩基性を示すため、絹や羊毛などを痛める欠点がある。また、セッケンはカルシウムイオン Ca^{2+} やマグネシウムイオン Mg^{2+} を多く含む水（硬水）に対しては、難溶性の塩を生じるため、洗浄力が低下する。

○合成洗剤

疎水性の炭化水素基と親水性のイオンの部分からできており、セッケンと同じように洗浄作用のある物質を合成洗剤という。合成洗剤は強酸と強塩基からできており、加水分解せず中性である。また硬水中でも沈殿をつくらないので多量に利用されている。

セッケンは天然に存在する油脂からつくられているため、使用後は微生物により分解される。合成洗剤は人工的につくられたものであり、分解する微生物が存在しないため、あわが消えないという欠点がある。現在は環境にやさしい合成洗剤が開発されている。



○界面活性剤

液体はすべてその表面をできるだけ小さくしようとする傾向があり、外からの力がない場合はほぼ球形になる。この現象は、液体の分子間にはたらく引力のためであり、液体表面での引力を表面張力という。水は特に分子間にはたらく引力が強いため、表面張力も大きくなる。

液体に溶けて、その表面張力を著しく小さくする物質を界面活性剤という。水は表面張力が大きいので繊維の小さなすき間に侵入できないが、界面活性剤を加えると、侵入できるようになる。洗剤は界面活性剤の1種である。

洗剤は水に溶けない油（汚れ）のまわりにくっつき、油（汚れ）を水に溶けるようにする。このとき、油には洗剤の疎水性の部分がくっつき、親水性の部分を外側に向けて溶けている。水に溶けない油に洗剤が結合し、油が水中に分散し、混じり合うことを乳化という。すなわち、洗剤には乳化作用があり、混じり合った溶液を乳濁液という。

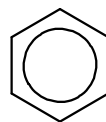
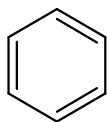
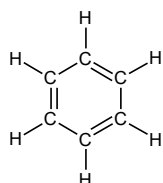
【芳香族化合物】

■芳香族炭化水素■

●芳香族炭化水素の構造

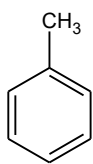
○ベンゼン環

ベンゼンの分子は 6 個の炭素原子が正六角形に結合し、6 個の炭素 C 原子と 6 個の水素 H 原子は**同一平面**に存在する。ベンゼンの炭素原子間の結合は、単結合と二重結合の中間になる。

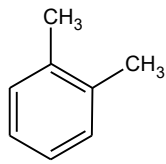


○芳香族炭化水素

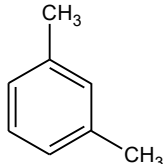
ベンゼン環をもつ炭化水素を芳香族炭化水素という。代表的な芳香族炭化水素を次に示す。



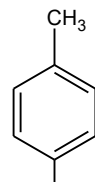
トルエン



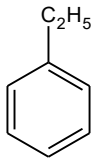
o-キシレン



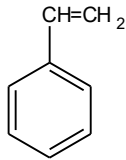
m-キシレン



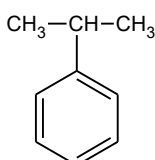
p-キシレン



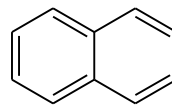
エチルベンゼン



スチレン



クメン



ナフタレン

◎炭素－炭素原子間の結合距離

単結合 > ベンゼン > 二重結合 > 三重結合

●芳香族炭化水素の性質

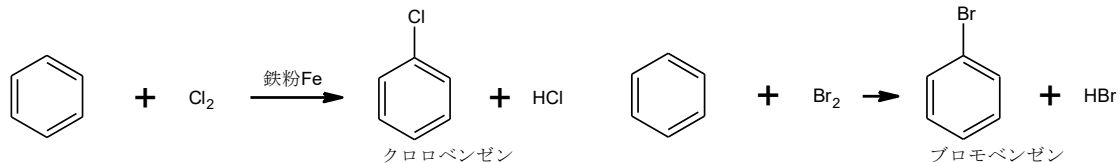
芳香族炭化水素は付加反応はしにくく、置換反応をしやすい。

ベンゼン環の水素原子は他の原子（原子団）と置換されやすい。

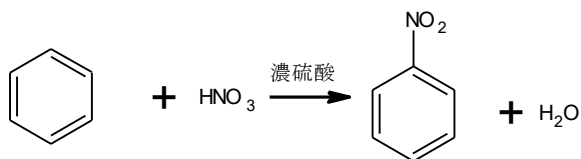
○置換反応

(i)ハロゲン化：ベンゼンの-Hをハロゲンで置換する反応。

塩素化：ベンゼンに塩素を作用させるとクロロベンゼンが得られる。

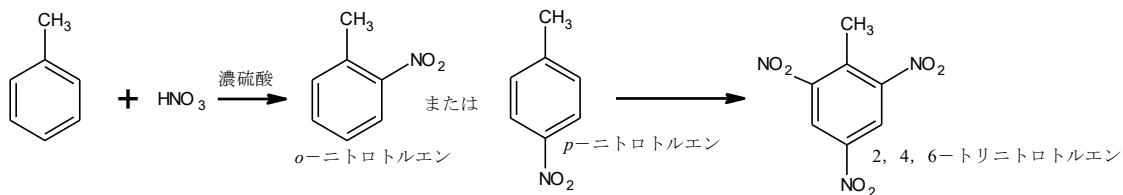


(ii)ニトロ化：ベンゼンに濃硝酸と濃硫酸を作用させるとニトロベンゼンが得られる。



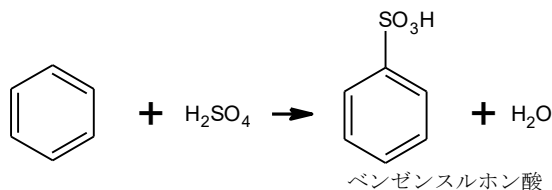
ベンゼン環にニトロ基が結合している化合物を芳香族ニトロ化合物という。

トルエンに濃硝酸と濃硫酸を作用させると *o*-ニトロトルエンや *p*-ニトロトルエンが得られ、さらにニトロ化すると 2, 4, 6-トリニトロトルエン(TNT)が得られる。

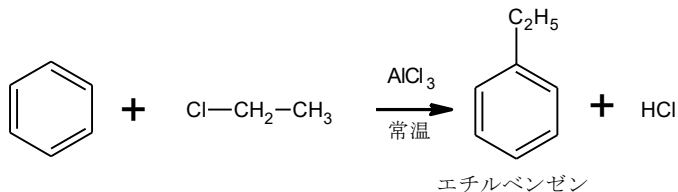


(iii)スルホン化：ベンゼンに濃硫酸を加えて熱するとベンゼンスルホン酸が得られる。

ベンゼンスルホン酸は強酸である。



(iv)アルキル化：ベンゼンに塩化アルミニウムを触媒として、ハロゲン化アルキルを反応させると、アルキルベンゼンが生成する。この反応は、フリーデルクラフツ反応ともいい、ベンゼン環にアルキル基を導入するために広く用いられる。




 $+ 3\text{H}_2 \xrightarrow{\text{触媒Ni}}$


シクロヘキサン


 $+ 3\text{Cl}_2 \xrightarrow{\text{触媒Ni}}$


ヘキサクロロシクロヘキサン
(ベンザヘキサクロリド) (BHC)

トルエン → ベンジルアルコール → ベンズアルデヒド → 安息香酸

エチルベンゼン → 安息香酸

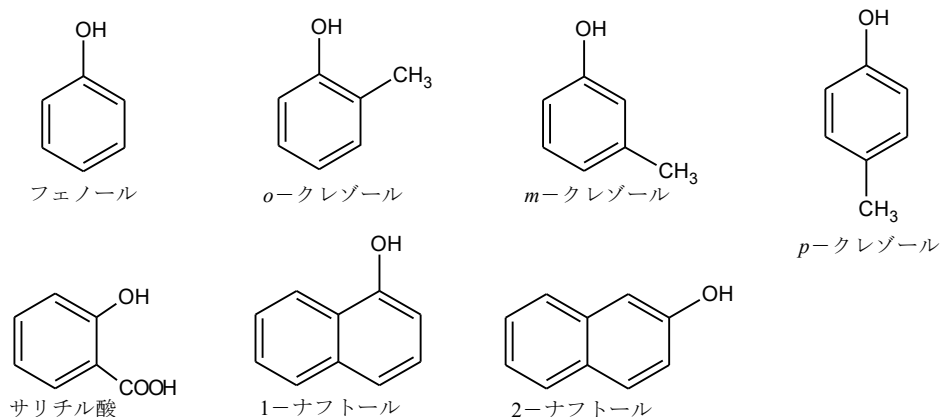
ナフタレン → フタル酸

$$\begin{array}{ccccccc} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{N} \\ \diagup \\ \text{O} \end{array} & \begin{array}{c} \text{O} \\ \uparrow \\ -\text{S}-\text{O}-\text{H} \\ \downarrow \\ \text{O} \end{array} & \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \diagdown \\ \text{O}-\text{H} \end{array} & \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{CH}_3 \end{array} & \begin{array}{c} -\text{C}=\text{N} \end{array} \end{array}$$

32

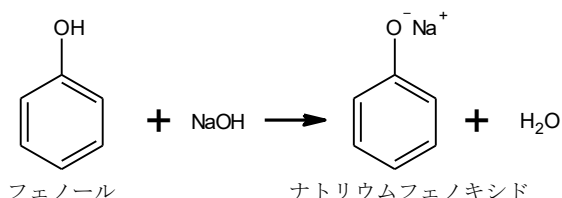
■フェノール類■

ベンゼン環の水素原子をヒドロキシ基(−OH)で置換した化合物を総称してフェノール類という。フェノール類には次のような化合物がある。



○フェノール類の性質

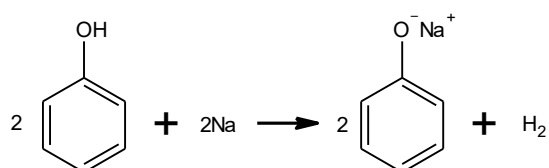
- (i) アルコールのヒドロキシ基(−OH)は中性であるが、フェノール類のヒドロキシ基は**弱い酸性**を示す。よってフェノール類は塩基と反応して塩となり、水に溶けるようになる。(有機化合物は一般に水に溶けないが、分子中にイオン結合があると水に溶けるようになる。)



※ナトリウムフェノキシドは、「(弱酸の塩)+(強酸) → (弱酸)+(強酸の塩)」で CO_2 と反応し、フェノールを遊離する。

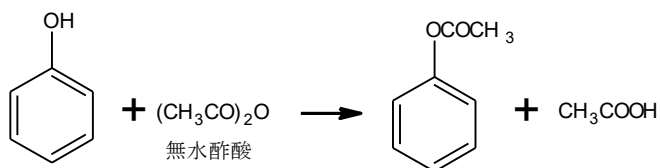
- (ii) 金属ナトリウム Na(ナトリウムの単体)と反応して水素 H_2 を発生する。

(アルコールのヒドロキシ基と同じ反応)



- (iii) 無水酢酸($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{O}$) と反応して酢酸フェニルを生じる。(無水酢酸は酢酸と同じ反応をする。このときフェノールのヒドロキシ基はアルコールのヒドロキシ基と同じ反応であり、酢酸フェニルは酸とアルコールより得られるエステルと考えてよい。)

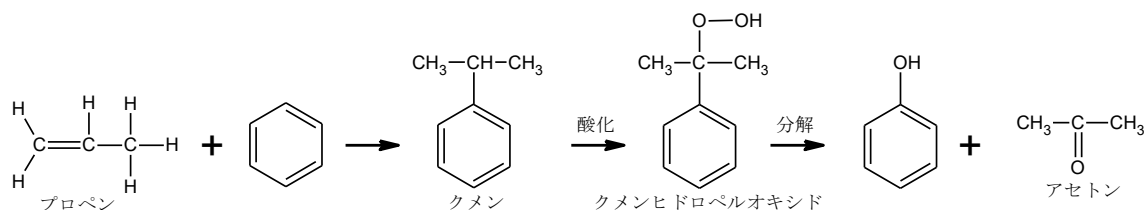
※氷酢酸では困難。



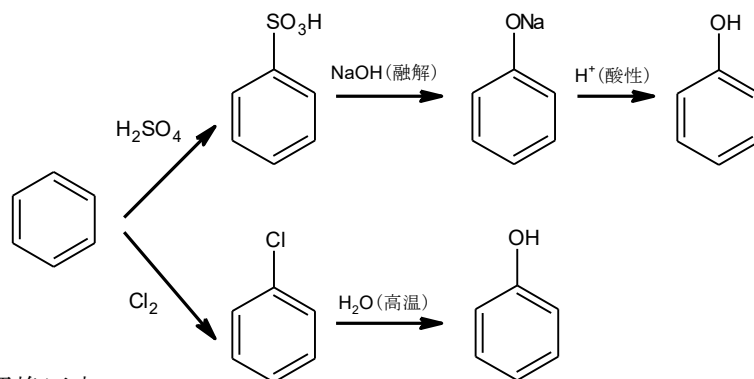
- (iv) 塩化鉄(III) FeCl_3 水溶液と反応して青紫色を呈する。この反応はフェノール類の検出方法になる。※アルコールは呈色しない。

