

進研ゼミ 東大特講 \sqrt{T}

進研ゼミ 京大特講 \sqrt{K}

【実践授業】資料集

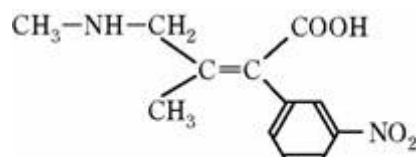
●京都大学	問題	2
	ポイント	3
	解答解説	5
●東京大学	問題	9
	ポイント	10
	解答解説	11
○ポイント	解答	14

進研ゼミ 京大特講 \sqrt{K}

【実践授業】問題

2006年度・前期 京都大学 化学問題Ⅲ

次の文を読んで、問1～問6に答えよ。ただし、原子量は $H=1.00$, $C=12.0$, $N=14.0$, $O=16.0$ とし、気体の 1.00mol の体積は標準状態で 22.4l とする。また、有機化合物の構造については立体異性体までを考慮するものとする。なお、構造式については右の記入例にならって示せ。



(構造式の例)

化合物A (分子式: $C_{15}H_{20}N_2O_2$) のアミド結合を完全に加水分解したところ、化合物B (分子式: $C_4H_6O_2$)、化合物C、化合物D (分子式: $C_4H_{11}N$) からなる①混合物が得られた。化合物Bは鎖式(非環式)化合物であり、化合物Cはベンゼン誘導体であることがわかっている。下線部①の混合物に十分量の希塩酸とジエチルエーテルを加えたところ、化合物Bだけがジエチルエーテルに溶け込んだ。次に、取り出したジエチルエーテル溶液に十分量の炭酸水素ナトリウム水溶液を加えたところ、化合物Bが水溶液に溶け込んだ。また、下線部①の混合物に十分量的の水酸化ナトリウム水溶液とジエチルエーテルを加えたところ、化合物Dだけがジエチルエーテルに溶け込んだ。

化合物B (0.200g) は②白金の存在下、③水素を吸収して化合物Eとなった。化合物Eは **ア** 基を有しており、これを④硫酸とともに2-メチル-1-プロパノール(イソブチルアルコール)中で加熱したところ、⑤エステルが生成した。

下線部②と④で示された物質は、化学反応に対する役割から **イ** と呼ばれ、一般に少量ではたらき、反応の **ウ** を低下させ、**エ** を増大させる一方、反応熱を変化させない。また、**イ** が反応する物質と混ざり合って作用するか、混ざり合わずに作用するかによって、**イ** を分類することがある。この観点からは、下線部④の物質は **オ** に分類できる。

問1 **ア** ~ **オ** にそれぞれ適切な語句を記入せよ。

問2 下線部③について、吸収される水素の標準状態での体積 (l) を有効数字3けたで答えよ。

問3 下線部⑤のエステルの分子式を示せ。

問4 化合物Bについて、問題文の条件に合致するものの構造式を記入例にならってすべて示せ。

問5 化合物Cについて、問題文の条件に合致するものの構造式を記入例にならってすべて示せ。

問6 分子式 ($C_4H_{11}N$) を有する化合物には複数の構造が考えられるが、その中には問題文の条件から化合物Dとなり得ないものもある。化合物Dになり得ないものの構造式を記入例にならってすべて示せ。



