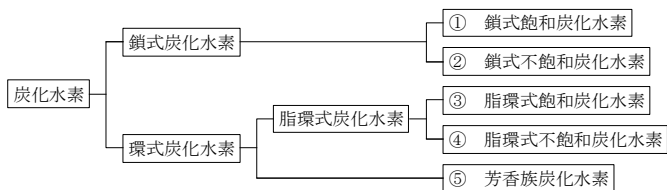


1 炭化水素の分類 [2014 日本医科大]

炭素と水素からなる化合物は炭化水素とよばれ、炭素原子の結合の仕方によって以下の①～⑤のように分類される。



問1 ①～⑤に分類されるものを、下記の化合物 (a)～(i) の中からすべて選べ。

- ① [] ② [] ③ []
④ [] ⑤ []

- (a) ヘキサン (b) シクロヘキサン (c) アセチレン
(d) エチレン (e) ナフタレン (f) シクロヘキセン
(g) ジエチルエーテル (h) エタノール (i) トルエン

問2 C_5H_{12} の分子式で表される化合物は、①～⑤のどれに分類されるか。該当する番号をすべて答えよ。 []

問3 C_5H_{10} の分子式で表される化合物は①～⑤のどれに分類されるか。該当する番号をすべて答えよ。 []

2 分子式・構造式の推定 [2017 学習院大]

化合物 A は、分子量 100 以下の不飽和炭化水素である。化合物 A 1.08 g に十分な量の臭素を作用させると、4.28 g の化合物 B が生成した。また、化合物 A に触媒を用いて水素を付加させると、メチル基をもたない化合物 C が生成した。(H=1.0, C=12, Br=80)

- (a) 化合物 A の分子式を求めよ。 []
(b) 化合物 B および C の構造式を書け。



3 炭化水素の異性体 [2014 星薬科大]

分子量 70 の炭化水素 21 mg を完全に燃焼させると、二酸化炭素 66 mg と水 27 mg が生じた。(H=1.0, C=12, O=16)

問1 この炭化水素には構造異性体がいくつあるか。ただし、立体異性体を含めない。 []

- (ア) 1 (イ) 2 (ウ) 3 (エ) 4 (オ) 5
(カ) 6 (キ) 7 (ク) 8 (ケ) 9 (コ) 10

問2 問1の構造異性体のうち、低温でオゾンと反応するものはいくつあるか。 []

- (ア) 1 (イ) 2 (ウ) 3 (エ) 4 (オ) 5
(カ) 6 (キ) 7 (ク) 8 (ケ) 9 (コ) 10

問3 問1の構造異性体のうち、すべての炭素原子が常時、同一平面上にあるものはいくつあるか。 []

- (ア) 1 (イ) 2 (ウ) 3 (エ) 4 (オ) 5
(カ) 6 (キ) 7 (ク) 8 (ケ) 9 (コ) 10

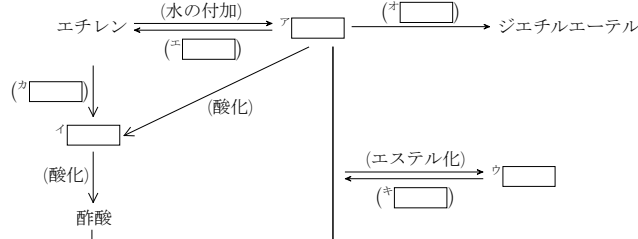
4 異性体の数 [1994 上智大]

次の文中の [] にあてはまる数字を記せ。

- (1) C_4H_8 の分子式をもつ分子のうち、環を含まない構造のものは A [] 種ある。その中で、シス-トランス異性体の関係にあるものは B [] 対ある。
(2) ベンゼン環に $-CH_3$ 基 1 個と $-NO_2$ 基 2 個が結合した場合の異性体の数は C [] である。

5 エチレンの関連化合物 [2014 北里大]

