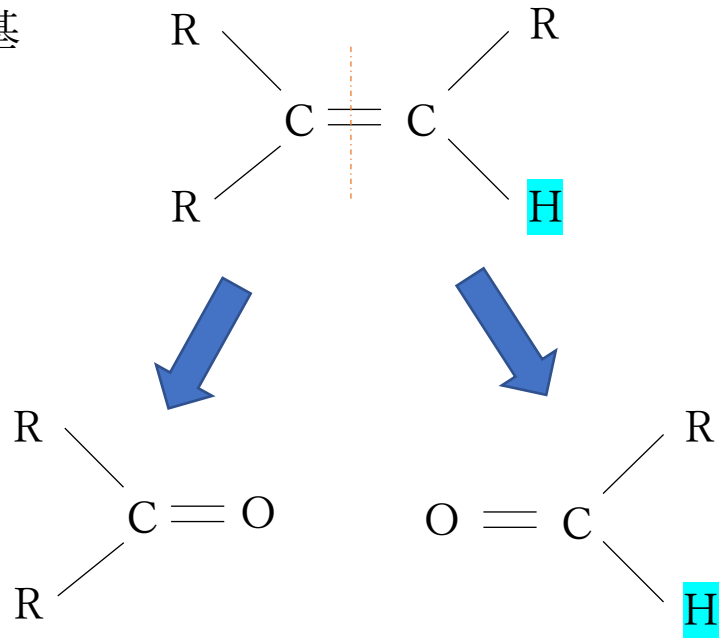


アルケンの酸化開裂

オゾン分解

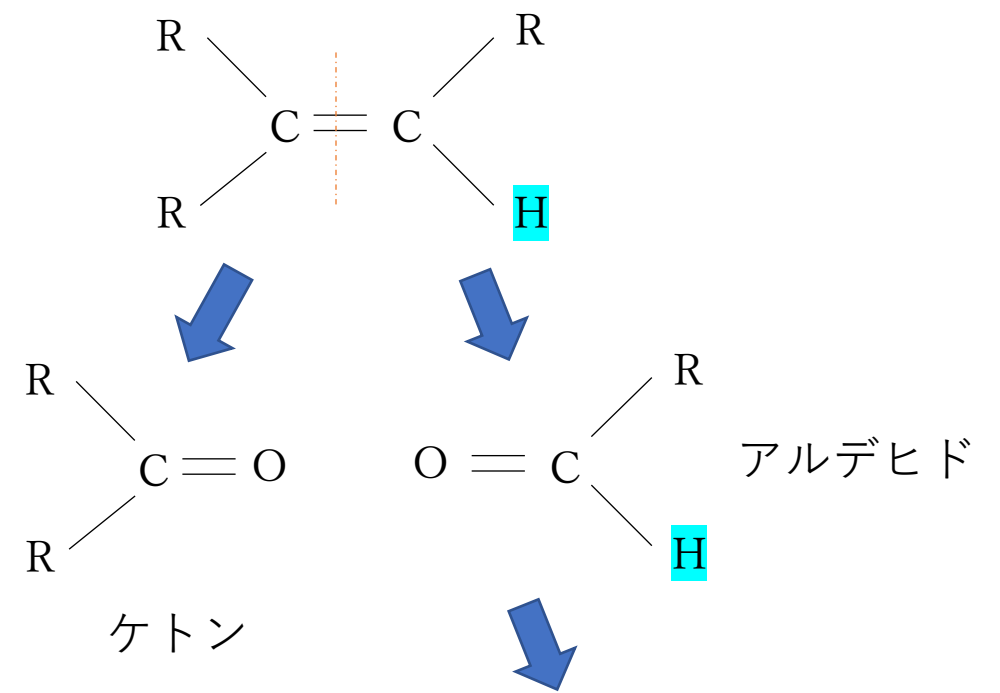
R:炭化水素基



ケトン

アルデヒド

KMnO₄による酸化開裂



ケトン

アルデヒド