進研ゼミ 京大特講 √K

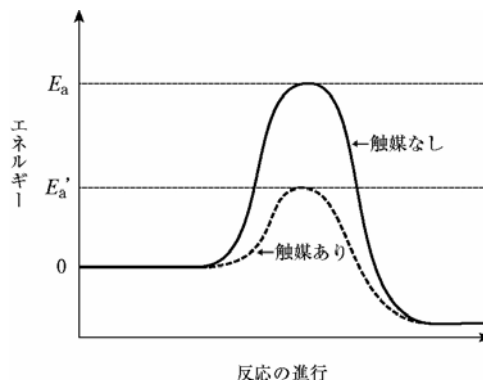
【実践授業】ポイント

空欄に当てはまる化学式，物質名，構造式を含む反応式の例を入れて完成しよう

(1) 触媒

活性化エネルギーの小さい反応経路をつくる物質

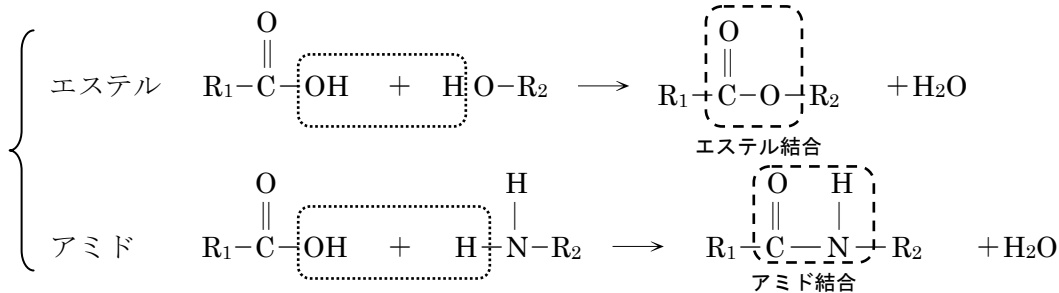
- 均一触媒 ……反応物と均一に混じり合う
(例) 溶液反応の酸，塩基触媒
- 不均一触媒 ……固体触媒
(例) 接触法 ()
オストワルト法 ()



(2) 抽出による混合物の分離

- ① 水によく溶ける ……低級の (アルコール，アルデヒド，ケトン，カルボン酸)
糖，アミノ酸，スルホン酸，塩
- ② HCl(aq) に溶ける ……塩基 ()
- ③ NaOH(aq) に溶ける ……酸 ()
- ④ NaHCO₃(aq) に溶ける ……炭酸よりも強い酸 ()

(3) 構造決定の難問はエステル，アミド (ペプチド) にあり！



※加水分解生成物の個数

(例) エステルの加水分解の場合

①生成物が1種類…… () → ()

•

②生成物が2種類…… () → ()

•

•

②生成物が3種類…… ()

• 酸 + 酸 + 2価アルコール

• 2価の酸 + アルコール + アルコール

• ()



進研ゼミ 京大特講 √K

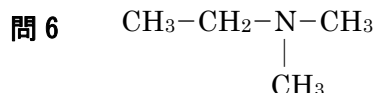
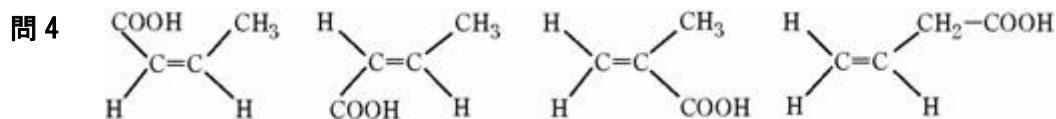
【実践授業】解答解説

解答

問1 ア カルボキシル (カルボキシも可) イ 触媒 ウ 活性化エネルギー
エ 反応速度 (反応の速さも可) オ 均一触媒 (均一系触媒も可)

問2 $5.21 \times 10^{-2}l$ (0.0521lも可)

問3 $C_8H_{16}O_2$



解説

<MEMO>

問1 ア 問題文より, 化合物 B は炭酸水素ナトリウム水溶液と反応して溶けることから, 炭酸より強い酸であることがわかり, 化学式からカルボン酸と推定できる。

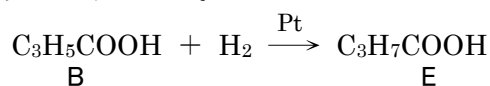
イ~オ ここで用いられている白金や硫酸のように, 反応を促進する (反応速度を上げる) がそれ自身は反応の前後で変化しない物質を触媒という。触媒は一般に少量ではたらき, 反応の活性化エネルギーを低下させて反応を促進する。このとき反応熱は変わらない。また, 化学平衡にも影響を与えない。硫酸のように反応物と均一に混ざり合って作用する触媒を均一触媒といい, 白金のように反応物と混ざり合わずに作用する触媒を不均一触媒という。



進研ゼミ 京大特講 √K

<MEMO>

問2 問1のAより化合物Bはカルボン酸であるから、化合物Bの分子式 $C_4H_6O_2$ より、示性式は C_3H_5COOH である。炭化水素基の部分は C_3H_5- となり、環状構造が存在しないので $C=C$ 二重結合が1箇所あることがわかる。したがって、化合物に水素が付加する反応式は次のようになる。

