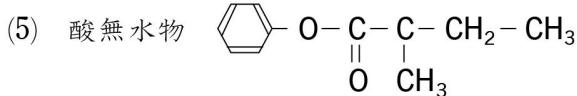
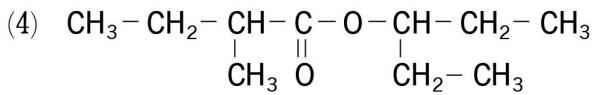
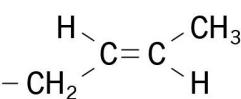
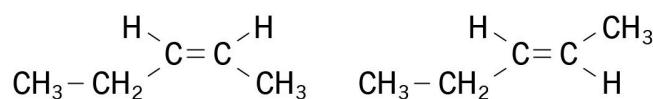
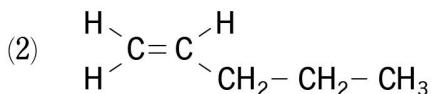
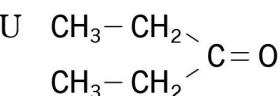
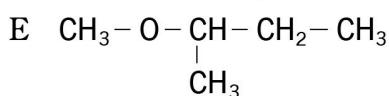
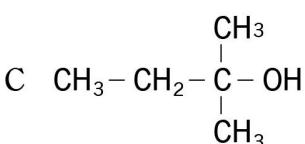
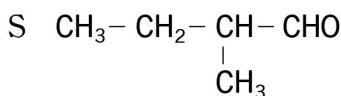
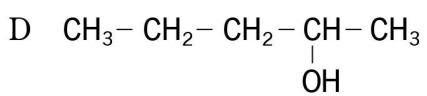
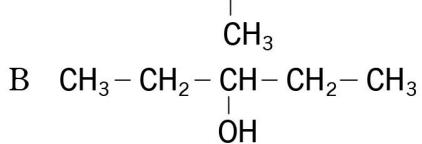
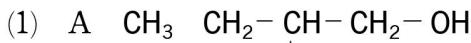


分子式  $C_5H_{12}O$  をもつ脂肪族有機化合物 A, B, C, D, E がある。これらに関する次の (a)~(f) の説明を読み、以下の問い合わせに答えよ。

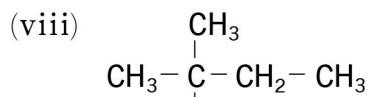
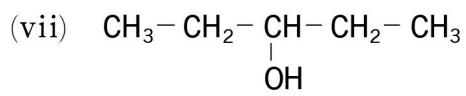
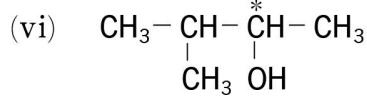
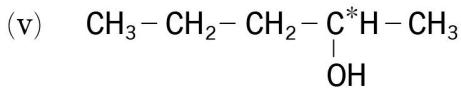
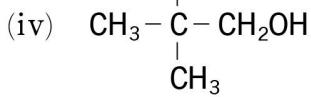
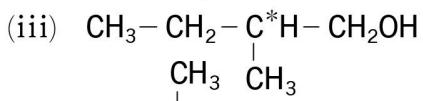
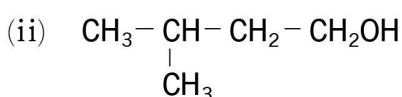
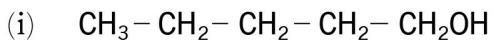
- (a) 各々のジエチルエーテル溶液に金属ナトリウムを加えたところ、A, B, C, D は水素を発生したが、E は変化が見られなかった。
- (b) A, B, C の各々を硫酸酸性のニクロム酸カリウム水溶液に入れて加熱したところ、次の (i)~(iii) の結果を得た。
- (i) A は S に変化した後、さらに反応を続けると T になった。
  - (ii) B は U に変化した。しかし、反応を続けても U はそれ以上変化しなかった。
  - (iii) C は変化しなかった。
- (c) D の脱水反応により、3 種類のアルケンが得られた。そのうちの 2 種類は幾何異性の関係にあった。
- (d) A, D, E は不齊炭素原子を含むが、B と C は不齊炭素原子を含まなかった。
- (e) S にフェーリング液を加えて熱すると、赤色沈殿が析出した。
- (f) T に脱水剤を加えたところ、2 分子の T から 1 分子の水が取れて V になった。
- (1) A, B, C, D, E, S, U の構造式を記せ。
  - (2) 説明 (c) の 3 種類のアルケンの構造式を記せ。
  - (3) 説明 (e) の赤色沈殿の化学式を記せ。
  - (4) B と T を微量の酸を加えて熱すると、有機化合物が得られた。この化合物の構造式を記せ。
  - (5) V のような化合物を一般に何というか。その名称を記せ。また、V とフェノールを反応させて得られる芳香族化合物の構造式を記せ。

## 解答



## 解説

(1) 分子式  $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$  は、一般式  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$  に該当するから、飽和一価アルコールかエーテル。A, B, C, D は金属 Na と反応するから、アルコール。考えられる構造は次の通り。



A は二段階に酸化されるから、第一級アルコールの (i)~(iv) のいずれか。A は不斉炭素原子を含むから、(iii) と決まる。

B は一段階に酸化されるから、第二級アルコールの (v)~(vii) のいずれか。B は不斉炭素原子を含まないので、(vii) と決まる。

C は酸化されないので、第三級アルコールの (viii) と決まる。

D はアルコールで、不斉炭素原子を含むから、(v) か (vi) のいずれか。それぞれを濃硫酸で脱水すると、次のアルケンが生成する。

(v) からは,  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$  と  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$   
(幾何異性体あり)

(vi) からは,  $\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}=\text{CH}_2$  と  $\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH}_3$

D の脱水で幾何異性体のアルケンが生じるので, D は(v) と決まる。

E は, 金属 Na と反応しないからエーテル。

考えられる構造は次の通り。

(a)  $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$

(b)  $\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{O}}-\text{C}^*\text{H}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$

(c)  $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_3$

(d)  $\text{CH}_3-\text{O}-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}_3$

(e)  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$

(f)  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_3$

E は不斉炭素原子をもつので, (b) と決まる。

A を酸化すると, アルデヒド(S) を経て, カルボン酸(T) を生成する。

B を酸化すると, ケトン(U) を生成する。

(3) フェーリング液中の  $\text{Cu}^{2+}$  が  $\text{Cu}^+$  へ還元され, さらに塩基のはたらきで, 酸化銅

(I)  $\text{Cu}_2\text{O}$  の赤色沈殿を生成する。

(4) T はカルボン酸, B はアルコールなので, エステルが生成する。

(5) カルボン酸(T) 2 分子から水 1 分子がとれた化合物を酸無水物という。