下の反応経路図に関する次の問1～問3に答えよ。



問1 図中の空欄 (ア)～(ウ) にあてはまる化合物を、次のうちから選べ。

- ① アセチレン ② アセトアルデヒド ③ アセトン
④ エタノール ⑤ エタン ⑥ ギ酸
⑦ 酢酸エチル ⑧ ホルムアルデヒド ⑨ メタノール
⑩ 無水酢酸

問2 図中の空欄 (エ)～(キ) にあてはまる反応の名称を、次のうちから選べ。

- ① 分子間の脱水 ② 分子内の脱水 ③ 酸化 ④ 還元
⑤ 加水分解 ⑥ 付加重合 ⑦ ジアゾ化 ⑧ 異性化
⑨ 縮重合 ⑩ ニトロ化

問3 次の化合物のうちから、常圧下で融点をもっとも高いものを選べ。 []

- ① エチレン ② 酢酸 ③ ジエチルエーテル ④ 水

6 アセチレンの性質と反応 [2016 横浜国立大]

アセチレンは最も簡単なアルキンで、広く種々の化学製品を製造する工業原料として用いられてきた。アセチレンに、銅触媒を用いて等しい物質量のシアン化水素を

ア [] させると、ビニル化合物の一つである イ [] が得られる。イ [] を ア [] 重合させると、衣料・毛布・敷物などに用いられる合成繊維の主成分が得られる。

一方、アセチレンに亜鉛触媒を用いて等しい物質量の酢酸を ア [] させると、酢酸ビニルが得られる。① 酢酸ビニルから得られるエステル結合をもつ高分子化合物を加水分解すると、水溶性の高分子化合物である ウ [] が得られる。② アセチレンに水を ア [] させて得られると考えられる化合物 A は不安定で、ただちに化合物 B

になるので、アセチレンと水から得られる生成物を重合させて ウ [] を得ることはできない。したがって、酢酸ビニルを経て合成繊維ビニロンの原料となる ウ [] が作られている。

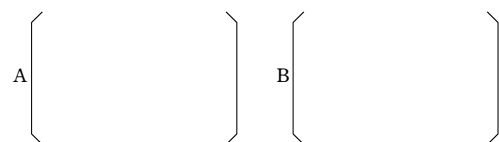
(1) アセチレンは、炭化カルシウムに水を作用させると発生させることができる。この方法でアセチレンを発生させる反応の化学反応式を示せ。



(2) 文中の空欄 (ア)～(ウ) にあてはまる適切な語句または物質名を記せ。

(3) 下線部 ① で、重合させて得られた高分子化合物中のエステル結合を加水分解したところ、平均重合度 500、平均分子量 (数平均分子量) 2.62×10^4 の水溶性の高分子化合物 ウ [] が得られた。重合で得られた高分子化合物中の加水分解されたエステル結合の割合 (%) を求めよ。(H=1.00, C=12.0, O=16.0) [] %

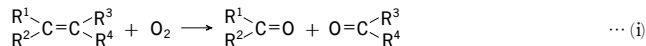
(4) 下線部 ② の一連の反応は次の化学反応式で表すことができる。化合物 A, B の構造式を示せ。



7 炭化水素の反応 [2015 首都大学東京]

分子式が C_5H_{10} である炭化水素 X と Y について、次の実験 ①～③を行った。以下の(1)～(5)の問いに答えよ。シス・トランス異性が存在する場合には、シス体とトランス体の区別が分かるように書くこと。

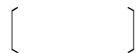
- ① X と Y の入ったそれぞれの試験管に、臭素水を数滴加えたところ、いずれもすぐに色が消えた。
- ② 一般に硫酸酸性条件下で過マンガン酸カリウムを用いて酸化反応を行うと、以下の式のような反応を起こすことが知られている。ただし $R^1 \sim R^4$ は、炭化水素基または水素を示す。



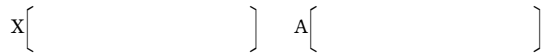
X を硫酸酸性条件下で過マンガン酸カリウムで酸化すると、化合物 A と二酸化炭素および水を生じた。また、 A はヨードホルム反応陽性であった。

- ③ Y に水を付加させたところ、主生成物の B と少量の C が得られた。ただし、不飽和結合への水の付加反応は、結合している水素の数が多い方の炭素に水素が優先して付加することが知られている。さらに、それぞれをクロム酸を用いて酸化すると、 C は酸化されてケトン D を生じたが、 B は酸化されなかった。