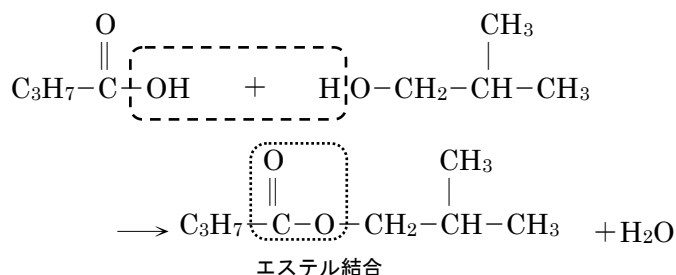


反応式より、 C_3H_5COOH (=86.0) の1 molに付加する H_2 も1 molなので、0.200gに付加する水素は、

$$22.4 \times \frac{0.200}{86.0} = 0.0521 \text{ [l]}$$

したがって、吸収した水素の標準状態における体積は、 $5.21 \times 10^{-2} \text{ l}$ である。

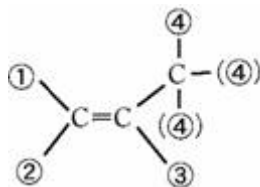
問3 問2より化合物Eの構造式は $C_3H_7-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-OH$ である。また、2-メチル-1-プロパノールの構造式は $C^3H_3-C^2H-C^1H_2-OH$ となるので、エステル化の反応式は、



となり、生成物の化学式は $C_8H_{16}O_2$ となる。

問4 問2より化合物Bの示性式は C_3H_5COOH である。カルボキシル基部分を除いた炭素骨格を示すと、 $C=C$ 二重結合が1箇所あることから、右のようになる。

6箇所ある手に5つの $-H$ と1つの $-COOH$ をつければよい。 $-COOH$ のつけ方は①~④の4通りある(①と②は幾何異性体になる)。

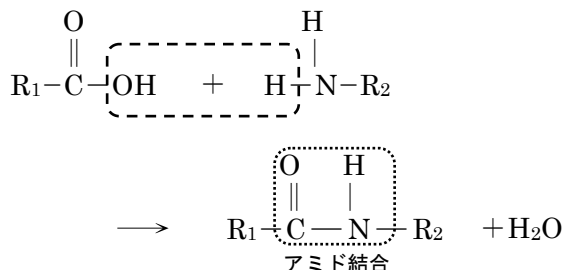


進研ゼミ 京大特講 √K

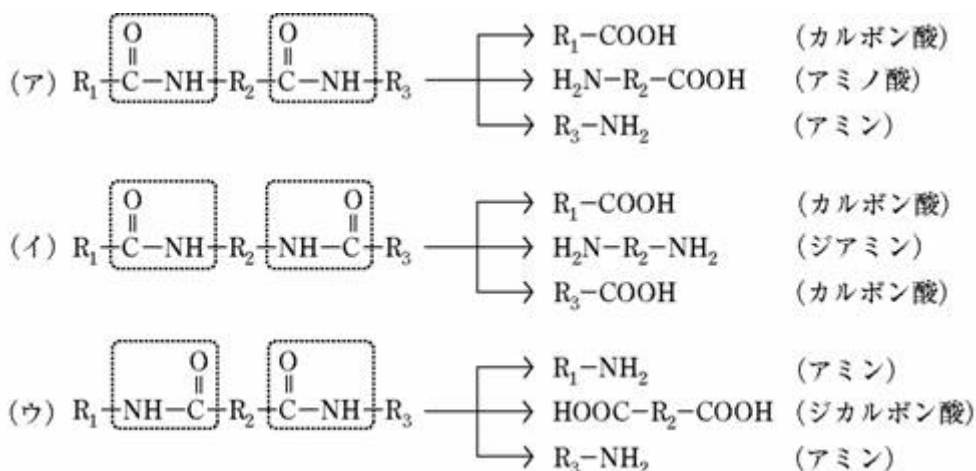
問5 【アミドと構造決定】

<MEMO>

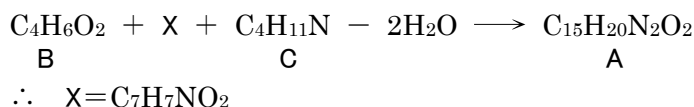
カルボン酸とアミンとの縮合生成物をアミドという。



化合物Aのアミド結合を切って、3種類の化合物B~Dを得たので、Aにはアミド結合が2つあると推定できる。したがって、可能な構造は次の3種である。



化学式より、BのC₄H₆O₂はカルボン酸、DのC₄H₁₁Nはアミンと考えられるので、この化合物Aの構造式は(ア)と推定され、Cはアミノ酸である。AはB、C、Dの縮合体なので、