○フェノール C_6H_5OH の製法

(i) フェノールは工業的には、プロペンとベンゼンからクメン法により、アセトンと同時につくられる。

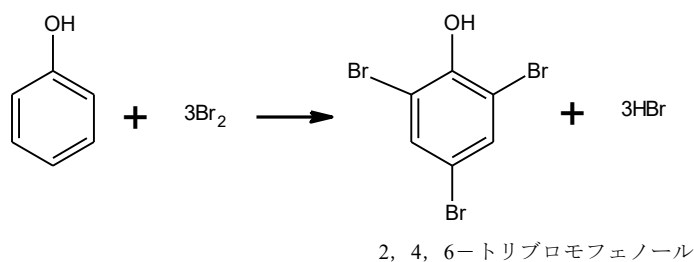
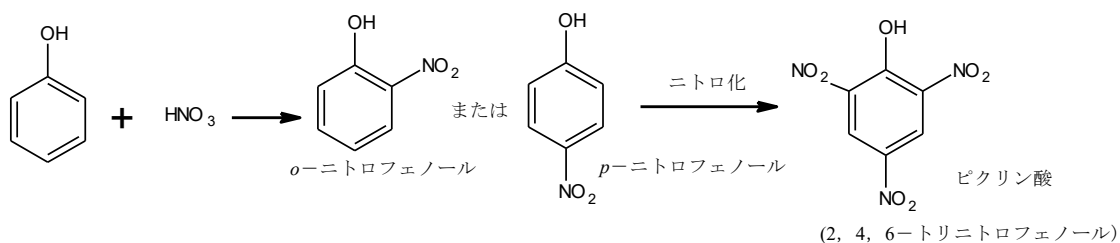


(ii) ベンゼンをベンゼンスルホン酸またはクロロベンゼンに変え、フェノールをつくる方法もある。



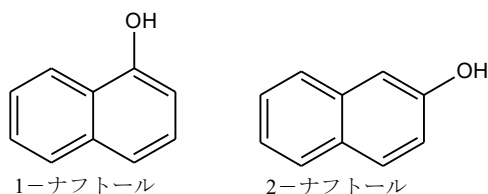
○フェノールの置換反応

フェノールに濃硝酸と濃硫酸を加えニトロ化すると、*o*-ニトロフェノールまたは *p*-ニトロフェノールが生じ、さらにニトロ化するとピクリン酸 (2, 4, 6-トリニトロフェノール) になる。



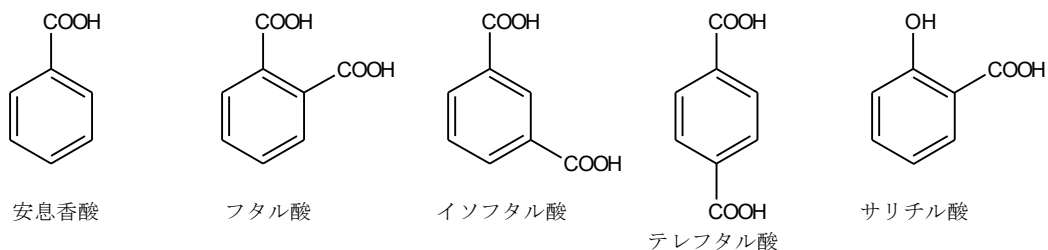
○ナフトール

ナフタレンは対称性が高いので、H 原子を OH 基で置換したナフトールには異性体が 2 種類しか存在しない。



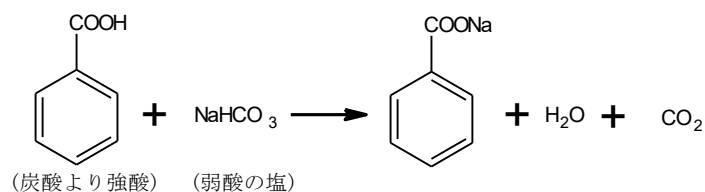
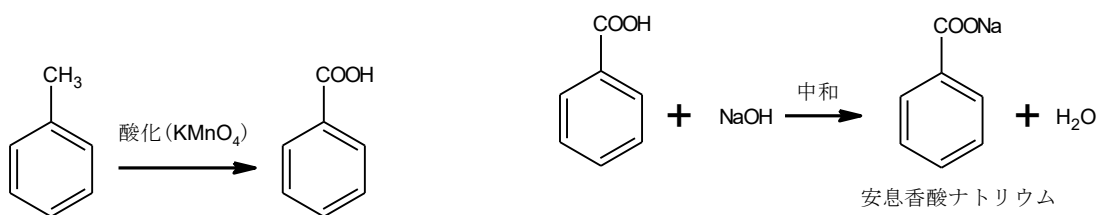
■芳香族カルボン酸■

ベンゼン環にカルボキシル基が結合した化合物を芳香族カルボン酸という。芳香族カルボン酸は弱い酸性を示すが、フェノールより強酸である。芳香族カルボン酸には次のようなものがある。

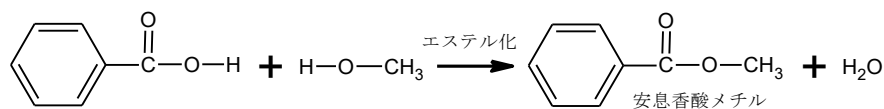


●安息香酸 C_6H_5COOH

安息香酸はトルエンを過マンガン酸カリウムで酸化してつくられる。

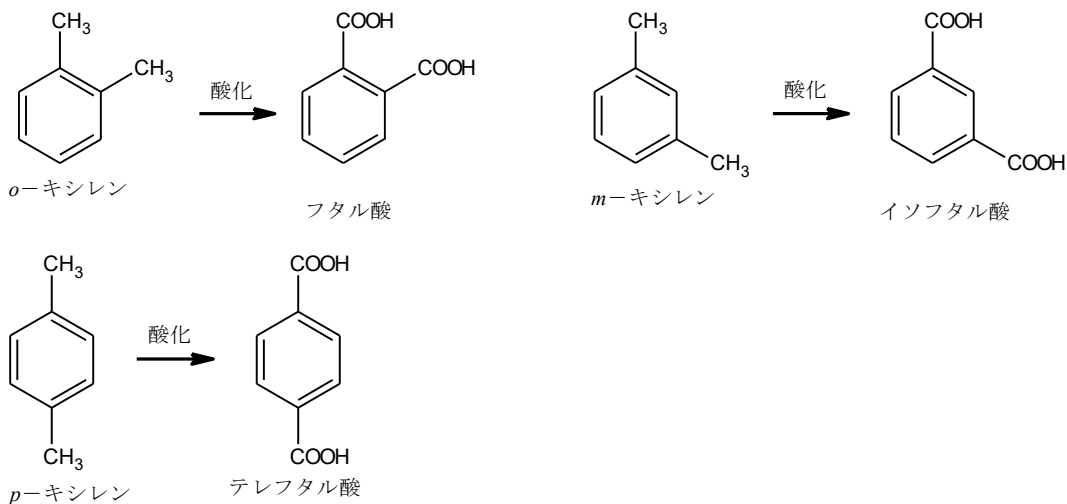


安息香酸はカルボン酸なので、アルコールと反応してエステルをつくる。

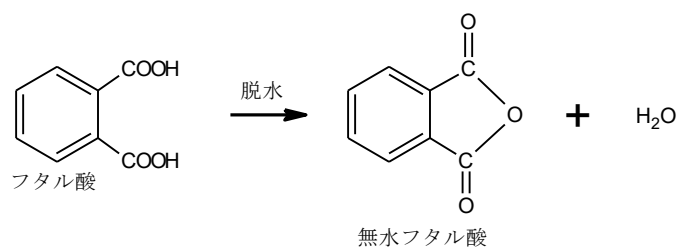


●フタル酸とその異性体

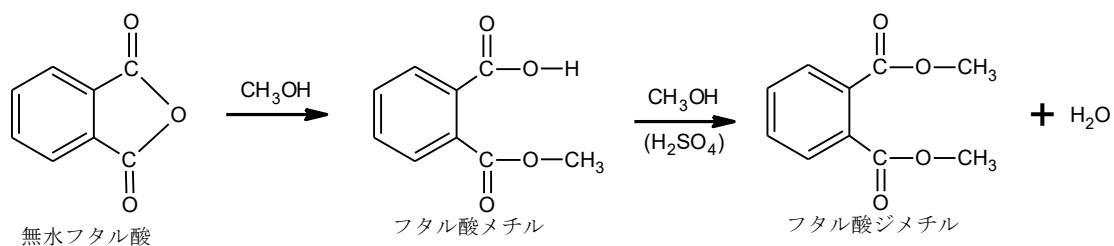
フタル酸は *o*-キシレンを酸化して、イソフタル酸は *m*-キシレンを酸化して、テレフタル酸は *p*-キシレンを酸化して得られる。



フタル酸を熱すると無水フタル酸が得られる。



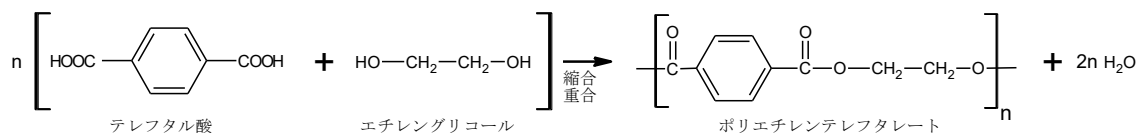
無水フタル酸に無水メタノール（水分を含まないメタノール）を加え、穏やかに加熱すると、酸性を示すフタル酸メチルが得られ、次いで濃硫酸を加えて加熱すると、ジエステルで中性のフタル酸ジメチルを生成する。



● ポリエステル

ジカルボン酸（カルボキシル基を2個もっている化合物）と2価のアルコールとが、多数、1つおきに結合（エステル結合）してできた化合物をポリエステルという。縮合（ H_2O が取れて結合）によって、重合（多数の分子が結合）することを縮合重合という。すなわちポリエステルは縮合重合によってつくられる。

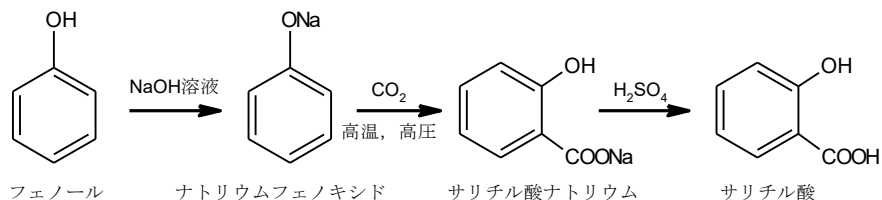
テレフタル酸とエチレングリコール（1, 2-エタンジオール）が縮合重合してできたポリエチレンテレフタレートは衣料やPETボトルの原料などに広く用いられている。



●サリチル酸 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH}$

サリチル酸はヒドロキシ基とカルボキシル基があるので、フェノールと安息香酸の両方の性質を示す。また、フェノール類と同じように塩化鉄(Ⅲ) FeCl_3 水溶液で紫色になる。

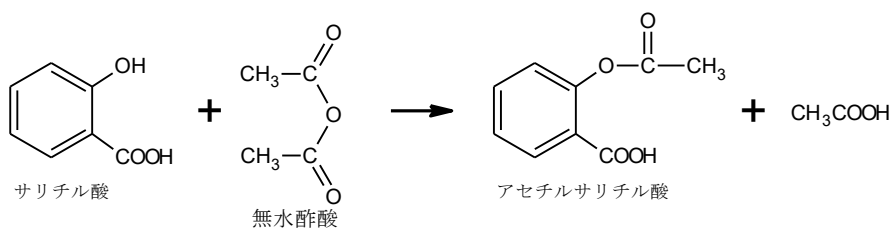
○サリチル酸の製法



○サリチル酸の反応

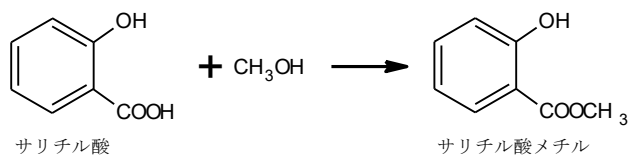
(i) アルコール類としての反応

サリチル酸に無水酢酸(CH_3CO) $_2\text{O}$ を反応させると、アセチルサリチル酸が得られる。酸に対して、サリチル酸のヒドロキシ基はアルコールの働きをしている。また無水酢酸は酢酸と同じ働きを行う。



(ii) カルボン酸としての反応

サリチル酸にメタノールを加えると、サリチル酸メチルが得られる。サリチル酸メチルは塩化鉄(Ⅲ) FeCl_3 水溶液で紫色になる。



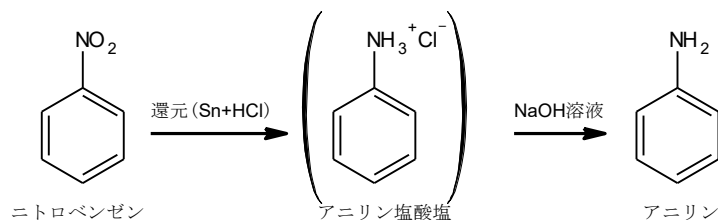
■芳香族アミン■

アンモニアの水素原子を炭化水素基で置換した化合物を総称してアミンという。
アミンの中で、炭化水素基の代わりにベンゼン環で置換した化合物を芳香族アミンといい、その代表的なものにアニリン $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ がある。
芳香族アミンは**弱塩基性**を示し、酸と反応して塩をつくる。

●アニリン $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$

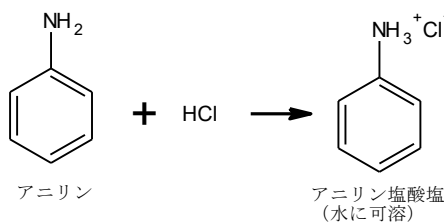
○アニリンの製法

アニリンはニトロベンゼンをスズ + 塩酸または鉄 + 塩酸で還元して得られる。

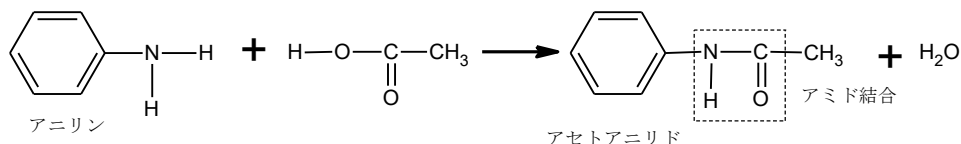


○アニリンの性質

(i) アニリンは弱塩基性であり、酸と反応して塩をつくる。



(ii) アニリンに酢酸（無水酢酸）を作用させるとアセトアニリドが生成する。



(iii) アニリンにさらし粉 $\text{CaCl}(\text{ClO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 水溶液を加えると赤紫色になる。