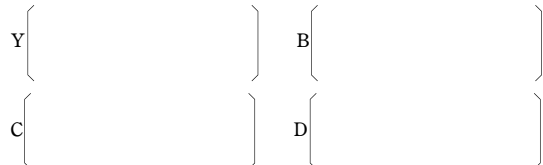
- (1) 分子式が C_5H_{10} で、臭素水を加えるとすぐに色が消える化合物として適切な構造式をすべて書け。
- (2) 実験 ② で生じた二酸化炭素は、酸化の際に式 (i) の反応が進んで生成したアルデヒド Z が、さらに酸化されて還元性を示すカルボン酸を生じ、そのカルボン酸が酸化、分解して生じたものである。アルデヒド Z の構造式を書け。



- (3) 実験 ①, ② から推定される、 X と A の構造式を書け。



- (4) 実験 ①～③ から推定される、 Y, B, C, D の構造式を書け。



- (5) 実験 ① で、 X の入った試験管内で生じた化合物の構造式を書け。ただし、不斉炭素原子がある場合には不斉炭素原子に * を付けて示すこと。



8 付加反応 [2009 名古屋大]

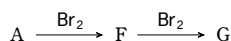
あずき粒大の炭化カルシウム CaC_2 をアルミニウム箔でしっかり包み、これに微細な穴をあけてピンセットで水中に沈めると、無色の気体 A が発生する。 A は、(ア) を一つ含む最も小さい炭化水素であり、(イ) 赤褐色の臭素水を無色にする。また、(ロ) 硫酸水銀(II) を触媒として水を付加させると、刺激臭のある無色の液体 B (沸点 $20^\circ C$) が得られる。 B は酸化されて C になりやすい。 B のこの性質は、フェーリング液の還元や(イ)によって調べることができる。

1 分子の A に対して、白金あるいはニッケル触媒の存在下で 1 分子の水素を付加させると、 D が生成する。 D は無色の気体で、やはり臭素水を脱色する。リン酸を触媒として D に水を付加させて得られるエタノールを酸化しても、化合物 B および C を合成できる。 C が A と反応すると、高分子化合物の原料となる E が生成する。

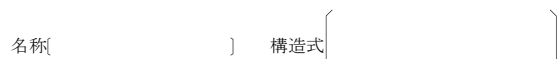
- (1) $A \sim E$ に該当する化合物の名称を記せ。



- (2) (ア), (イ) に該当する語句を記せ。 (ア) [] (イ) []
- (3) 下線部 ① の現象は、以下の反応式に示すように、 A への臭素分子の段階的付加により起こる。最初の付加反応の生成物には 2 種類の (ウ) 異性体が考えられるが、トランス体のみが得られる。このことに留意して、(ウ) に該当する語句および化合物 F, G の構造式を記せ。



- (4) 下線部 ② の反応では、最初に不安定な化合物 H が生成し、それがより安定な異性体である B へと変化する。この不安定な化合物 H の名称と構造式を記せ。



- (5) エタノールに濃硫酸を加え、 $130 \sim 140^\circ C$ に加熱すると化合物 I が、 $160 \sim 170^\circ C$ に加熱すると D がそれぞれ生成する。 I の名称と構造式を記せ。



- (6) 十酸化四リン P_4O_{10} を用いて、 C を脱水して得られる化合物 J の名称と構造式を記せ。



9 アルコールの分類 [1994 茨城大]

アルコールは、同程度の分子量をもつ炭化水素に比べて、沸点や融点が (a) []。アルコールは 1 分子中の (b) [] 基の数により一価アルコール、二価アルコール、三価アルコールなどという。また、アルコールは、(c) [] 基をもつ炭素原子に何個の (d) [] 原子が結合しているかによって、第一級アルコール、第二級アルコール、第三級アルコールに分類される。

一般に、第一級アルコールは酸化されて (e) [] になり、さらに酸化されて (f) [] になる。また、第二級アルコールは酸化されて (g) [] になる。第三級アルコールは酸化されにくい。

炭素数が 3 個の一価の飽和アルコールには (h) [] 種の異性体がある。一方の異性体を酸化すると、カルボニル基を含んだ特有のにおいをもった無色の液体 A が得られた。(i) A の水溶液にヨウ素と水酸化ナトリウムの水溶液を加えて加熱すると、黄色の結晶を生じた。