芳香族のアミノ酸なので、C₆H₄(NH₂)COOHとなる。ベンゼンの2置換体には位置異性体(ortho-, meta-, para-)が存在することに注意すると、解答のように構造式は3つ書ける。

【確認】

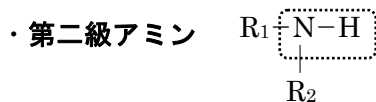
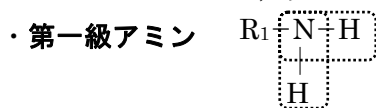
加水分解生成物のB~Dの溶解性を考えると、CとDは塩酸に溶けるので塩基性の官能基をもつ。また、BとCは水酸化ナトリウム水溶液に溶けるので、酸性の官能基をもつ。したがって、Bはカルボン酸、Cは両性のアミノ酸、Dはアミンと推定してよい。



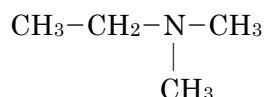
進研ゼミ 京大特講 \sqrt{K}

問6 C₄H₁₁Nについては、次の3つのタイプのアミンを考える。

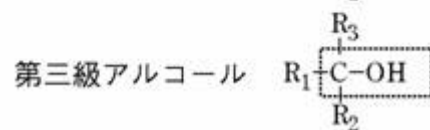
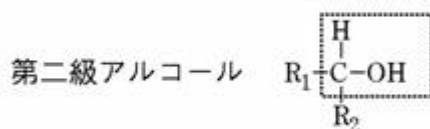
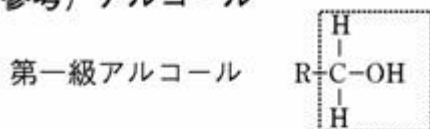
<MEMO>



これらのうち、カルボン酸との結合に必要な H 原子と結合する N 原子をもたない第三級アミンは、アミド結合をつくることができない。したがって、D の可能性のない構造は、



(参考) アルコール

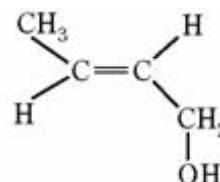


進研ゼミ 東大特講 \sqrt{T}

【実践授業】問題

2006 年度・前期 東京大学 第3問 I

次の文章を読み、問ア～エに答えよ。原子量は H : 1.0, C : 12.0, O : 16.0 とし、構造式は右の例にならって解答せよ。



(構造式の例)

有機化合物の構造は、一般に次のような手順で決定される。まず、元素分析によって を決定する。次に、沸点上昇度または凝固点降下度などを測定して を決定し、 と から分子式を決める。分子式が決定できても、化合物の構造が決定できたことにはならない。炭素原子の結合の仕方は多様であり、結合の仕方が異なる複数の分子が存在しうるためである。これらの化合物は、互いに の関係にあるという。 を区別するためには、様々な化学的および物理的性質の違いを利用する。

ここに $C_3H_8O_2$ の 3 種類の化合物 A, B, C がある、① これらの化合物をエーテルに溶解し十分量のナトリウムを加えたところ、1mol の A と B からは 1mol の水素が発生したのに対し、1mol の C からは 1/2mol の水素が発生した。 また、化合物 A, B, C を水に溶解し、塩基性条件下でヨウ素を加えて加熱すると、B からのみ黄色沈殿が生成した。次に、化合物 A, B, C を適当な条件で酸化剤と反応させたところ、それぞれから生じた化合物 D, E, F はすべて酸性を示した。分子式はそれぞれ D : $C_3H_4O_4$, E : $C_3H_4O_3$, F : $C_3H_6O_3$ であった。さらに、化合物 F は酸触媒の存在下で水を加えて加熱しても変化しなかったことから、エステルではないことがわかった。

ア ～ に適当な語句を入れよ。

イ 化合物 A 1.0g を完全燃焼させると、何 g の二酸化炭素が生成するか。有効数字 2 桁で答えよ。また計算式も示せ。

ウ 下線①のように、ナトリウムと反応して水素を発生する官能基にはどのようなものがあるか。名称を一つあげよ。

エ 化合物 A, B, C の構造式を示せ。



進研ゼミ 東大特講 √T

【実践授業】ポイント

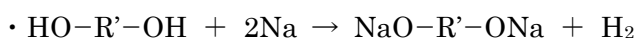
空欄に当てはまる構造式，構造式を含む反応式の例を入れて完成しよう

(1) ナトリウムによるH₂の発生

- ① ヒドロキシ基の検出反応

(例)