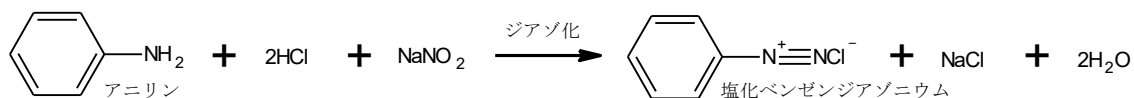
(アニリンの検出方法として利用)

また、アニリンに硫酸酸性の二クロム酸カリウム水溶液を加えて加熱し十分に酸化すると、黒色の物質（アニリンブラック）が得られる。これは、黒色染料に用いられる。

●アゾ化合物

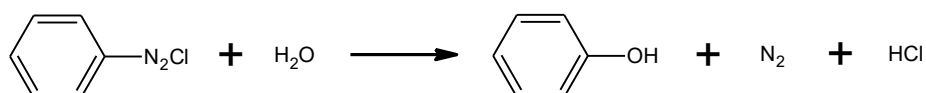
○ジアゾ化

アニリンを塩酸に溶かし，冷却しながら亜硝酸ナトリウム NaNO_2 を加えると，塩化ベンゼンジアゾニウムが得られる。この反応を**ジアゾ化**という。



○ジアゾニウム塩の性質

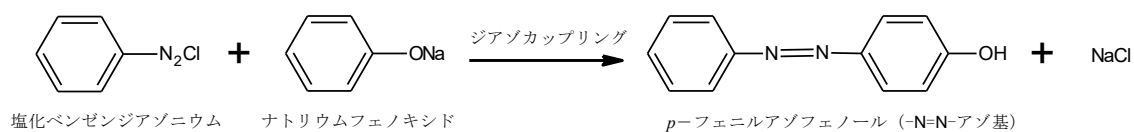
熱すると分解し，窒素を生じる。



○ジアゾカップリング

塩化ベンゼンジアゾニウムの水溶液にナトリウムフェノキシドを加えると，橙赤色の *p*-フェニルアゾフェノール (*p*-ヒドロキシアゾベンゼン) が得られる。

ジアゾニウム塩からアゾ化合物を生じる反応を**ジアゾカップリング**という。



p-フェニルアゾフェノール (*p*-ヒドロキシアゾベンゼン) は一般に黄～赤色の鮮やかな色彩をもつので，染料（アゾ染料）として利用される。

【有機化合物の分離】

■有機化合物の溶解性■

○抽出

一般に、多くの芳香族化合物は水に溶けにくく、有機溶媒（たとえばジエチルエーテルやヘキサンなど）には溶けやすい。そこで、芳香族化合物の混合試料を有機溶媒に溶かしておく。そこへ、酸、塩基の水溶液を順次加え振り混ぜると、特定の成分だけが中和されて、塩（イオン）の形となり、有機溶媒層から水層へと転溶するので、分離が可能となる。このように、混合物から各溶媒に対する溶解性の違いを利用して、特定の成分だけを分離する操作を抽出という。抽出には、分液漏斗という器具が用いられる。

○有機化合物の性質

酸性物質：カルボン酸，フェノール類，スルホン酸

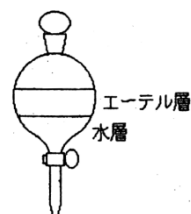
塩基性物質：アミン

中性物質：アルコール，炭化水素，ニトロ化合物，エステル，アミドなど

○分液漏斗

一般に有機化合物は水に溶けにくいので、エーテル（例えばジエチルエーテル）に溶かしている。しかし、有機化合物の反応で分子中にイオン結合ができると、水に溶けるようになる。水に溶ける化合物とエーテルに溶ける化合物が混じっている場合、分液漏斗を用いてそれぞれの化合物を分離することが出来る。

分液漏斗による分離



○ネルンストの分配の法則

一般に「互いに溶けあわないで2液相をつくる溶媒に、どちらの溶媒にも溶ける溶質を少量加え、一定温度でよく混合して平衡状態になったとする。このとき、各溶媒中での溶質の濃

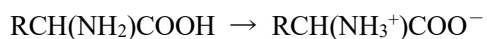
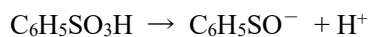
度を C_1 、 C_2 とすれば、 C_1 と C_2 の比 $\frac{C_1}{C_2} = K$ （一定）となる。」 K ：分配係数

たとえば、ヨウ素に対する四塩化炭素と水、二硫化炭素と水の分配係数(20℃)は、それぞれ 85、420 である。

●有機化合物の溶解性

○純水に溶けるもの

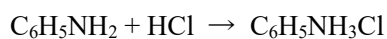
スルホン酸（強酸）・アミノ酸（両性電解質）



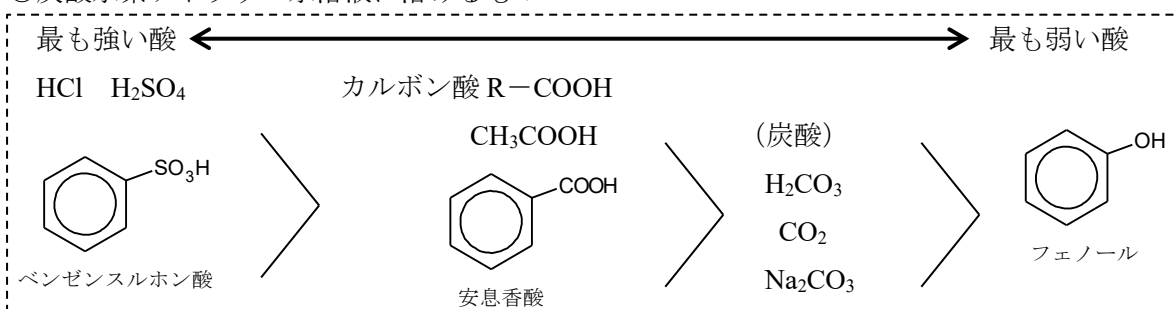
なお、アミノ酸は酸の水溶液にも塩基の水溶液にも、それぞれ陽イオン $\text{RCH}(\text{NH}_3^+)\text{COOH}$ 、陰イオン $\text{RCH}(\text{NH}_2)\text{COO}^-$ となって溶ける。

○希塩酸に溶けるもの

アミン（塩基性物質）

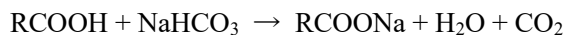
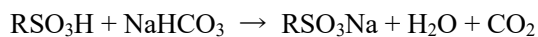


○炭酸水素ナトリウム水溶液に溶けるもの

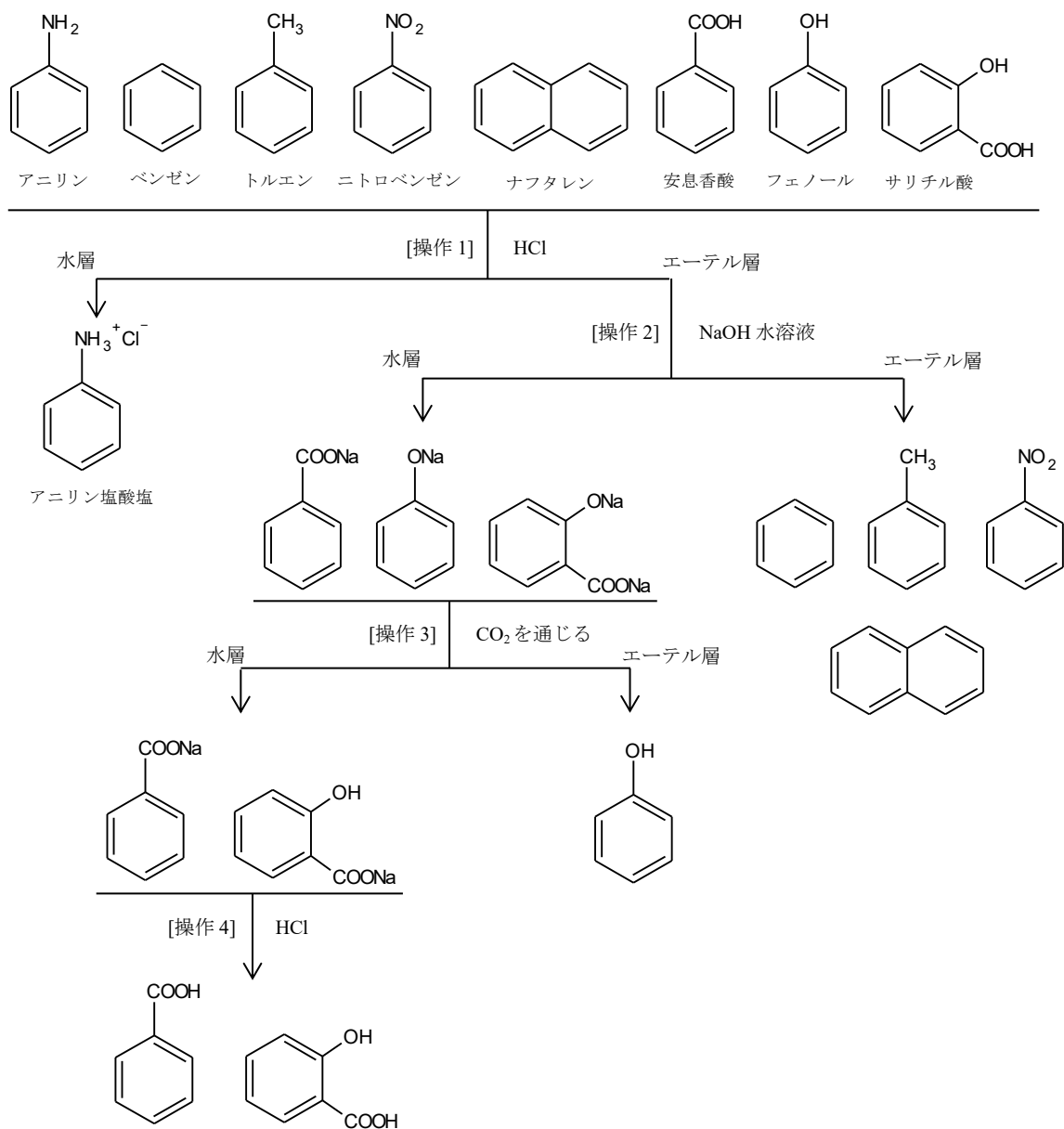


<弱酸の塩 + 強酸 → 弱酸 + 強酸の塩>により,

スルホン酸, カルボン酸は溶解する。



■有機化合物の分離の例■



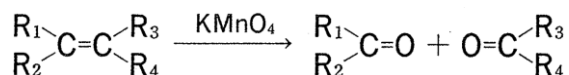
<問題編>

◆第1回 炭化水素・立体異性◆

原子量：H=1.0，He=4.0，Li=7.0，C=12，N=14，O=16，F=19，Ne=20，Na=23，Mg=24，
Al=27，S=32，Cl=35.5，K=39，Ca=40，Mn=55，Fe=56，Cu=63.5，Zn=65.4，Br=80，
Ag=108，I=127，Ba=137，Pb=207，
アボガドロ定数 $6.0 \times 10^{23} / \text{mol}$ ，水のイオン積 $1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/l})^2$ ，ファラデー定数 $9.65 \times 10^4 \text{C/mol}$
気体定数 $8.3 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{l} / (\text{K} \cdot \text{mol}) = 8.2 \times 10^{-2} \text{atm} \cdot \text{l} / (\text{K} \cdot \text{mol})$

<予習用問題>

【1】一般にアルケンを過マンガン酸カリウムの熱水溶液で酸化すると、次式のように二重結合の所で切れて、ケトンまたはアルデヒドが生成する。



ここで $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ は水素または炭化水素基を示している。アルデヒドが生成した場合には、さらに酸化されて、最終的にはカルボン酸になる。次の(1)～(5)の記述から推定される化合物(A)～(G)の示性式を、解答群(ア)～(キ)から一つずつ選べ。

- (1) アルケン(A) 1分子を酸化すると、2分子の(B)が生成する。(B)は銀鏡反応を示す。
- (2) アルケン(C)を酸化すると、(B)と(D)になる。(D)はエタノールを酸化しても得られる。
- (3) アルケン(E) 1分子を酸化すると、2分子の(F)が生成する。(F)はヨードホルム反応を呈する。
- (4) アルケン(G) 1分子を酸化すると、2分子の(D)が生成する。
- (5) (G)には幾何異性体が存在するが、(A)，(C)，(E)には存在しない。
- (ア) CH_3COOH (イ) HCOOH (ウ) CH_3COCH_3 (エ) $\text{CH}_2=\text{CH}_2$
(オ) $\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$ (カ) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$ (キ) $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$

(千葉工業大)

【2】アルキンについて、(1)～(4)の問いに答えよ。

(1) 分子式 C_2H_2 および C_3H_4 で表されるアルキンの名称を答えよ。

(2) 分子式 C_4H_6 をもつアルキンには構造異性体が2種類存在する。これらをアルキン A および B とする。アルキン A および B について以下の実験を行った。(a)～(c)の問いに答えよ。

【実験1】アルキン A および B それぞれに対し、水素を適当な条件で反応させたところ、アルキン A からはアルケン C が、アルキン B からはアルケン D が、それぞれ生成した。アルケン C には幾何異性体が存在するが、アルケン D には幾何異性体が存在しないことがわかった。