- (1) 文中の [] に最も適切な語句を入れよ。
- (2) 下線部 ① の 2 種の異性体の示性式と名称を書け。
[], [] [], []
- (3) A の名称と示性式を書け。また、 A はいずれの異性体から生成したかその名称を書け。
[] [] []
- (4) 下線部 ② の反応は特定の原子団をもつ有機化合物の検出反応に用いられる。その反応の名称を書け。また、生じた黄色結晶の分子式を書け。
[], []

- (5) A の代わりに、下記の化合物の水溶液を用いて下線部 ② の反応を行った。黄色結晶を生じる化合物 2 つを選び記号で示せ。
[], []
(ア) メタノール (イ) エタノール (ウ) アセトアルデヒド (エ) 酢酸
(オ) 2-メチル-2-プロパノール (イ) プチルアルコール

10 アルコールの反応 [2008 近畿大]

次の空欄に、物質名・語句・数値を入れよ。H=1.0, C=12.0, O=16.0

- (1) アルコールは、様々な化学物質を合成するための原料となる。たとえば、エタノールと濃硫酸を、約 $140^\circ C$ で反応させると分子間脱水されて (a) [] ができ、また、約 $170^\circ C$ で反応させると分子内脱水されて (b) [] ができる。
- (2) カルボン酸は、第一級アルコールから合成できる。たとえば、メタノールを酸化すると (c) [] となり、さらに酸化するとカルボン酸である (d) [] となる。アルコールとカルボン酸が (e) [] するとエステルが生じる。アルコールと硝酸が (f) [] して生じる化合物もエステルとよばれ、(g) [] はその一例である。
- (3) 分子式 $C_4H_8O_5$ で示される化合物 A とエタノールを反応させたところ、化合物 B が生成した。化合物 B は、分子式 $C_8H_{14}O_5$ で示されるエステルであった。このことから、化合物 A はカルボキシ基 (h) [] 個とヒドロキシ基 (i) [] 個をもつことがわかる。化合物 A を加熱したところ、脱水して分子式 $C_4H_4O_4$ で示される化合物が生成した。この化合物にはシス・トランス異性体があり、そのうちトランス形の化合物は (j) [] である。
- (4) 炭素、水素、酸素のみからなる化合物 C は、分子量 74 のアルコールである。化合物 C の 185 mg を完全に燃焼させたところ、二酸化炭素 440 mg と水 225 mg が生成した。したがって、化合物 C の炭素数は (k) [] であり、この化合物の構造異性体はこの化合物も含めて (l) [] 種類ある。

11 フェーリング液の反応 [2015 佐賀大]

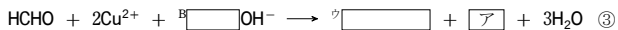
フェーリング液の還元反応はアルデヒドを検出する反応として知られている。フェーリング液にアルデヒドを加えて加熱すると、A [] 色沈殿が生成する。この反応は酸化還元反応の一種であり、下記の2つの反応が同時に進行しているとして理解することができる。すなわち、銅(II)イオンの還元反応に着目すると、



たとえば、ホルムアルデヒドの酸化反応に着目すると



と表される。この反応溶液がアルカリ性であると考えて上記の2つの反応式をまとめてみると、



と表すことができる。すなわち、 Cu^{2+} が Cu^+ に還元されると同時にホルムアルデヒドが C [] に酸化されていることになる。

(a) [A]~[C] に入る適切な化学式を答えよ。

(b) [A] および [B] に入る適切な語句、または数値、[C] に入る適切なイオンの名称を書け。

12 カルボキシ基をもつ化合物の反応 [2017 大阪府立大]

下記の(1)~(6)の問いに答えよ。(H=1.0, C=12.0, N=14.0, O=16.0, I=127)

分子中にカルボキシ基をもつ化合物をカルボン酸という。カルボン酸には、刺激臭のあるギ酸や、酢酸をはじめ、合成樹脂の原料となる低級不飽和 A []、天然の B [] を構成する高級 C []、染料や医薬品の原料に用いられる芳香族カルボン酸など、さまざまな化合物がある。