- ② -OH 2molからH₂は 1mol



(2) アルコールの酸化

- ① 第一級アルコール $R-CH_2-OH \xrightarrow{-H_2} R-CHO \xrightarrow{+O} R-COOH$
(アルデヒド) (カルボン酸)

•

•

- ② 第二級アルコール $R_1-\overset{R_2}{\underset{|}{CH}}-OH \longrightarrow R_1-\overset{R_2}{\underset{|}{C}}=O$
(ケトン)

•

•

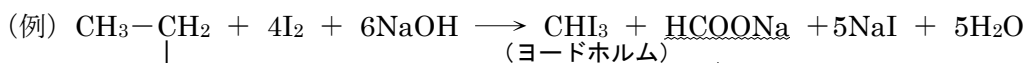
- ③ 第三級アルコール $R_1-\overset{R_2}{\underset{R_3}{\underset{|}{C}}}-OH \longrightarrow \times$

(3) ヨードホルム反応

- ① $CH_3-\underset{OH}{\underset{|}{CH}}-R$ または $CH_3-\overset{O}{\underset{||}{C}}-R$ の検出 (RはH原子または炭化水素基)

(例)

- ② C原子の1個少ないカルボン酸の合成法



→炭素数 2

↓
炭素数 1



進研ゼミ 東大特講 √T

【実践授業】解答解説

解答

ア 1 組成式 (実験式) 2 分子量 3 異性体

イ 化合物 A の完全燃焼の化学反応式は



$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$ (=76.0) の 1 mol から CO_2 (=44.0) も 1 mol 発生するので、1.0 g から発生する CO_2 の質量は、

$$44.0 \times \frac{1.0}{76.0} \times 3 = 1.73 \text{ [g]}$$

答 1.7g

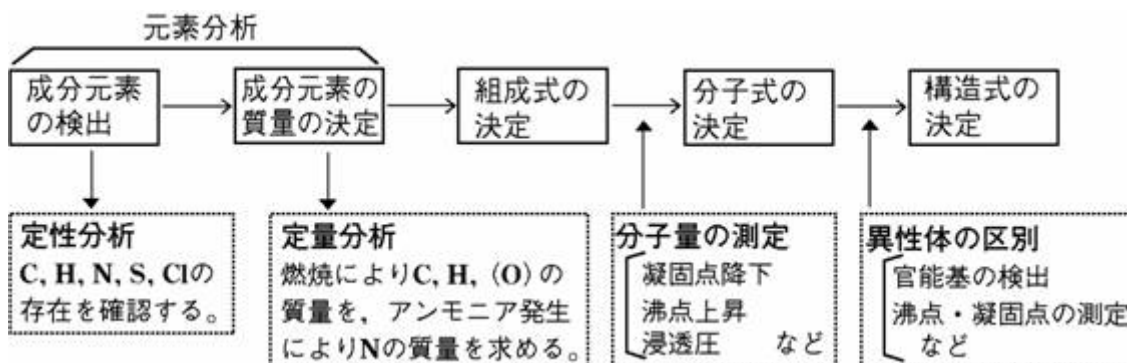
ウ ヒドロキシ基 (カルボキシル基 (カルボキシ基), スルホ基も可)

エ A $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ B $\text{CH}_3-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{OH}$

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

解説

ア 構造式決定のプロセスは以下の通り。



イ すでに化合物Aの分子式 $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$ が与えられているので、完全燃焼の化学反応式を書き、化学反応式の係数から物質量の関係をおさえて生成した CO_2 の質量を求めればよい。



進研ゼミ 東大特講 \sqrt{T}

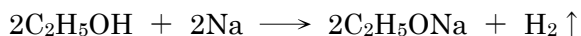
<MEMO>

ウ ナトリウムと反応して水素を発生する化合物の例として、

- ・アルコール（アルコール性ヒドロキシ基-OHをもつ）
- ・フェノール（フェノール性ヒドロキシ基-OHをもつ）
- ・カルボン酸（カルボキシル基-COOHをもつ）
- ・ベンゼンスルホン酸（スルホ基-SO₃Hをもつ）