【実験2】アルキン A および B に対して触媒を用いて水を付加させたところ、アルキン A からは化合物 E が得られたのに対し、アルキン B からは化合物 E および F が生成した。

【実験3】実験1で得られたアルケン D に対し、臭素を付加させたところ、化合物 G が得られた。

(a) アルキン A および B の構造式をそれぞれ記せ。

(b) 化合物 E および F の構造式をそれぞれ記せ。また、以下の(ア)～(オ)の記述のうち、化合物 E および F のそれぞれが起こす反応として正しいものをすべて選び、記号で答えよ。

(ア) フェーリング液を還元する。

(イ) ヨードホルム反応を起こす。

(ウ) 塩化鉄(Ⅲ)水溶液で青紫～赤紫色になる。

(エ) けん化される。

(オ) アンモニア性硝酸銀水溶液と反応し、銀が析出する。

(c) 化合物 G に関する以下の(カ)～(ス)の記述のうち、正しいものをすべて選び、記号で答えよ。

(カ) さらし粉水溶液で赤紫色になる。

(キ) 幾何異性体が存在する。

(ク) 不斉炭素原子が存在する。

(ケ) 付加重合する。

(コ) 芳香族化合物である。

(サ) 臭素水を脱色する。

(シ) 炭素骨格が直鎖状である。

(ス) エチル基がある。

(3) 化合物 H は分子式 C_5H_8 をもつアルキンである。アルキン H を過剰の水素と反応させたところ、アルカン I が生成した。アルカン I の炭素鎖には枝分かれが存在する。アルキン H の構造式を記せ。

(4) 化合物 J は分子式 C_6H_{10} をもつアルキンである。アルキン J には光学異性体が存在する。アルキン J に水素を付加させてアルケン K にするとアルケン K には幾何異性体が存在しない。アルキン J の構造式を記せ(不斉炭素原子はその右肩に*をつけよ)。

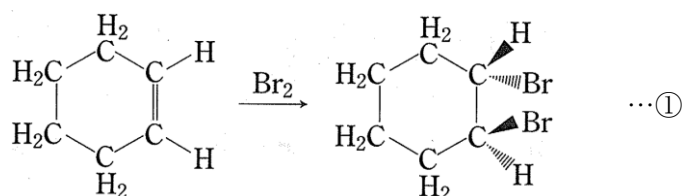
(大阪府立大)

<NOTE>

【3】次の文の□に入れるのに最も適当なものを、〈解答群〉から選べ。

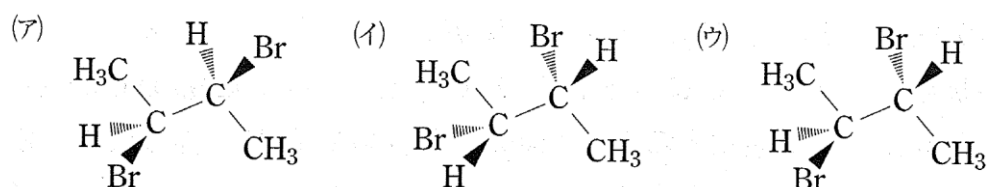
アルケンに臭素を付加させた化合物の構造について考えてみよう。

アルケンへの臭素の付加反応は、炭素－炭素二重結合のつくる面の上下から臭素が付加した生成物を与える。例えば、シクロヘキセンに臭素を付加させると、①式で示した構造をもつ1, 2-ジブロモシクロヘキサンが生成される。なお、①式の実線くさび形◀で示した結合は紙面の手前側、破線くさび形▶で示した結合は紙面の裏側に存在することを示す。



そこで、トランス-2-ブテンに臭素を付加させて化合物 A が得られた。この A の構造を①式の生成物のように示すと、□で表される。

〈解答群〉



(関西大)

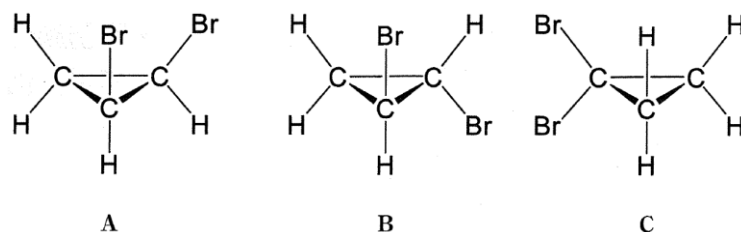
【4】不斉炭素原子に関する次の〔1〕,〔2〕,〔3〕3つの文章を読み、問1～問5に答えよ。

〔1〕不斉炭素原子が1つ存在する化合物には、それに結合した〔ア〕種の異なる基（原子または原子団）の〔イ〕配置が異なる〔ウ〕対の異性体が存在する。これらの異性体は人間の右手と左手の関係にあつて、重ね合わせることが〔エ〕。このような異性体は光学異性体と呼ばれる。光学異性体は、ほとんどの物理的性質や化学的性質は同じであるが、〔オ〕やある種の光学的性質が異なる。〔カ〕の α -炭素原子は不斉炭素原子なので、これらには光学異性体が存在する。

問1 上記の文章の〔ア〕～〔カ〕にあてはまる最も適切な語句を以下の語句群から選べ。

語句群：虚像，実像，1，2，3，4，必須アミノ酸，核酸，脂質，中心，反対，不斉，異性，力学的性質，生理作用，できる，できない，空間的，時間的

〔2〕不斉炭素原子を持つ全ての化合物に、その光学異性体が存在するとは限らない。その1つの例として、ジブロモシクロプロパンがある。互いに鏡像の関係にない3つの異性体を下に示す。



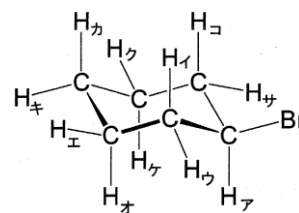
問2 光学異性体が存在する化合物をA～Cの中から選べ。

問3 不斉炭素原子を持つが、光学異性体が存在しない化合物をA～Cの中から選べ。

〔3〕環状のアルカン（シクロアルカン）では、環のサイズが大きくなるとすべての炭素原子が同じ面上に位置することができなくなる。6員環であるシクロヘキサンの安定な構造の1つに、下に示すような「いす形」構造がある。

シクロヘキサンの水素原子の1つを臭素原子で置き換えたブロモシクロヘキサン（ $C_6H_{11}Br$ ）のいす形構造を図に

示した。また、ブロモシクロヘキサンの11個の水素原子を $H_A \sim H_J$ で示した。



問4 ブロモシクロヘキサンの水素原子のうち、 H_A 、 H_I 、もしくは H_U を臭素原子で置換した3つの化合物（ $C_6H_{10}Br_2$ ）には、不斉炭素原子はそれぞれいくつあるか。ある場合にはその数を、ない場合には「なし」と記せ。

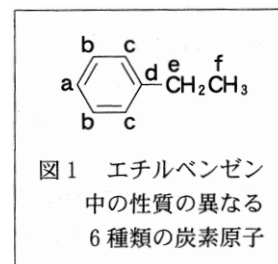
問5 ブロモシクロヘキサンの水素原子 $H_A \sim H_J$ の1つを塩素原子で置換した化合物（ $C_6H_{10}BrCl$ ）が不斉炭素原子を持たないためには、どの水素原子を置換すると良いか。可能なすべての水素原子を記号で記せ。

（大阪大）

<演習問題>

【1】有機化合物の反応と構造に関する次の文章を読み、以下の問に答えよ。

近年発展した核磁気共鳴分光装置により有機化合物の測定を行うと、分子中に物理的・化学的性質の異なる炭素原子が何種類存在するかを観測することができ、分子構造を決定するうえで非常に役に立つ。例えば、ベンゼンに対してこの測定を行うと、1種類のみの炭素原子が観測された。この結果は、ベンゼンの炭素骨格が平面正六角形であり、分子中の炭素原子の性質が全て等しい事実と一致する。一方、エチルベンゼンを測定すると異なる性質をもつ炭素原子が6種類観測された。この測定結果から、エチルベンゼンにおいては、図1にも示すようにa～fの炭素原子がお互いに異なる性質をもつことがわかる。ベンゼン環の炭素原子がa～dの4種類に分かれるのは、ベンゼンにエチル基が置換すると、置換基との距離が異なるため、a～dの環境（物理的・化学的性質）が等しくなくなるからである。



- 問1 エチルベンゼンの構造異性体である三つの芳香族化合物に対して上述の測定を行った。その結果、観測された炭素原子の種類は、それぞれ、5種類、4種類、および、3種類であった。対応する構造式を書け。
- 問2 トルエンに少量の臭素を加えて光を照射すると、メタンのハロゲン化と同様の反応が起こり C_7H_7Br の分子式をもつ H が得られた。その構造異性体の中でもっとも生成量の多い I に対して上述の測定を行ったところ、観測された炭素原子の種類数は H の場合と同数であった。H, I の構造式を書け。

(大阪大)

【2】 つぎの記述のうち、誤っているものはどれか。 1つまたは2つの正解がある。

- (1) エタンを構成する原子のうち、同一平面上に位置することができるのは最大4個である。
- (2) プロパンを構成する原子のうち、同一平面上に位置することができるのは最大5個である。
- (3) プロペン(1-プロペン)を構成する原子のうち、同一平面上に位置することができるのは最大6個である。
- (4) 1, 3-ブタジエンを構成する原子は、すべて同一平面上に位置することができる。
- (5) トルエンを構成する原子のうち、同一平面上に位置することができるのは最大13個である。
- (6) プロピンを構成する原子のうち、同一直線上に位置することができるのは最大5個である。

(東京工業大)

◆第2回 アルコール・カルボン酸◆

原子量：H=1.0，He=4.0，Li=7.0，C=12，N=14，O=16，F=19，Ne=20，Na=23，Mg=24，
Al=27，S=32，Cl=35.5，K=39，Ca=40，Mn=55，Fe=56，Cu=63.5，Zn=65.4，Br=80，
Ag=108，I=127，Ba=137，Pb=207，

アボガドロ定数 $6.0 \times 10^{23} / \text{mol}$ ，水のイオン積 $1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/l})^2$ ，ファラデー定数 $9.65 \times 10^4 \text{C/mol}$

気体定数 $8.3 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{l} / (\text{K} \cdot \text{mol}) = 8.2 \times 10^{-2} \text{atm} \cdot \text{l} / (\text{K} \cdot \text{mol})$

<予習用問題>

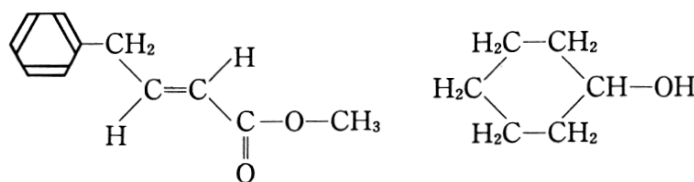
【1】次の文章を読んで、(1)～(6)に答えよ。

分子式 $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ で表される鎖式化合物には、安定な4種類の異性体 A, B, C, D が存在する。化合物 A, B, C, D の 1 atm における沸点を調べたところ、それぞれ 56°C , 48°C , 97°C , 5°C であった。①エタノール、アセトアルデヒド、ジメチルエーテルの沸点が、それぞれ 78°C , 20°C , -25°C であることを参考にすると、化合物 C はアルコールに分類され、化合物 D は (ア) に分類される。化合物 A, B はともに (イ) 基をもっている。これらの化合物を区別するために、ヨードホルム反応と銀鏡反応を行った。ヨードホルム反応に対しては、化合物 A のみが陽性であり、銀鏡反応に対しては、化合物 B のみが陽性であった。

さらに、化合物 B を二クロム酸カリウムの硫酸性溶液で酸化すると、分子式 $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$ で表される化合物 E になった。また、化合物 C に対して水素付加反応を行うと、分子式 $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ で表される化合物 F になった。化合物 E, F の混合物に少量の硫酸を加え加熱すると、芳香をもつ化合物 G が主生成物として得られた。

- (1) 空欄 (ア), (イ) にあてはまる適切な語句を記入せよ。
- (2) 化合物 A～D の構造式を、記入例にならって書け。
- (3) 下線部 (1) において、エタノールの沸点が、アセトアルデヒド、ジメチルエーテルの沸点より高いのはなぜか。その理由を 30 字以内で説明せよ。
- (4) 化合物 G の構造式を、記入例にならって書け。
- (5) 分子式 $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ で表される鎖式化合物には、A, B, C, D 以外に、いくつかの不安定な異性体も考えられる。化合物 H はそのひとつであるが、不安定であるので、ただちに化合物 A に変化する。化合物 H の構造式を、記入例にならって書け。
ただし、化合物 H が化合物 A に変化する反応は、ビニルアルコールが不安定であるので、ただちにアセトアルデヒドに変化する反応と同様である。
- (6) 分子式 $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ で表される化合物には、環式化合物も存在する。その可能なすべての異性体の構造式を、記入例にならって書け。ただし、光学異性体は区別しなくてよい。

〔構造式の記入例〕



(神戸大)

<NOTE>

【2】次の問いに答えよ。

- (1) 炭素、水素および酸素だけからなる化合物 A がある。その 3.00 mg を完全に燃やしたら、二酸化炭素 4.55 mg と水 0.93 mg が生じた。この実験の結果から、化合物 A の組成式を求めよ。
- (2) 化合物 A は臭素と反応して、分子量 276 の化合物を生成した。化合物 A の 2.00 g を中和するのに、1.00 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液 34.5 mL を要した。化合物 A にはシス - トランス異性が考えられたので、いずれであるかを決定するため化合物 A を約 160°C に加熱したところ、分子内で脱水して化合物 B に変わった。化合物 A と化合物 B の構造式を記せ。

(神戸大)