カルボキシ基とアミノ基が同じ炭素に結合した化合物は D [] とよばれ、生体のタンパク質を構成する成分として知られる。この E [] のうち、最も簡単な構造のものは F [] であり、不斉炭素原子をもたないので、G [] 異性体が存在しない。

分子中にカルボキシ基を2つもつ化合物はジカルボン酸とよばれる。ジカルボン酸のうち、分子式 $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ で示される H [] を加熱すると分子内で脱水反応が起こるが、I [] その幾何異性体であるフマル酸では起こらない。分子式 $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$ で示されるジカルボン酸の J [] とヘキサメチレンジアミンの混合物を加熱して反応させると K [] が起こり、L [] ナイロン 66 を生じる。また、芳香族ジカルボン酸の一つであるテレフタル酸と M [] を N [] させるとペットボトルの原料として利用される O [] ポリエチレンテレフタレートが生じる。

(1) 空欄 [A]~[K] に当てはまる最も適切な語句、ならびに化合物の名称を記せ。

(2) 下線部 ① について、(i) 酢酸とナトリウム、(ii) 酢酸と炭酸水素ナトリウム水溶液をそれぞれ反応させたところ、いずれの反応においても気体が発生した。これらの反応で発生した気体は何か、それぞれ記せ。

(i) [] (ii) []

(3) 下線部 ② について、ある油脂 100 g に付加するヨウ素の質量を求めると 174 g であった。この油脂 25 g を、適当な触媒を用いて完全に水素化するには、0 °C、 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ で何 L の水素が必要か、有効数字 2 桁で答えよ。 [] L

(4) 下線部 ③ について、フマル酸が分子内で脱水反応を起こさない理由をフマル酸の構造式を示して説明せよ。

構造式： []

理由： []

(5) 下線部 ④ について、分子量 3.3×10^4 のナイロン 66 がある。この分子 1 個の中に含まれるアミド結合の数を、有効数字 2 桁で求めよ。 []

(6) 下線部 ⑤ について、重合度を n としてこの高分子化合物の構造式を記せ。

13 エステルの推定と反応 [2008 星薬科大]

C, H, O だけからなるエステル A がある。エステル A 2 g を加水分解するのに 0.92 g の水酸化ナトリウムを必要とした。加水分解後、酸性にすると、1 分子のエステル A からカルボン酸 B とギ酸、および $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3$ の分子式をもつ化合物 C がそれぞれ 1 分子得られた。エステル A は注意深く酸化すると銀鏡反応を示す化合物 D になった。また、E [] エステル A を臭素と反応させたところ、その赤褐色が消失した。H=1.0, C=12, O=16, Na=23, I=127

(1) エステル A の分子式を記せ。 []

(2) 化合物 B に相当するカルボン酸はどれか。 []

(ア) 酢酸 (イ) プロピオン酸 (ウ) シュウ酸 (エ) アクリル酸
(オ) クエン酸 (カ) マレイン酸 (キ) フマル酸 (ク) サリチル酸

(3) 下線部の反応形式はどれか。 []

(ア) 置換 (イ) 付加 (ウ) 脱離 (エ) 縮合 (オ) 重合

(4) エステル A 20 g をヨウ素と反応させると、下線部と同様な反応が進行する。このとき消費されるヨウ素の量は何 g か。最も近い値を選べ。 []

(ア) 1.46 (イ) 2.92 (ウ) 4.38 (エ) 14.6 (オ) 29.2 (カ) 43.8

(5) エステル A として可能な構造は、立体異性体を含めていくつあるか。 []

14 ジカルボン酸の推定 [2015 星薬科大]

分子量が 200 以下のジカルボン酸 A がある。A を少量の濃硫酸とともに十分量のメタノールと反応させたところ、化合物 B が得られた。B に炭酸水素ナトリウムの冷水溶液を加えても気泡を発生しなかった。一方、B はナトリウムと反応して水素を発生した。8.1 mg の B を用いて元素分析を行うと、13.2 mg の二酸化炭素と 4.6 mg の水が生じた。元素分析の結果から、A の分子式は [] である。これまでの条件を満たす A の構造異性体の数は [] と考えられる。