などがある。

例えば、エタノール（1価アルコール）は、ナトリウムと以下のような反応を示し、水素が発生する。



このとき、エタノール（1価アルコール）と水素の物質質量比が2:1になっている。

エ 化合物A~Cの分子式はC₃H₈O₂である。酸素Oを除くとC₃H₈（プロパン）となるから、この化合物には不飽和結合や環状構造は存在せず、単結合のみで構成される鎖状構造をとる。

〔ナトリウムとの反応〕

ウで触れたように、1価アルコール（分子内に-OHが1箇所）ではナ

トリウム 1mol に対し水素は $\frac{1}{2}$ mol 発生するので、

- ・ A, B ; ナトリウム 1mol に対し水素が 1mol 発生

…… 分子内に-OH が 2 箇所

- ・ C ; ナトリウム 1mol に対し水素が $\frac{1}{2}$ mol 発生

……分子内に-OH が 1 箇所

〔ヨードホルム反応〕

ヨードホルム反応は、 $\text{R}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{CH}_3$ または $\text{R}-\underset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{CH}_3$ の

構造の検出に用いる。

- ・ B ; ヨードホルム反応陽性……二重結合は存在しないから、

この化合物は $\text{R}-\underset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{CH}_3$ の構造をもつ。

OH

- ・ A, C ; ヨードホルム反応を示さない…… $\text{R}-\underset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{CH}_3$ の構造をもたない。



進研ゼミ 東大特講 \sqrt{T}

〔酸化生成物〕

<MEMO>

第一級アルコールは酸化されるとアルデヒドを経てカルボン酸になり、第二級アルコールは酸化されるとケトンになる（なお、第三級アルコールは酸化されにくい、今回は C の数が 3 なので、第三級アルコールはありえない）。

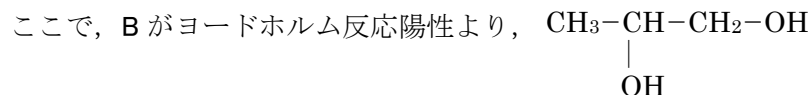
〔構造の決定〕

以上より、構造を決定する。

・ A, B ; 分子内に -OH が 2 箇所あるので、考えられる構造は、

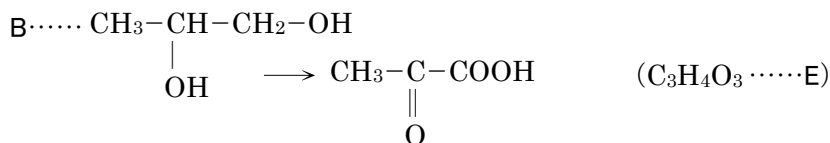
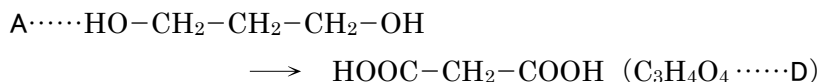


のいずれかである。

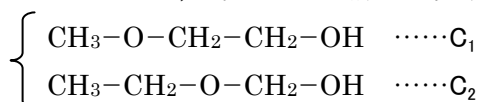


と構造が決まり、A は残りの $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ と決まる。

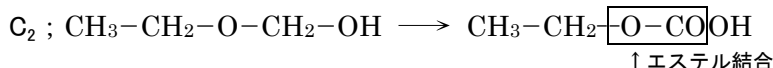
念のため、酸化生成物は、



・ C ; 分子内に -OH が 1 箇所あり、また、ヨードホルム反応を示さないことから、考えられる構造は以下の 2 通りである。



それぞれの酸化生成物を書き出すと、以下のようになる。



これらはいずれも分子式は $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ となるが、 C_2 からの生成物にはエステル結合が存在し、F の条件を満たさない。よって、条件を満たすのは C_1 だけであり、これが C の構造式と決まる。