【3】有機化合物の反応と構造に関する以下の文章を読み、以下の問に答えよ。

分子式 C_3H_8O で表されるアルコール A を濃硫酸の存在下で加熱すると、室温で気体の有機化合物 B と室温で液体の有機化合物 C が生成した。また、A は酸化剤により、ヨードホルム反応を示す化合物 D を与えた。なお、①A は適当な酸を触媒として用いて B に水を付加させると得られる。

分子式が $C_5H_{12}O$ で表されるアルコールにはいくつかの構造異性体がある。不斉炭素原子を含まないアルコール E は、濃硫酸の存在下で加熱すると分子式 C_5H_{10} をもつ化合物 F と G を与えた。ただし、F と G は互いにシス - トランス異性体ではない。また、②F と G に適当な酸を触媒として水を付加させると、いずれからも E が主に生成した。

問1 化合物 A～G を構造式で書け。F と G については構造式が入れ替わってもよい。

ただし、各反応において炭素原子間の結合は切れないものとする。

問2 下線部①の B から A、および、下線部②の F と G から E を与える水の付加反応においては、ヒドロキシ基の付加位置にある特徴が認められる。その特徴を 30 字以内で書け。

(大阪大)

<演習問題>

【1】 $C_nH_{2n}O_{n-2}$ で表される有機化合物がある。 $n=2, 3, 4$ の化合物のうち、次の(a)～(h)に適合するものの構造式を書け。

- (a) 重合しやすく、常温、常圧で気体。
- (b) フェーリング溶液を還元する。元素分析値は、炭素 62.1 %，水素 10.3 %，酸素 27.6 %で、白金触媒を用いた水素還元により第1級アルコールが生成した。
- (c) 直鎖状化合物で、0.176 g を 0.100 mol/L KOH 水溶液で滴定したところ、20 mL を要した。
- (d) この化合物 10 g を脂肪族第2級アルコールにするのに標準状態で 3.86 L の水素を使った。
- (e) この化合物 10 g に 28.9 g の I_2 が付加する。トランス形のアルコールである。
- (f) 白金触媒による水素付加で分子量が 3.4 % 増加し、第1級アルコールとなった。
- (g) 分子が対称面を持った安定な環状構造をしており、有機溶剤として使用されている。
- (h) 10 g を水酸化ナトリウム水溶液で加水分解すると、5.2 g のギ酸が生成した。

(武蔵工業大)

<NOTE>

【2】次の文章を読み、以下の問ア～キに答えよ。

分子式 $C_4H_{10}O$ で表されるすべての異性体 8 種類を用意した。沸点の高い方から順番にこれらの化合物に A_1 , A_2 , A_3 , …と試料番号をつけると、沸点は以下の表に示すとおりであった。なお、 A_3 と A_4 の沸点は完全に同一であった。試料 $A_1 \sim A_8$ を用いて、以下に示す実験 1 を行い試料 $B_1 \sim B_8$ を得た。また、試料 $B_1 \sim B_8$ を用いて実験 2 の操作を行い、試料 $C_1 \sim C_8$ を得た。

試料	沸点
A_1	118℃
A_2	108℃
A_3	99℃
A_4	99℃
A_5	83℃
A_6	39℃
A_7	35℃
A_8	33℃

実験 1 : $A_1 \sim A_8$ のそれぞれの試料に希硫酸酸性中、二クロム酸カリウムを穏やかな条件で作用させた後有機成分を蒸留によって精製した。 A_1 を用いた場合に得られた有機成分を B_1 , A_2 からのものを B_2 , 以下同様に番号をつけて B_8 までの試料が得られた。 $B_1 \sim B_8$ の中で最も沸点が高かった試料では、実験 1 の操作前後で沸点に変化はなかった。

実験 2 : $B_1 \sim B_8$ のそれぞれの試料に、十分な量のアンモニア性硝酸銀の水溶液を作用させた後酸性にして、有機成分を蒸留によって精製した。 B_1 を用いた場合に得られた有機成分を C_1 , B_2 からのものを C_2 , 以下同様に番号をつけて C_8 までの試料が得られた。 $C_1 \sim C_8$ の中で最も沸点が高かった試料は C_1 であった。

〔問〕

ア 試料 $A_1 \sim A_5$ と試料 $A_6 \sim A_8$ では沸点に大きな開きがある。その原因となる分子間力は何か。

イ 試料 $A_1 \sim A_8$ のうち、実験 1 で化学変化が起こったものは何種類か。また、化学変化した場合、反応の前後で、(あ)すべて沸点が高くなった、(い)すべて沸点が低くなった、(う)沸点が高くなったものと低くなったものがある、のいずれが正しいか。記号で解答せよ。

ウ 試料 $B_1 \sim B_8$ の中に同一の化合物はあるか。あればその構造式を示せ。

エ 試料 B_1 の化合物の構造異性体の中には不斉炭素原子を有する化合物がいくつかある。そのうちの一つの構造式を示せ。

オ A, B, C 各試料群の中で最も沸点の高い化合物の沸点をそれぞれ T_A , T_B , T_C とする。不等号あるいは等号を用いて、沸点の大小関係を示せ。以下の解答例を参考に T_A , T_B , T_C の関係が明確になるように記述すること。

解答例 : $T_A > T_B > T_C$, $T_A = T_B > T_C$

不適切な例 : $T_A < T_B > T_C$ (T_A と T_C の大小関係が不明)

カ A, B, C 計 24 個の試料の中には同一の化合物も存在する。この点を考慮し、24 個すべての試料中には実際に何種類の化合物が存在するか解答せよ。

キ 多くの有機化合物には複数の水素原子が含まれているが、化合物中の水素原子の中には化学的性質が同一であり、等価なものも存在する。例えば、メタンやベンゼン、ジメチルエーテルなどの化合物では分子内に存在するすべての水素原子が等価であり、1 種類の水素原子から成り立っているといえる。一方、ジメチルエーテルと同様 2 つのメチル基を有する酢酸メチルでは、メチル基の置かれている環境が異なるため、分子内に 2 種類の水素原子が存在する。また、ブロモエタンの場合にも、分子内に 2 種類の水素原子が存在することになる。 $A_1 \sim A_8$ の 8 種類の化合物の中で、分子内の水素原子の種類が最も少ない化合物の構造式をすべて示せ。

(2004 年 東京大)

◆第3回 エステル・油脂・その他◆

原子量：H=1.0，He=4.0，Li=7.0，C=12，N=14，O=16，F=19，Ne=20，Na=23，Mg=24，
Al=27，S=32，Cl=35.5，K=39，Ca=40，Mn=55，Fe=56，Cu=63.5，Zn=65.4，Br=80，
Ag=108，I=127，Ba=137，Pb=207，
アボガドロ定数 $6.0 \times 10^{23} / \text{mol}$ ，水のイオン積 $1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/L})^2$ ，ファラデー定数 $9.65 \times 10^4 \text{C/mol}$
気体定数 $8.3 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol}) = 8.2 \times 10^{-2} \text{atm} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol})$

<予習用問題>

【1】次の文章を読んで、以下の問いに答えよ。

共通の分子式 $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ をもつ化合物 A，B がある。これらの化合物を加水分解すると，A からは化合物 C と D が得られ，B からは化合物 E と F が得られた。化合物 C に濃硫酸を加えて $160 \sim 170^\circ\text{C}$ に加熱すると，エチレンが得られた。また，C をニクロム酸カリウムの硫酸酸性水溶液で酸化すると，まず化合物 G になり，これをさらに酸化すると，化合物 D が得られた。化合物 E は刺激臭のあるカルボン酸で，G と同様にアンモニア性硝酸銀溶液を還元した。化合物 D のカルシウム塩を熱分解（乾留）すると，化合物 H が得られた。化合物 H は，化合物 F の酸化によっても得られる揮発性の液体であり，ヨードホルム反応を示した。

- (1) 下線部分の反応を $130 \sim 140^\circ\text{C}$ で行ったとき，おもに生成する有機化合物の名称を記せ。また，このときの化学反応式を示性式を用いて記せ。
- (2) 化合物 A，B，E，F，G および H の構造式を記せ。
- (3) 化合物 C，D，E，G および H の名称を記せ。

(山形大)

【2】グリセリン1分子と脂肪酸3分子からなる油脂Aについて、下記の問いに答えよ。

油脂Aに含まれる脂肪酸はパルミチン酸 ($\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$, 分子量 256), ステアリン酸 ($\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$, 分子量 284), オレイン酸 ($\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$, 分子量 282), リノール酸 ($\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2$, 分子量 280) が考えられる。①油脂A 1.00 g を完全にけん化するのに水酸化カリウム 190 mg が必要であった。また, ②油脂A 100 g に付加するヨウ素は 85.8 g であった。

(1) 文中の脂肪酸のうち, 炭素原子間の不飽和結合 ($\text{C}=\text{C}$) を1分子中に1つもつ脂肪酸の名称を書け。また, 天然の不飽和脂肪酸がとる幾何異性体は, シス形, トランス形のどちらをとるのが多いかを書け。

(2) 下線部①について答えよ。

(i) 油脂Aの平均分子量を求めよ。

(ii) 生成するセッケンの質量は何gか。

(3) 下線部②から, 油脂A 1分子中に存在する $\text{C}=\text{C}$ の数は平均でいくつか。

(4) 油脂Aが(2)の分子量(整数値)と(3)を満たす純物質と仮定する。

油脂Aとして可能なものはいくつあるか。光学異性体は考慮するが, 幾何異性体は

(1)で答えた形のみとする。

(日本女子大)

【3】次の（１）～（３）の文章を読んで、問１～３に答えよ。

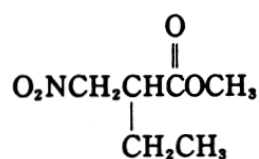
（１）炭素数が n 個の飽和の炭化水素基の一般式は〔ア〕で表される。炭素数が５の飽和の炭化水素基にニトロ基が結合した化合物の構造異性体の数は全部で〔イ〕個ある。その内で不斉炭素原子を持つ構造異性体は〔ウ〕個ある。この中の一種である化合物（Ａ）はニトロ基が不斉炭素原子に結合していない。

（２） $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$ の分子式を持ち、アミド結合（ $-\text{CO}-\text{NH}-$ ）を持つ化合物（Ｂ）を酸性条件下で加水分解した後、中性に戻すと分子式が $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2$ である化合物（Ｃ）が得られた。化合物（Ｃ）は不斉炭素原子を持たず、その炭素鎖には枝分かれがない。

問１ 空欄（ア）～（ウ）に適切な化学式または数値を入れなさい。

問２ 上の記述に当てはまる化合物（Ａ）、（Ｃ）の構造式を下の例に従って示せ。

構造式の例



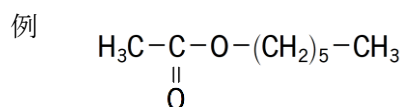
（神戸大）

＜演習問題＞

【1】以下の文章を読み、下記の問いに答えよ。数値で答える問いには有効数字2桁で答えよ。H=1.0, C=12, O=16, K=39

分子量が616である、あるエステルAを加水分解したところ、グリセリン(HOCH₂CH(OH)CH₂OH)と、炭素18個からなる2種類の直鎖状脂肪酸が得られた。このエステルA 123.2 mgを完全燃焼させたところ、二酸化炭素 343.2 mg と水 122.4 mg が生成した。また、エステルA 616 mg に触媒を用いて十分な量の水素を付加させたところ、不斉炭素原子をもたない化合物Bが生成した。

- (1) エステルAの分子式を求めよ。
- (2) エステルA 616 mgを完全に加水分解するのに必要な水酸化カリウムは何mgか。
- (3) 水素の付加反応において消費された水素ガスの量は何mgか。
- (4) 化合物Bの構造式を例にならって書け。



(学習院大)

【2】次の文を読み、設問に答えよ。

分子式 $C_5H_{10}O_3$ で示される化合物[A]～[D]がある。

[A]には光学異性体が存在し、この[A]を酸性水溶液中で加水分解すると、[E]および[F]が生じた。[E]は水溶液中で酸性を示した。[F]は金属ナトリウムと反応して水素を発生し、また[F]を二クロム酸カリウムの硫酸酸性溶液で酸化すると、銀鏡反応を呈する化合物[G]を経て、酢酸が得られる。

一方、[B]には光学異性体がなく、[B]を酸性水溶液で加水分解すると[H]および[I]が得られた。[H]は水溶液中で中性であるが、[I]は酸性を示した。[H]は二価アルコールで、ポリエステル原料や自動車の不凍液として利用されている。[I]は1-プロパノールを強く酸化して得られる化合物と同じであった。

また、[C]は水溶液中で酸性を示したが、アルカリ性水溶液中で加水分解を受けず、さらに[C]はアルコールではないことも分かった。

[D]は水溶液中で中性であり、ある測定によってエステル基と類似した官能基 $\left(-O-\overset{O}{\underset{||}{C}}-O-\right)$ をもっていることが分かった。

- (1) [A]の構造式を示し、不斉炭素原子に * を記入せよ。
- (2) 下線部の反応式を書け。
- (3) [G]の構造式と名称を書け。
- (4) [H]および[I]の構造式を書け。
- (5) [C]に含まれる2つの官能基名を書け。
- (6) [D]にはいくつかの異性体が考えられる。その異性体の構造式を3つ書け。

(九州工業大)