次に、A の構造を確認するための反応を行った。A を加熱すると水 1 分子が脱離し、化合物 C と D が得られた。C を約 160 °C で加熱すると、酸無水物 E が得られた。一方、D を加熱しても変化がみられなかったが、触媒の存在下で水素と反応させると、化合物 F が得られた。(H=1.0, C=12, O=16)

問1 化合物 A の分子式 [] として、最も適切なものを選べ。

1. $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4$ 2. $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_5$ 3. $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$ 4. $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$ 5. $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$
6. $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_5$ 7. $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$ 8. $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ 9. $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$ 0. $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4$

問2 [] に当てはまる数字はどれか。ただし、一対の光学異性体を 1 種類と数える。

1. 1 2. 2 3. 3 4. 4 5. 5
6. 6 7. 7 8. 8 9. 9 0. 10

問3 化合物 F に相当するジカルボン酸はどれか。 []

1. CO_2H 2. $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ 3. $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ 4. $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$
 CH_2 $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ CH_2 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$
 CO_2H $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$
5. CO_2H 6. $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$
 CO_2H $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$

15 油脂とセッケン [2015 北海道大]

① 油脂に水酸化ナトリウム水溶液を加えて加熱すると、1分子の^a[]と3分子の高級脂肪酸のナトリウム塩ができる。この反応を^b[]といい、高級脂肪酸のナトリウム塩をセッケンという。セッケンのように、分子内に疎水基と^c[]をあわせもつことにより、水の^d[]を下げる性質を示す化合物を界面活性剤という。また、油脂の性質は、構成脂肪酸の化学構造によって決定され、常温で固体のものを脂肪といい、液体のものを脂肪油という。② 不飽和脂肪酸で構成される脂肪油の炭素-炭素二重結合に触媒を用いて水素を付加させると融点が^e[]なる。

問1 [a]~[e]に当てはまる語句を下の(あ)~(す)から選べ。

- (あ) エタノール (い) グリセリン (う) グリシン (え) けん化
 (お) エステル化 (か) 酸化 (き) 親水基 (く) 親油基 (け) 表面張力
 (こ) ファンデルワールス力 (さ) 電子親和力 (し) 高く (す) 低く

問2 界面活性剤に関する文章(ア)~(エ)の中から当てはまらないものを二つ選べ。

[], []

- (ア) 界面活性剤の一種であるセッケンは、 Ca^{2+} や Mg^{2+} を多く含む硬水の中では塩析効果がはたらく、泡立ちが増す。
 (イ) 界面活性剤が形成する球状のコロイド粒子をミセルという。
 (ウ) 界面活性剤による洗浄は、汚れを包みこんで水中へ分散させることにより行われる。この作用を界面活性剤の浸透作用という。
 (エ) アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムは合成洗剤の一種であり、その水溶液は中性である。

問3 油脂である化合物Aを下線部(i)のように処理すると、リノール酸のナトリウム塩とリノレン酸のナトリウム塩、ならびに^a[]が生成した。化合物Aには、構成脂肪酸の組合せから何種類の構造異性体が存在する可能性があるか示せ。ただし、幾何異性体については考慮しないものとする。 []種類

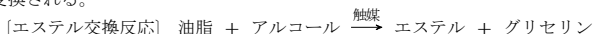
問4 不飽和脂肪酸で構成される油脂B(分子式 $C_{57}H_{100}O_6$)1.00gに下線部(ii)の操作で水素 H_2 を付加させた。消費された水素の標準状態で体積[L]を有効数字3桁で求めよ。ただし、油脂Bは環状構造をもち、反応は完全に進行するものとする。

($H=1.0, C=12, O=16$) []L

16 油脂のけん化価とヨウ素価 [2015 日本医科大]

1分子の油脂は高級脂肪酸^a[]分子とグリセリン^b[]分子からなるエステルであり、^c[]ともよばれる。油脂1gをけん化するのに必要な水酸化カリウムの質量(mg単位)をけん化価といい、この値が大きいほど油脂の分子量は^d[]くなる。また、油脂100gに付加するヨウ素の質量(g単位)をヨウ素価といい、この値が大きいほど不飽和度は^e[]くなる。