進研ゼミ 京大特講 √K

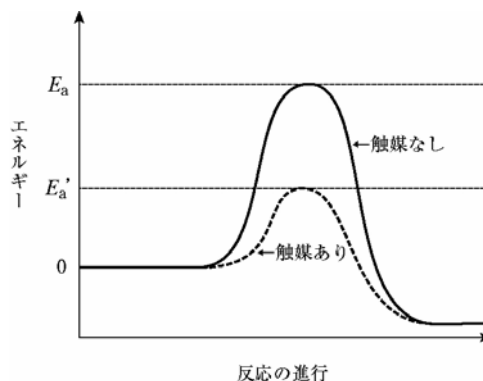
【実践授業】ポイント 解答

ポイントを確認しよう

(1) 触媒

活性化エネルギーの小さい反応経路をつくる物質

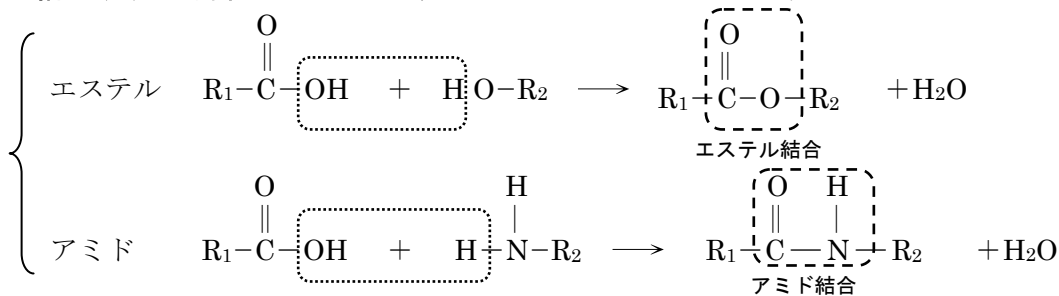
- 均一触媒 ……反応物と均一に混じり合う
(例) 溶液反応の酸, 塩基触媒
- 不均一触媒 ……固体触媒
(例) 接触法 (V_2O_5)
オストワルト法 (Pt)



(2) 抽出による混合物の分離

- ① 水によく溶ける ……低級の (アルコール, アルデヒド, ケトン, カルボン酸)
糖, アミノ酸, スルホン酸, 塩
- ② HCl(aq) に溶ける ……塩基 (**アミン**)
- ③ NaOH(aq) に溶ける ……酸 (**カルボン酸, フェノール類**)
- ④ $NaHCO_3$ (aq) に溶ける ……炭酸よりも強い酸 (**カルボン酸**)

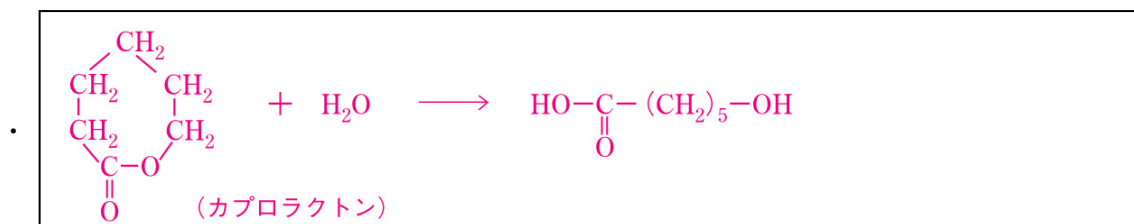
(3) 構造決定の難問はエステル, アミド (ペプチド) にあり!



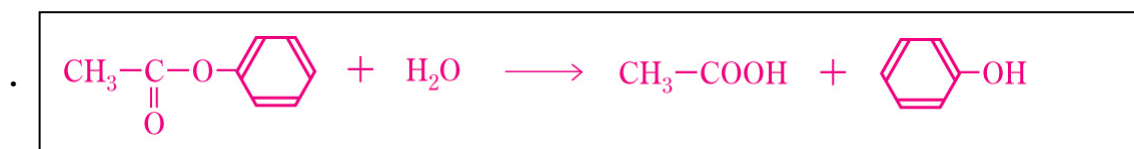
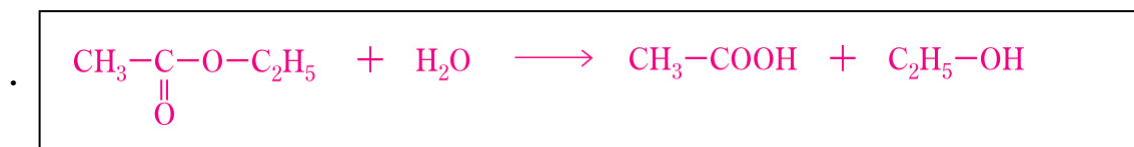
※加水分解生成物の個数

(例) エステルの加水分解の場合

①生成物が1種類…… (環状モノエステル (ラクトン)) → (ヒドロキシ酸生成)