<NOTE>

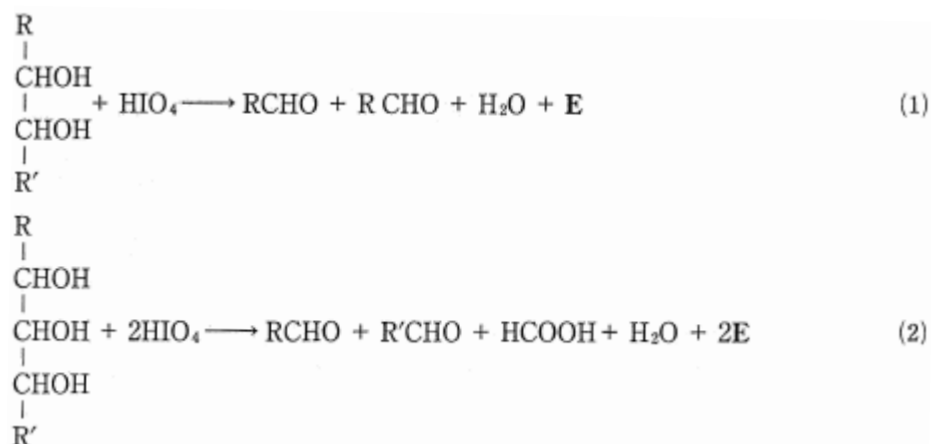
【3】次の文(A), (B)を読んで, 問1~問6に答えよ。

(A) 分子式 $C_{15}H_{20}O_4$ の化合物 A を完全に加水分解すると, それぞれ同じ物質量の化合物 B, C, D が得られた。化合物 B の分子量は 166 と決定された。化合物 B を 33.2mg とり, 元素分析装置で完全燃焼させたところ, H_2O 吸収管の質量は 10.9mg 増加し, CO_2 吸収管の質量は 70.5mg 増加した。化合物 B は臭素水を脱色しなかった。化合物 B を加熱したところ, 脱水反応が起こり, 分子量 148 の化合物が得られた。化合物 C の沸点は, 化合物 D の沸点より高かった。化合物 C, D を酸化したところ, いずれもケトンを与えた。①化合物 C を濃硫酸と $170^{\circ}C$ で反応させたところ, 生成物として異性体の混合物が得られた。

問1 化合物 A, B, C, D の構造式を記入例にならって記せ。

問2 下線部①で得られたすべての異性体の構造式を, 問1の記入例にならって記せ。

(B) 隣接した炭素原子にヒドロキシ基(水酸基)をもつ多価アルコールは, 過ヨウ素酸(HIO_4)と反応する。例えば, 反応式(1)のように, 隣接した 2 つの炭素原子にヒドロキシ基をもつ 2 価アルコールは, 過ヨウ素酸と反応して 2 分子のアルデヒドを与える。また, 反応式(2)のように, 連続した 3 つの炭素原子にヒドロキシ基をもつ 3 価アルコールでは, ヒドロキシ基をもつ炭素原子のうち中央の炭素がギ酸となり, 同時に 2 分子のアルデヒドを生じる。しかし, 1 価アルコールは過ヨウ素酸と反応せず, また, 多価アルコールでもヒドロキシ基のつく炭素原子が隣接していない場合には, このような反応は起こらない。このため, 過ヨウ素酸と多価アルコールとの反応は, 多価アルコールの構造異性体を区別するのに用いられる。



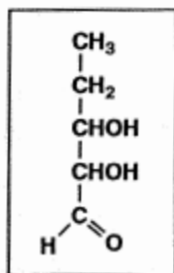
分子式 $C_5H_{12}O_3$ で表され, ヒドロキシ基がそれぞれ別の炭素原子に結合している直鎖状 3 価アルコールと過ヨウ素酸の反応について考えてみよう。②この 3 価アルコールには構造異性体が存在するが, それらのうち化合物 F は過ヨウ素酸と反応して, 不斉炭素原子をもつ鎖状化合物 G を生成物として与える。また, ③この 3 価アルコールの構造異性体のうちには, 過ヨウ素酸と全く反応しないものも存在する。

問3 反応式(1), (2)中のヨウ素を含む化合物 E の分子式を記せ。また, 化合物 E のヨウ素原子の酸化数を解答欄に記入せよ。

問4 下線部②の直鎖状 3 価アルコールにはいくつかの構造異性体が存在する。その数を記せ。ただし, 不斉炭素原子により生じる異性体は考慮しないものとする。

問 5 化合物 F, G の構造式を記入例にならって記せ。

構造式の記入例：



問 6 下線部③の，過ヨウ素酸と全く反応しない 3 価アルコールの構造異性体の構造式を，問 5 の記入例にならって記せ。

(1993 年 京都大)

◆第4回 芳香族化合物◆

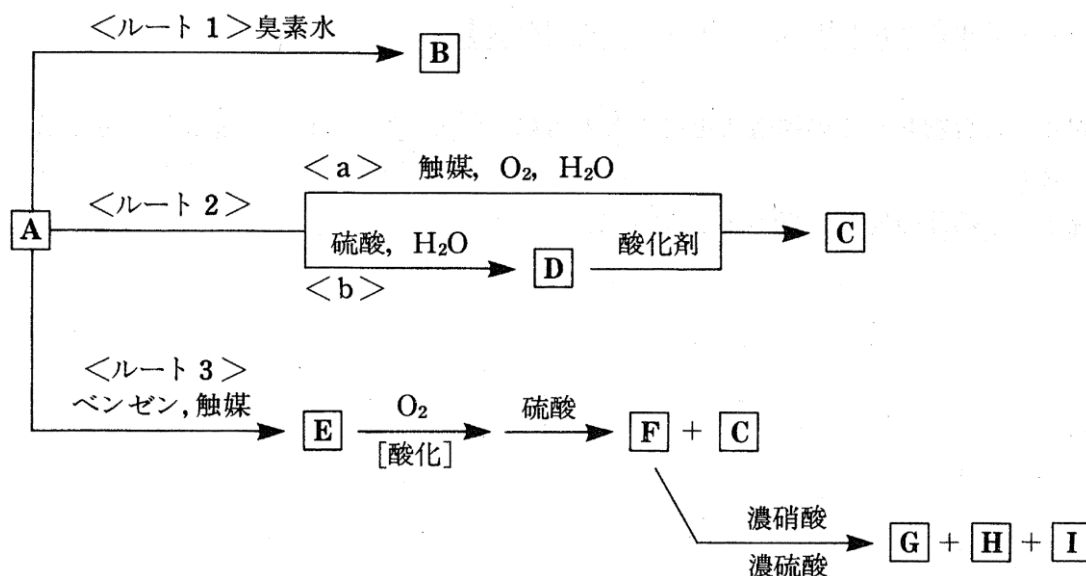
原子量：H=1.0，He=4.0，Li=7.0，C=12，N=14，O=16，F=19，Ne=20，Na=23，Mg=24，
Al=27，S=32，Cl=35.5，K=39，Ca=40，Mn=55，Fe=56，Cu=63.5，Zn=65.4，Br=80，
Ag=108，I=127，Ba=137，Pb=207，

アボガドロ定数 $6.0 \times 10^{23} / \text{mol}$ ，水のイオン積 $1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/l})^2$ ，ファラデー定数 $9.65 \times 10^4 \text{C/mol}$

気体定数 $8.3 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{l} / (\text{K} \cdot \text{mol}) = 8.2 \times 10^{-2} \text{atm} \cdot \text{l} / (\text{K} \cdot \text{mol})$

<予習用問題>

【1】化学式 C_3H_6 の化合物 A を原料とする下記の反応ルートに関する説明文を読み，問1～問4に答えよ。



<ルート1>

化合物 A を臭素水に通じると，臭素水の色が消え化合物 B となる。化合物 B には 2 つの立体配置があり，この 1 対の分子は（ ア ）の関係にある。

問1 化合物 A，B の構造式を書け。化合物 B については，2 つの立体配置が

わかるようにそれぞれの構造式を書くこと。

問2 （ ア ）に適切な用語を記入せよ。

<ルート2>

化合物 A から<ルート2><a>で化合物 C に至る反応では，フェーリング液を還元する化合物 J も得られると考えられるが，実際は化合物 C が生成する。また，化合物 C は<ルート2>に示したように，化合物 A から化合物 D を経た 2 段階の反応でも得ることができる。

問3 化合物 C，D，J の構造式を書け。

＜ルート 3＞

化合物 A とベンゼンの反応で化合物 E を得たのち、上記のルートに従い工業的に重要な化合物 F が誘導される。この工業的方法を（ イ ）という。化合物 F を濃硝酸で（ ウ ）すると、（ ウ ）が一回のみ起こった 2 種類の生成物 G と H が主に得られる。さらに、（ ウ ）が進むと最終的に化合物 I に至る。化合物 F は（ エ ）が可能であるため沸点が高く、また（ オ ）を示し水酸化ナトリウムと反応する。化合物 I は化合物 F と比べ、より強い（ オ ）を示す。

問 4 化合物 E～I の構造式を書くとともに、（ イ ）～（ オ ）に適切な語句を記入せよ。

（大阪大）

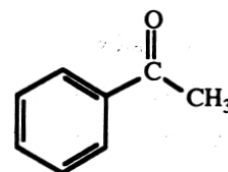
【2】次の〔1〕,〔2〕に答えよ。

〔1〕次の文章を読んで、問1～4に答えよ。

- ① A～Fはいずれも芳香族化合物である。
- ② AとBの分子式は C_7H_8O で、Cの分子式は $C_8H_{10}O$ である。
- ③ Aは水酸化ナトリウム水溶液によく溶けたが、BとCはあまり溶けなかった。
- ④ AとCはいずれも無水酢酸と反応してエステルを生成したが、Bはエステルを生成しなかった。
- ⑤ Aを適当な条件でニトロ化して、そのベンゼン環に1個のニトロ基を導入したとすると2種類のニトロ化合物を生成する可能性がある。
- ⑥ Cをおだやかな条件で酸化すると、 C_8H_8O の分子式で表される還元性の物質Dが得られた。
- ⑦ Dをさらにきびしい条件で酸化すると、 $C_8H_6O_4$ 分子式で表される2価のカルボン酸Eが得られた。
- ⑧ Eを加熱すると分子内で脱水反応を起こし、 $C_8H_4O_3$ の分子式で表される物質Fを生成した。

問1 1.08 gのAを完全燃焼させたときに発生する二酸化炭素の量は何gか求めよ。

問2 A～CおよびFの化合物の構造式を例と同程度に簡略化して書け。



構造式の例

問3 A～Dの中で塩化鉄(Ⅲ)水溶液によって青色を呈するものはどれか、記号で答えよ。

問4 BおよびEのベンゼン環に1個のニトロ基を導入した場合に、それぞれ最大で何種類のニトロ化合物を生成する可能性があるか、その数を答えよ。

〔2〕次のA群の記述に該当する化合物名をB群の中から選び記号で答えよ。

A 群

- (1) 常温で固体の物質であり、水によく溶けて強酸性を示す。
- (2) 熱に対して不安定な物質で、フェノールと反応すると橙赤色の物質を生じる。
- (3) 水銀塩の存在下でアセチレンに水を付加させることによって得られる物質で、還元性を示す。
- (4) カルボニル基を持つ化合物で、水と任意の割合で混ざりあう。還元性は示さない。
- (5) メタノールの酸化によって得られる気体で、刺激臭をもち、水によく溶ける。

B 群

- | | | |
|---------------|------------------|----------|
| (ア) アセチレン | (イ) アセトアルデヒド | (ウ) アセトン |
| (エ) エタノール | (オ) 塩化ベンゼンジアゾニウム | (カ) ギ酸 |
| (キ) サリチル酸 | (ク) ニトロベンゼン | (ケ) ベンゼン |
| (コ) ベンゼンスルホン酸 | (サ) ホルムアルデヒド | |

(神戸大)

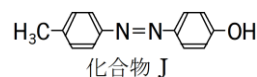
<NOTE>

<演習問題>

【1】炭素数が8以下の化合物A～Cがある。A～Cは全てベンゼン環を含んでいる。また、AとBはいずれも炭素と水素のみから構成されており、同一の分子式を有していることがわかっている。AとBを中性から塩基性条件下で過マンガン酸カリウムとともに加熱することで酸化し、その後中和処理をしたところ、Aからは化合物Dが、Bからは化合物Eが得られた。また、DはEに比べて炭素数が1つ少ないことがわかった。次に、Eを加熱したところ脱水を伴って分子式 $C_8H_4O_3$ の化合物Fが得られた。

化合物Cに無水酢酸を反応させると、分子式 $C_9H_{11}NO$ で示される化合物Gとなった。CとFの反応では、分子式 $C_{15}H_{13}NO_3$ で示される化合物Hが得られた。

①ここまでの実験結果から、Cとして複数の化合物が候補として考えられたため、つづいて以下の実験を行いその構造を決定した。まず、Cを希塩酸に溶解し、氷で冷やしながら亜硝酸ナトリウムを加えたところ、化合物Iが得られた。次に、Iをナトリウムフェノキシドと反応させ、その後適切な処理を行ったところ、右図に示す化合物Jが得られた。



- (1) 化合物A, B, D, E, Fの構造式を書け。
- (2) 下線部①に関して、化合物Cの候補として適切な構造式を全て書け。
- (3) 最終的に決定した化合物C, G, Hの構造式を書け。

(大阪大)

<NOTE>

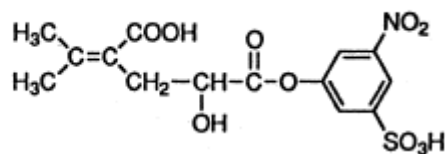
【2】次の文を読んで、問1～問5に答えよ。

化合物Aは、炭素、水素および酸素からなる。Aの20.7mgを完全燃焼させると、二酸化炭素51.0mgと水13.4mgが得られた。Aを濃い水酸化カリウム水溶液で加水分解すると、中性化合物BとC、および組成式 $C_4H_3O_2$ で表される酸性化合物Dが得られた。Dは、230℃に加熱すると分子内で脱水反応がおこり、酸無水物Eに変化した。Eは、分子式 $C_{10}H_8$ の芳香族炭化水素Fを酸化バナジウム触媒を用いて空気酸化することによっても得られる。一方、化合物Bは、水と任意の割合で溶けあう液体であり、銅触媒の存在下、高温で空気酸化すると〔ア〕に変化した。さらに、〔ア〕を酸化したところ、無色刺激臭の液体G(沸点101℃)が生じた。化合物Gは、〔イ〕とよばれ、〔ウ〕基をもつため、水に溶けて酸性を示した。また、〔エ〕基をもつため、赤紫色の硫酸酸性の過マンガン酸カリウム水溶液を脱色した。化合物Cは、分子内に1つの酸素原子と1つの不斉炭素原子をもつことがわかった。Cは、硫酸酸性の二クロム酸カリウム水溶液を用いておだやかに酸化すると化合物Hに変化した。Hは、分子内に1つの不斉炭素原子をもち、銀鏡反応を示した。