油脂をナトリウムメトキシドなどのアルカリ触媒を用いてアルコールと反応させると、エステルの交換反応が起こり、高級脂肪酸とアルコールからなるエステルとグリセリンに変換される。



いま、2種類の高級脂肪酸からなる油脂Aとメタノールとのエステル交換反応を行ったところ、いずれも炭素数が n のエステルBとCが生成した。このエステルBとCは異性体を含まず、エステルB 0.1 molに標準状態で水素を2.24 L付加したところ、エステルCになった。

問1 [ア]~[オ]に適する語句または数値を(あ)~(こ)から選べ。ただし、同じ記号を何度使ってもよい。

- (あ) セッケン (い) 硬化油 (う) トリグリセリド (え) 大き (お) 小さ
 (か) 1 (き) 2 (く) 3 (け) 5 (こ) 10

問2 油脂Aのけん化価が189.2のとき、油脂Aの分子量を求めよ。答えは小数第1位を四捨五入せよ。(H=1.00, C=12.0, O=16.0, K=39.0) []

問3 油脂Aのヨウ素価が28.6のとき、1分子の油脂Aに含まれる炭素原子間の二重結合の数を答えよ。I=127 []

問4 エステルBの示性式を、 n を用いて表せ。 []

問5 n の値を求めよ。 []

17 C_4H_8O の異性体 [2007 大阪府立大]

分子式が C_4H_8O で表される化合物には、さまざまな構造をもつ異性体が存在する。これらの異性体から(1)~(7)の条件に合致するもの一つずつ選び、その構造式を書け。

- (1) ケトン。 []
 (2) 枝分れした構造を含むアルデヒド。 []
 (3) 幾何異性体の存在する鎖状構造のエーテルのうち、トランス異性体。 []

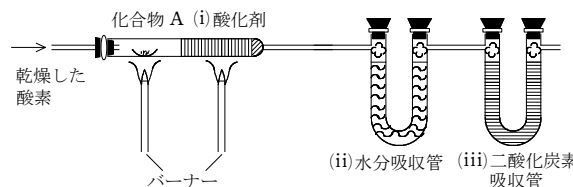
- (4) 不斉炭素原子を1個もつアルコール。 []
 (5) エーテル結合を含む環状構造があり、不斉炭素原子を1個もつ化合物。 []
 (6) 環状構造を含むアルコールのうち、不斉炭素原子を2個もつ化合物。 []
 (7) 第三級アルコール。 []

18 元素分析と構造異性体

アルコールA、B、CおよびDは構造異性体で、これらの構造を決定するため、以下の実験を行った。H=1.0, C=12.0, O=16.0

下図のような装置で3.70 mgのアルコールAを完全燃焼させたところ、二酸化炭素が8.80 mg、水が4.50 mg生じた。次に1.00 molの酢酸と過剰量のアルコールAを少量の濃硫酸とともに反応させたと、116 gのエステルが生じた。さらに、アルコールAを硫酸酸性の過マンガン酸カリウム水溶液と反応させると直鎖状カルボン酸が生じた。

アルコールBは過マンガン酸カリウム水溶液の赤紫色を脱色しなかったが、濃硫酸とともに穏やかに加熱したところ、アルケンが生じた。アルコールCを塩基性水溶液中でヨウ素とともに温めると①沈殿が生じた。アルコールDをニクロム酸カリウム水溶液と穏やかに反応させるとアルデヒドEが生じた。アルデヒドEにフェーリング液を加えて加熱すると②沈殿が生じた。



- (1) 図中の(i), (ii), (iii)に入れる物質で、最もふさわしいものを次の中から選べ。
 [ソーダ石灰, 塩化カルシウム無水物, 塩化カルシウム二水和物, 炭酸カルシウム, 塩化ナトリウム, 消石灰, 硫酸銅(II)五水和物, 酸化銅(I), 酸化銅(II), 鉄, 銅]
 (i) [] (ii) []
 (iii) []
- (2) この実験で、水分吸収管と二酸化炭素吸収管を上図のような順に並べるのはなぜか。その理由を簡潔に述べよ。
- (3) Aの組成式と分子式を求めよ。ただし、用いた酢酸はすべてエステル化に使われたものとする。組成式[], 分子式[]
- (4) 下線部①, ②の沈殿の色と化学式を記せ。
 ①色[], 化学式[] ②色[], 化学式[]
- (5) A~Eの構造式をそれぞれ記せ。不斉炭素原子には*印をつけよ。
- (6) Cを濃硫酸とともに穏やかに加熱したときに生じるアルケンの構造式を、立体異性体も含めてすべて記せ。