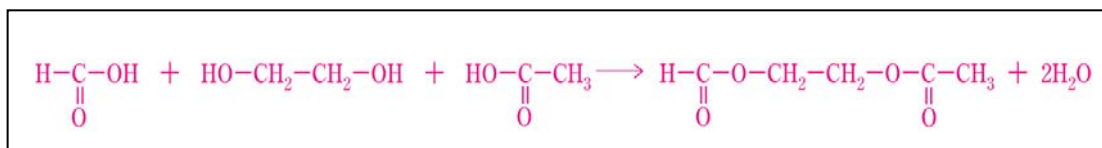


②生成物が2種類…… (鎖式モノエステル) → (酸とアルコール (フェノール類))

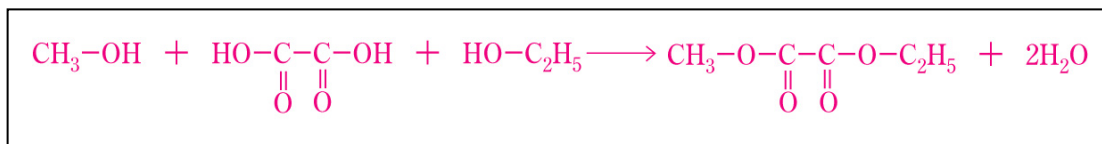


②生成物が3種類…… (ジエステル)

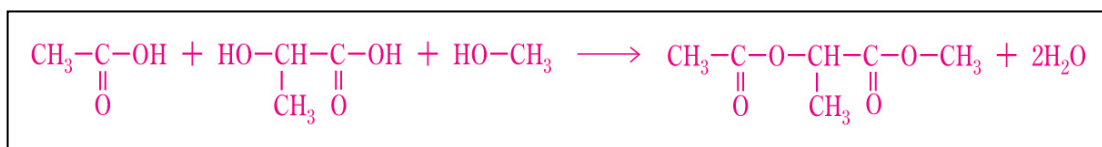
・酸 + 酸 + 2価アルコール



・2価の酸 + アルコール + アルコール



・ (酸 + アルコール + ヒドロキシ酸)



進研ゼミ 東大特講 \sqrt{T}

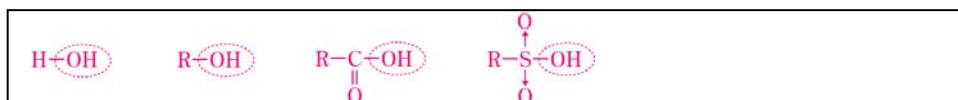
【実践授業】ポイント 解答例

ポイントを確認しよう

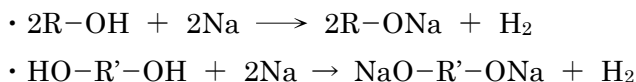
(1) ナトリウムによる H_2 の発生

- ① ヒドロキシ基の検出反応

(例)



- ② $-\text{OH}$ 2molから H_2 は 1mol

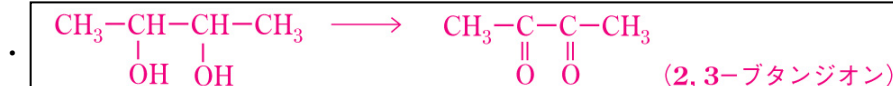


(2) アルコールの酸化

- ① 第一級アルコール $\text{R}-\text{CH}_2-\text{OH} \xrightarrow{-\text{H}_2} \text{R}-\text{CHO} \xrightarrow{+\text{O}} \text{R}-\text{COOH}$
(アルデヒド) (カルボン酸)



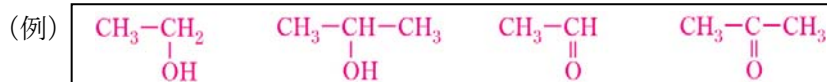
- ② 第二級アルコール $\text{R}_1-\overset{\text{R}_2}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{OH} \longrightarrow \text{R}_1-\overset{\text{R}_2}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{O}$
(ケトン)



- ③ 第三級アルコール $\text{R}_1-\overset{\text{R}_2}{\underset{\text{R}_3}{\underset{|}{\text{C}}}}-\text{OH} \longrightarrow \times$

(3) ヨードホルム反応

- ① $\text{CH}_3-\underset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{R}$ または $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}$ の検出 (RはH原子または炭化水素基)



- ② C原子の1個少ないカルボン酸の合成法