問1 化合物Aの組成式を記せ。

問2 化合物EおよびFの構造式を記入例にならって記せ。

構造式の記入例：



問3 本文中の〔 〕(ア)、(イ)に化合物名を、(ウ)、(エ)に官能基名をそれぞれ記せ。

問4 化合物Gに濃硫酸を加えて熱すると、脱水反応がおこり気体が発生する。この気体の化合物名を記せ。

問5 化合物HおよびAの構造式を問2の記入例にならって記せ。

(京都大)

<NOTE>

◆第5回 分離・実験操作◆

原子量：H=1.0，He=4.0，Li=7.0，C=12，N=14，O=16，F=19，Ne=20，Na=23，Mg=24，
Al=27，S=32，Cl=35.5，K=39，Ca=40，Mn=55，Fe=56，Cu=63.5，Zn=65.4，Br=80，
Ag=108，I=127，Ba=137，Pb=207，

アボガドロ定数 $6.0 \times 10^{23} / \text{mol}$ ，水のイオン積 $1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/l})^2$ ，ファラデー定数 $9.65 \times 10^4 \text{C/mol}$

気体定数 $8.3 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{l} / (\text{K} \cdot \text{mol}) = 8.2 \times 10^{-2} \text{atm} \cdot \text{l} / (\text{K} \cdot \text{mol})$

<予習用問題>

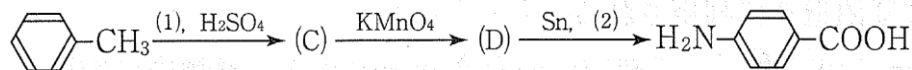
【1】次の文章を読み、以下の問いに答えよ。

化合物(A)は、分子式 $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{NO}_4$ で表され、アミド結合を有する化合物である。化合物(A)は水には溶けなかったが、炭酸水素ナトリウム水溶液には①気体を発生して溶けた。また、化合物(A)に塩化鉄(III)水溶液を加えると、紫色に呈色した。化合物(A)を加水分解すると、*p*-アミノ安息香酸と化合物(B)が得られた。*p*-アミノ安息香酸は水には溶けなかったが、塩酸には溶けた。塩酸に溶かした *p*-アミノ安息香酸に、氷で冷却しながら亜硝酸ナトリウムを加えたのち、温めると、②気体を発生して、化合物(B)が生成した。

問1 下線部①および②の気体を分子式で示せ。

問2 化合物(A)および(B)を構造式で示せ。

問3 *p*-アミノ安息香酸は、トルエンから下記のように3段階で合成できる。化合物(C)および(D)として最も適切なものを構造式で示せ。また、試薬(1)および(2)として最も適切なものを分子式で示せ。



(鳥取大)

【2】次の文章を読んで、問1～6に答えよ。

化学実験では、実験の内容や方法をよく理解しておくことや安全への注意が特に重要である。ベンゼンから化合物Aを約3.5g合成することを目的に次の実験を行った。

(ア) 容量約10 mLの試験管に3.0 mLの濃硝酸をとり、これに3.0 mLの濃硫酸を冷却しながら少しずつ加えて混ぜ合わせた。さらに、3.0 mLのベンゼンを数滴ずつ加えた。ベンゼンを添加中に、試験管内の温度が50～60℃以上に上がらないように、ときどき試験管を水につけて冷却した。その後、(イ) この試験管を約60℃の温水に入れ、振り混ぜながら約10分間加熱した。しばらく放置すると、(ウ)。試験管の内容物を水100 mLを入れた容量約200 mLのビーカーに注意深く注ぎ、ガラス棒でかき混ぜてから静置すると、(エ)。生成物を分離、分析したところ、化合物Aが3.2 g生成していることがわかった。

問1 下線部(ア)について、実験上の問題点を20字以内で答えよ。

問2 下線部(イ)の操作の目的は何か、15字以内で答えよ。

問3 空欄(ウ)と(エ)にあてはまる最も適切な文を次の(a)～(e)から選び記号で答えよ。

- (a) 粉末状の生成物が浮かんできた
- (b) 粉末状の生成物が沈殿してきた
- (c) 油状生成物が浮かんできた
- (d) 油状生成物が沈んできた
- (e) 均一な溶液となった

問4 この実験で得られた化合物Aの収率はベンゼンを基準にすると何%か、次の(a)～(f)から選び記号で答えよ。ただし、3.0 mLのベンゼンの質量は2.6 gである。また、収率とは化学反応式から計算した生成物の量に対する、実際に実験で得られた生成物の量の割合のことである。

- (a) 63% (b) 69% (c) 72% (d) 78% (e) 81% (f) 87%

問5 ベンゼンから化合物Aが生成する反応と反応様式が同じものを、次の(a)～(e)から選び記号で答えよ。

- (a) $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{CH}_2 = \text{CHCl}$
- (b) $\text{CH}_4 + 4\text{Cl}_2 \rightarrow \text{CCl}_4 + 4\text{HCl}$
- (c) $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_2 = \text{CHCl} + \text{HCl}$
- (d) $\text{CH}_2 = \text{CH}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$
- (e) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH} = \text{CH}_2 \rightarrow \text{CH}_2 = \text{CHCH} = \text{CH}_2 + \text{H}_2$

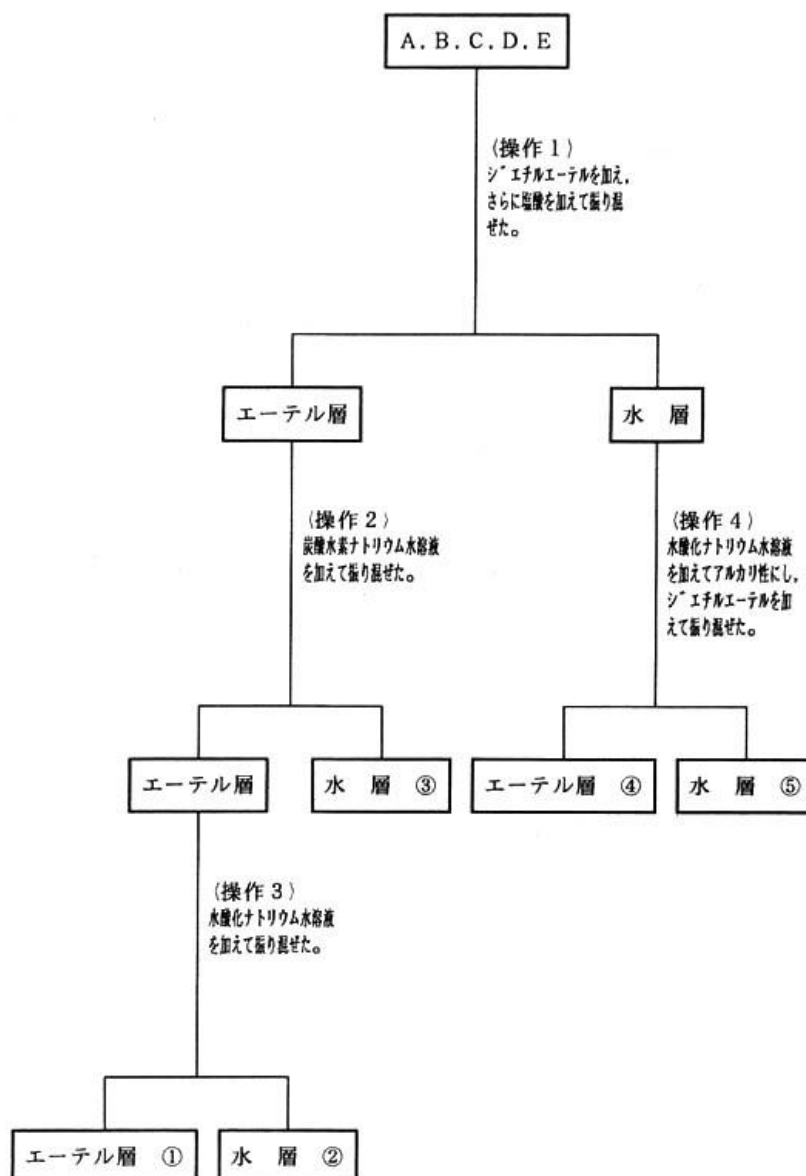
問6 化合物Aを含む5種類の有機化合物の混合物がある。各化合物の分離を目的として、図に示すような抽出操作1～4を行った。なお、A以外の化合物B、C、D、Eの構造は、次の1～4より推定せよ。

1. 化合物Bは分子式 C_6H_7N で、化合物Aの官能基を、ニッケルなどを触媒にして水素で還元すると得られる。
2. 化合物Cは分子式 $C_7H_6O_2$ で、トルエンの過マンガン酸カリウムによる酸化により得られる。
3. 化合物Dは分子式 C_6H_6O で、化合物Bのジアゾ化により得られる生成物との塩基性条件下でのカップリングにより、アゾ化合物を生じる。
4. 化合物Eは分子式 $C_2H_5NO_2$ で、化合物Bの官能基と化合物Cの官能基が同じ炭素に結合した構造をしている。

(1) エーテル層①、④には主としてどのような有機化合物が含まれるか、 C_2H_5CHO のような示性式で答えよ。

(2) 水槽②、③、⑤に主として溶解している有機化合物の状態を構造式で答えよ。

(神戸大)



<NOTE>

<演習問題>

【1】次の文章を読み、問1～問7に答えよ。

医薬品、染料、化粧品などの原料として有用なAは、次のようにしてフェノールから合成されている。すなわち、フェノールをナトリウムフェノキシドに変換したのち、高温高圧下で二酸化炭素と反応させることによりBとし、これを希硫酸で処理するとAが得られる。

Aは①酸性を示す2つの官能基、ア基およびイ基をもち、それらが互いにウ位の位置関係にあるため、②分子内でエ結合を形成することができる。また、Aには他に官能基の位置関係が異なる2つの異性体が存在するが、③Aの融点はそれらよりもかなり低いので容易に区別できる。

さらに、これらの官能基の反応性を利用して、次のような有用な医薬品が合成されている。④Aに無水酢酸を作用させると、ア基部分が反応して解熱鎮痛剤であるCを与える。このとき同時にオが生成する。また、⑤Aに酸触媒存在下でメタノールを作用させると、イ基部分が反応して筋肉などの鎮痛消炎剤であるDを与える。

問1 空欄ア～オにあてはまる化合物名または語句を記せ。

問2 化合物A～Dの構造式とその化合物名を記せ。

問3 下線部①に関して、化合物Aにある2つの官能基のうちどちらの酸性が強いのか。官能基名で答えよ。

問4 下線部②に関して、分子内で形成されるエ結合を点線で表した化合物Aの構造式を示せ。

問5 下線部③に関して、化合物Aが他の2つの異性体よりも融点が高い理由を45字以内で述べよ。

問6 下線部④の反応の操作は、実際には次のように行う。文中のカおよびキにあてはまる数値または語句を記せ。

A(1.0g)を試験管にとり、無水酢酸(2.0mL)を入れて溶かし、それに濃硫酸2～3滴を加えてよく振り、試験管を60℃の水に浸す。10分間加熱後、流水で試験管を冷やし、内容物を水20mLによくかき混ぜながらゆっくりと注ぐ。白色結晶が析出するのでこれをよくほぐしてろ過し、ろ紙上で数回冷水を用いて洗う。このとき、用いたAがすべてCになったとすると、カg(有効数字2桁)のCが得られる。この結晶に対して有機溶媒を用いてキという精製操作を行うと、より純度の高いCの結晶が得られる。

問7 下線部⑤の反応の操作は、実際には次のように行う。文中のクおよびケにあてはまる語句を記せ。

A(1.0g)を試験管にとり、メタノール(3.0mL)を入れて溶かし、それに濃硫酸2～3滴を加えてよく振り、試験管を60℃の水に浸す。10分間加熱後、流水で試験管を冷やす。このエステル化反応はク反応であるので、得られた溶液中には少量の原料Aが残っている。そこで、反応後の溶液を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液50mLによくかき混ぜながらゆっくりと注ぎ、この混合物からエーテルを用いてケという操作を行ってDを分離する。

(大阪大)

<NOTE>

【2】次の文を読み、各問いに答えよ。

[実験 1]

フェノール約 0.1 g を試験管に取り、この試験管を 50℃の温水につけてフェノールを融解させた。(a)約 3 mm 角のナトリウムを加えると、ナトリウムの表面から気体が発生し、ナトリウムは消失した。少量の水を加えると透明な溶液となった。

(b)この溶液に二酸化炭素を通じると白色に濁った。

[実験 2]

サリチル酸 0.10 g に質量パーセント濃度 1.2 %の水酸化ナトリウム水溶液 5.0 mL を加えて水溶液を得た。(c)この溶液に十分な量の二酸化炭素を通じた。

[実験 3]

フェノール約 0.1 g を水 10 mL に溶解し、臭素水を十分に加えると、白色沈殿が生じた。この沈殿をクロマトグラフィーによって分析すると、純物質であった。

[実験 4]