19] プロピオン酸の性質・反応 [2015 香川大]

次の文章を読み、各問いに答えよ。数値を解答する場合は、有効数字3桁で答えよ。なお、1気圧において、ベンゼン1.00 kgに物質1.00 molの不揮発性の非電解質が溶解している場合、ベンゼンの凝固点は5.12 K低下するものとする。(H=1.00, C=12.0, O=16.0)

① 7.40 gのプロピオン酸(C₃H₆O₂)を含む水溶液1.00 Lがある。② この水溶液1.00 Lに炭酸水素ナトリウムを加えて室温付近で完全に反応させたところ、二酸化炭素が発生した。

一方、炭素と水素だけで構成されている非電解質の有機化合物Aがある。③ 1気圧において、1.00 kgのベンゼンに有機化合物Aを16.0 g溶かした溶液の凝固点は、純粋なベンゼンの凝固点と比較して0.640 K低下した。また、少量の有機化合物Aを完全に燃焼させたところ、55.0 mgの二酸化炭素と9.00 mgの水が生成した。

さらに、④ 少量の、プロピオン酸と有機化合物Aのみからなる混合物を完全に燃焼させたところ、88.0 mgの二酸化炭素と22.5 mgの水が生成した。

問1 下線部①に示したプロピオン酸を含む水溶液について、プロピオン酸の電離度と、水溶液の水素イオン濃度を計算し、答えよ。ただし、プロピオン酸の電離度は1に比べて非常に小さく、この温度におけるプロピオン酸の電離定数K_aを2.40×10⁻⁵ mol/L、 $\sqrt{2.40}=1.55$ とする。

電離度[] [H⁺]=[] mol/L

問2 下線部②に示した変化を、化学反応式で表せ。また、発生した二酸化炭素の物質量を答えよ。

[]
二酸化炭素の物質量[] mol

問3 プロピオン酸が完全に燃焼して二酸化炭素と水を生じる変化を、化学反応式で表せ。 []

問4 下線部③に示した実験結果をもとに、有機化合物Aの分子量を計算せよ。 []

問5 有機化合物Aの分子式を答えよ。 []

問6 下線部④に示した混合物中に含まれるプロピオン酸および有機化合物Aの物質量をそれぞれ答えよ。

プロピオン酸[] mol 有機化合物A[] mol

20] ヒドロキシ酸の推定 [2013 日本女子大]

C, H, Oのみからなるヒドロキシ酸(ヒドロキシ基をもつカルボン酸)Aについて、以下が明らかとなっている。(H=1.00, C=12.0, O=16.0)

① A 15.0 mgを完全燃焼させたところ、二酸化炭素CO₂ 17.6 mg、水H₂O 5.4 mgが得られた。

② Aの分子量は150であった。

③ A 75 mgと十分量のメタノールとの混合物に濃硫酸を加えて温めると、89 mgのエステルBが生成した。ただし、反応は完全に進行したものとする。

④ B 89 mgに十分量の無水酢酸を加えて温めたところ、エステルC 131 mgが得られた。ただし、反応は完全に進行したものとする。

⑤ Aには不斉炭素原子が存在した。

(ア) ①より、Aの組成式を求めよ。 []

(イ) ①, ②より、Aの分子式を求めよ。 []

(ウ) ①~③より、Aにはカルボキシ基がいくつ存在するか。 []個

(エ) ①~④より、Aにはヒドロキシ基がいくつ存在するか。 []個

(オ) ①~⑤より、Aの構造式を示せ。不斉炭素原子には°Cのように*を付して記せ。

[]

(カ) ③の反応を化学反応式で記せ。

[]

(キ) ④の反応を化学反応式で記せ。

[]