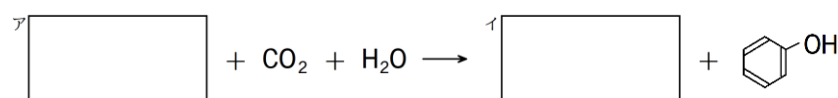
化合物 A, B, C は、それぞれトルエン、スチレン、リノール酸のいずれかであることがわかっている。これらの化合物 0.2 mL ずつをそれぞれ 2 本の試験管に取り分け、化学反応を利用して化合物の同定を行った。化合物をヘキサンに溶解し、臭素を 1 滴加えてよく振ると、化合物 A, B の入っている試験管では臭素の褐色が消え、化合物 C の試験管では臭素の褐色が消えなかった。また、化合物 A, B, C が入っている試験管に質量パーセント濃度 10 %の炭酸ナトリウム水溶液 2 mL を加えて穏やかに加熱すると、化合物 A の試験管のみ均一な溶液となり、化合物 B, C の試験管は 2 種類の液体が混ざらなかった。

(1) 下線部(a)で起こる反応の化学反応式を記せ。

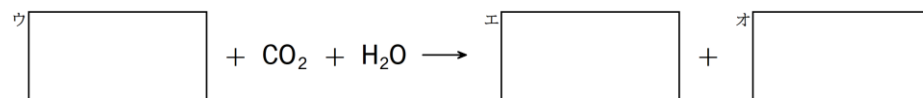
(2) 下線部(b), (c)の変化を表す次の化学反応式の空欄(ア)～(オ)に当てはまる

化合物を答えよ。有機化合物は構造式で示し、必要ならば反応の係数も含めること。

[下線部(b)の反応]



[下線部(c)の反応]



(3) 実験 3 の反応で得られた白色沈殿 60.2 mg を完全燃焼させると、48.0 mg の二酸化炭素が発生した。この分子 1 個あたり炭素原子 6 個を含んでいるとして、分子量を有効数字 3 桁で答えよ。(H=1.00, C=12.0, O=16.0, Na=23.0, Br=80.0)

(4) 実験 3 の白色沈殿が生成する反応の化学反応式を記せ。

(5) 化合物 A, B, C の名称を答えよ。

(6) 次の(ア)～(オ)の反応の中で、室温・暗所では進行しなかったが、光を当てることによって進行したものをすべて選べ。

- (ア) 水素と塩素を混合したところ、塩化水素が生成した。
- (イ) ベンゼンと塩素を混合し、鉄粉を加えたところ、クロロベンゼンが生成した。
- (ウ) ベンゼンと塩素を混合したところ、ヘキサクロロシクロヘキサンが生成した。
- (エ) エタンと塩素を混合したところ、クロロエタンが生成した。
- (オ) シクロプロパンと臭素を混合したところ、1,3-ジブロモプロパンが生成した。

(同志社大)

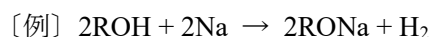
【3】次の文章を読み、下記の問いに答えよ。

不斉炭素を1つもつ化合物 A がある。その分子式は $C_{11}H_{12}N_2O_5$ で、

- (a)炭酸水素ナトリウムの水溶液に気体を発生しながら溶けた。化合物 A を水酸化ナトリウム水溶液と加熱したところ、パラ二置換ベンゼンの化合物 B が黄色の固体として沈殿した。この化合物 B は分子量 138 で、希塩酸によく溶けた。化合物 B をろ過で分離した後、ろ液に希塩酸を加えて酸性とし、エーテルで抽出したところ、エーテル層から白色の固体の化合物 C が得られた。定性分析の結果、化合物 C には窒素は含まれていなかった。また、化合物 B、C ともに不斉炭素はもっていなかった。
- (b)化合物 A を触媒（パラジウム）の存在下で水素を用いて還元し、化合物 D を得た。化合物 D は加熱すると高分子化合物 E になった。

(1) 化合物 A で、炭素、水素、窒素のそれぞれの含有率を、パーセント表示で小数第 1 位まで求めよ。

(2) 下線部(a)の反応について、化学反応式を書け。なお、化合物 A は、例にならって、反応に関わる官能基のみを示した化学式で書くこと。



(3) 化合物 A～E の構造式を示せ。

(4) 下線部(b)の還元は、通常、鉄あるいはスズと塩酸を作用させる。しかし、化合物 A を鉄と塩酸で反応させたが、化合物 D は得られなかった。その理由および生成物を記せ。

(2007 年 横浜市立大)

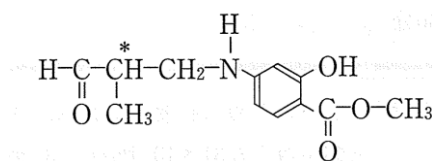
◆第6回 総合演習◆

原子量：H=1.0，He=4.0，Li=7.0，C=12，N=14，O=16，F=19，Ne=20，Na=23，Mg=24，
Al=27，S=32，Cl=35.5，K=39，Ca=40，Mn=55，Fe=56，Cu=63.5，Zn=65.4，Br=80，
Ag=108，I=127，Ba=137，Pb=207，
アボガドロ定数 $6.0 \times 10^{23} / \text{mol}$ ，水のイオン積 $1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/l})^2$ ，ファラデー定数 $9.65 \times 10^4 \text{C/mol}$
気体定数 $8.3 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{l} / (\text{K} \cdot \text{mol}) = 8.2 \times 10^{-2} \text{atm} \cdot \text{l} / (\text{K} \cdot \text{mol})$

<予習問題>

【1】以下の文章 (a) ～ (h) を読んで、問 1～5 に
答えよ。なお構造式は右の例にならって書け。

[構造式の記入例]



- (a) 化合物 A (分子式 $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$) は不斉炭素原子が
1 個あるベンゼン環を含有する化合物であり、
エステル結合を有する。
- (b) 化合物 A を塩基によって加水分解した後、中和すると化合物 B と化合物 C が
得られ、化合物 C にのみ不斉炭素原子が 1 個あった。
- (c) 化合物 B をアセチレンに付加させると化合物 D が生成した。
- (d) 化合物 D を塩基によって加水分解した後、中和すると化合物 E が生成した。また、
硫酸酸性の二クロム酸カリウム水溶液を用いてエタノールを酸化しても化合物 E が
生成した。化合物 E をさらに酸化すると化合物 B が生成した。
- (e) 化合物 E をフェーリング溶液に加えると、青色の溶液から (ア) 赤色の沈殿 が
生成した。
- (f) 2 mol の化合物 B を脱水剤と加熱すると 1 mol の化合物 F が生成した。化合物 F に
アニリンを作用させると化合物 G と化合物 B が生成した。
- (g) 化合物 C を酸化すると化合物 H が得られた。NaOH 水溶液に化合物 H とヨウ素を
加えたところヨードホルム (CHI_3) が生成した。この溶液を中和すると化合物 I が
得られた。化合物 I はトルエンを酸化して得ることもできた。
- (h) 化合物 C の分子内脱水反応により化合物 J (分子式 C_8H_8) が生成し、J には
不斉炭素原子は存在しなかった。

問 1 下線 (ア) で生じた赤色の沈殿の化合物名と化学式を書け。

問 2 化合物 D と化合物 F の化合物名を書け。

問 3 化合物 E と化合物 G の構造式を書け。不斉炭素原子があれば*を付記せよ。

問 4 化合物 I と化合物 J の化合物名を書け。

問 5 化合物 H と化合物 A の構造式を書け。不斉炭素があれば*を付記せよ。

(神戸大)

<NOTE>

【2】次の文を読んで、問1～問5に答えよ。

分子式 C_5H_{10} の鎖状炭化水素には、5個の構造異性体が存在する。これらをA, B, C, D, Eと名付ける。さらに、Aには2個の立体異性体A1とA2がある。これらの立体異性体は(ア)異性体という。

Aに水素を付加させて得られた炭化水素Fは、Bに水素を付加させて得られたものと同一である。

また、Cに水を付加させたところ、2種類の1価アルコールGとHを生成した。GとHをそれぞれ酸化剤である二クロム酸カリウムの希硫酸水溶液に入れて温めると、Gは酸化されなかったがHからは中性の化合物Jが得られた。化合物Jに①水酸化ナトリウム水溶液とヨウ素を加えると、特有のにおいのする黄色結晶が生成することが確認された。この反応は(イ)反応と呼ばれる。

一方、同じ分子式 C_5H_{10} の環状炭化水素には(ウ)個の構造異性体が存在する。

さらに、その中で②1, 2 - ジメチルシクロプロパンには立体異性体がある。

問1 A1とA2について、構造式を記入せよ。

問2 化合物B, G, Jの構造式を記入せよ。

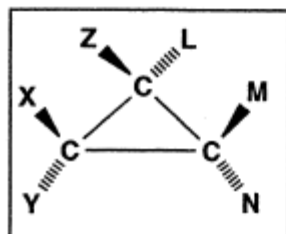
問3 (ア)～(ウ)に適切な語句あるいは数値を記入せよ。

問4 下線部①の反応はJのような化合物の確認に用いられる。この反応は下記の反応式で表される。(1)と(2)に適切な構造式を記入せよ。



問5 下線部②のすべての立体異性体について、立体配置が分かるように、記入例にならって構造式を記入せよ。

記入例：



炭素原子を紙面上に置いたとき、
—— は、紙面上にある結合を示す。また、
▲ は、紙面の表側に出ている結合を、
|||| は、紙面の裏側に出ている結合を示す。
L, M, N, X, Y, Zは原子または原子団である。

(京都大)

<NOTE>

<演習問題>

【1】

次の文章を読み、下の問いに答えよ。

化合物 A (分子式 $C_{13}H_{16}O_4$) について、次に示すような実験を行った。

〔実験 1〕化合物 A を水酸化ナトリウム水溶液と穏やかに加熱して、完全に加水分解させた。混合物が十分に冷えてから分液漏斗に移し、ジエチルエーテルを加えてよく振り混ぜたのち放置したところ、ジエチルエーテル層と水層に分離した。

〔実験 2〕ジエチルエーテル層をとり出し、ジエチルエーテルを蒸発させたところ、ヒドロキシ基をもつ芳香族化合物 B (分子式 $C_8H_{10}O$) が得られた。

〔実験 3〕化合物 B を酸化したところ、カルボキシル基をもつ芳香族化合物 C (分子式 $C_8H_8O_2$) が得られた。また化合物 B について分子内で脱水反応を行ったところ、芳香族炭化水素 D が得られた。

〔実験 4〕化合物 D を付加重合させたところ、樹脂が得られた。

〔実験 5〕実験 1 で得られた水層を濃塩酸で酸性にしたのち、蒸留装置に移した。この溶液を最初の半分の体積になるまで穏やかに蒸留したところ、留出液中に酢酸が検出された。

〔実験 6〕実験 5 で、蒸留装置に残った水溶液から水、塩酸および酢酸を完全に蒸発させたところ、食塩とともに化合物 E (分子式 $C_3H_6O_3$) が得られた。

〔実験 7〕化合物 E は不斉炭素原子をもち、水酸化ナトリウム水溶液を反応させたところ、ナトリウム塩を生成した。

- (1) 化合物 B の構造式を書け。
- (2) 化合物 D の構造式および化合物名を書け。
- (3) 実験 4 で得られた樹脂の名前を書け。
- (4) 化合物 E の構造式および化合物名を書け。ただし、不斉炭素原子に結合している置換基の立体配置は無視してよい。
- (5) 化合物 A の構造式を書け。ただし、不斉炭素原子に結合している置換基の立体配置は無視してよい。

(徳島大)

<NOTE>

【2】次の文章を読んで、問いに答えよ。構造式を記入するときは、記入例にならって記せ。なお、構造式の記入に際し、幾何異性体および光学異性体は区別しないものとする。

不斉炭素原子を1個もつ化合物H(分子式 $C_{27}H_{28}O_8$ ，分子量 480) に白金触媒の存在下で水素を付加させると、不斉炭素原子をもたない化合物I(分子式 $C_{27}H_{30}O_8$) が得られた。一方、化合物Hに含まれる4個のエステル結合を完全に加水分解すると4種類の化合物J, K, L, Mが得られた。化合物Jは一価カルボン酸であり、触媒を用いてトルエンを空気酸化しても得られる。分子式 C_3H_8O の化合物Kは酸化によりカルボニル基を有する化合物Nになった。化合物Nの水溶液は中性であった。化合物Nをフェーリング液に加えて沸騰水中で温めても赤色沈殿は生成しなかった。化合物Lは粘性の高いアルコールであり、高級脂肪酸とのエステルは油脂と呼ばれる。分子式 $C_7H_8O_4$ の化合物Mは同一炭素に2個のカルボキシ基が結合した二価カルボン酸である。化合物Mのカルボキシ基を2個とも水素原子に置き換えると、五員環構造を有するアルケン(シクロペンテン)になる。

問1 化合物JとLの化合物名を記せ。

問2 化合物KおよびNに関する記述として正しいものを(ア)～(オ)の中からすべて選び、記号で答えよ。

- (ア) 化合物KとNをそれぞれ完全燃焼させると、生成する二酸化炭素と水の物質量の比はともに3:4となる。
- (イ) 化合物Kに金属ナトリウムを加えると水素が発生し、炭酸水素ナトリウム水溶液を加えると二酸化炭素が発生する。
- (ウ) 化合物Kとエチルメチルエーテルは互いに構造異性体の関係にあり、前者の沸点は後者の沸点よりも高い。
- (エ) 1リットルの水に0.1 molの化合物Kと0.1 molのアニリン塩酸塩と一緒に溶かすとその溶液は中性となる。
- (オ) 化合物KとNはともにヨードホルム反応に陽性を示す。

問3 48.0 gの化合物Hを完全に加水分解すると、化合物Jは何g生成するか。

有効数字2桁で答えよ。

問4 化合物Hの構造式を記せ。

(2012年 京都大)

<NOTE>

◆第7回 共通テスト演習◆

第7回は共通テスト演習を行います。予習はありません。