カルボン酸

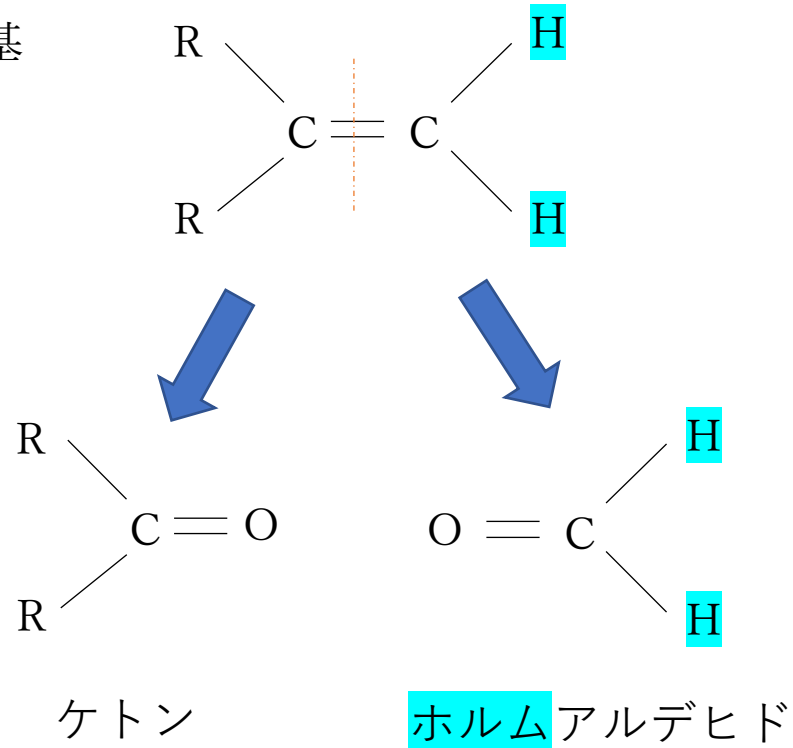
OH

アルケンの酸化開裂

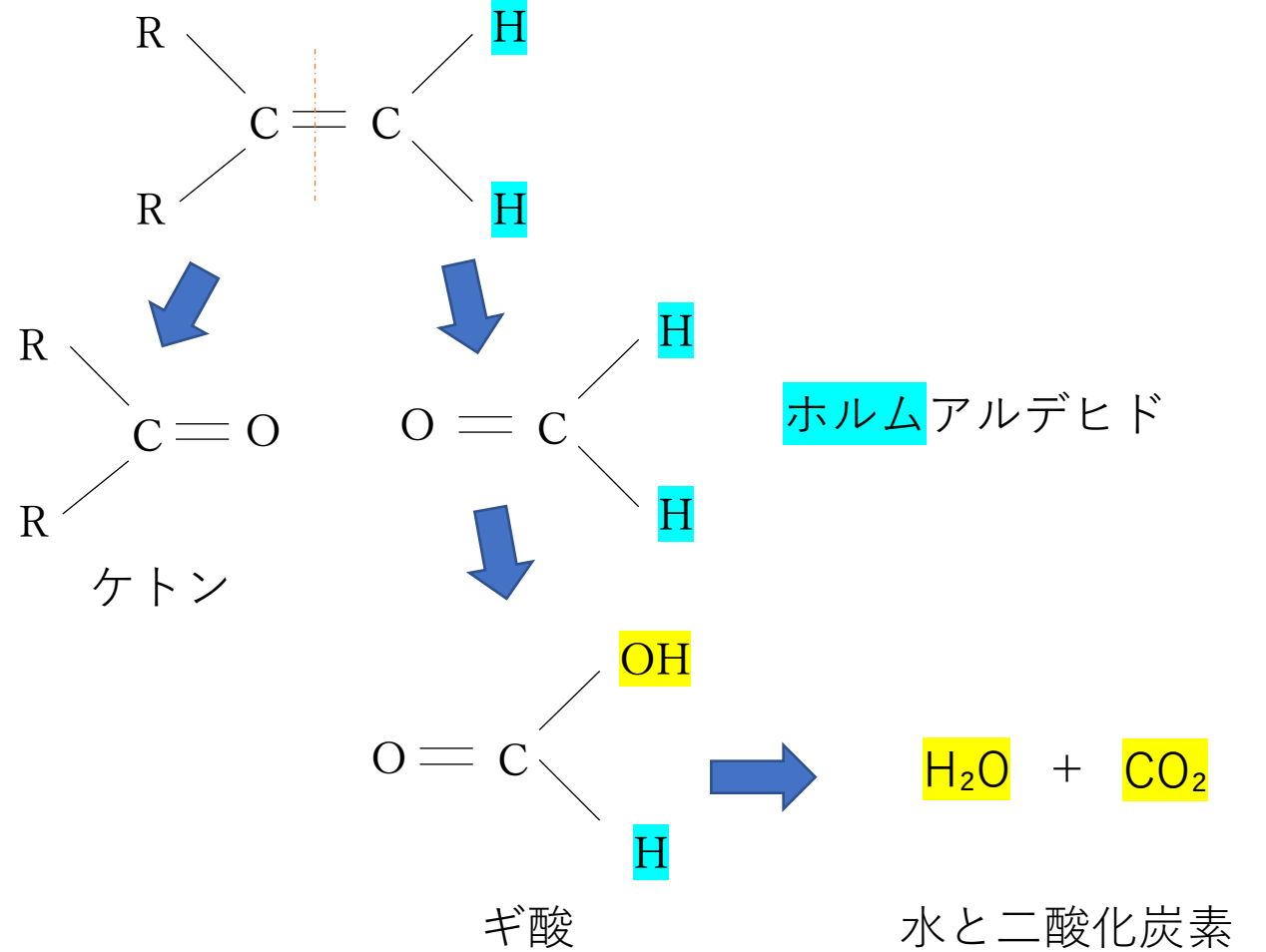
〈炭素間二重結合が端にある場合〉

オゾン分解

R:炭化水素基



KMnO₄による酸化開裂



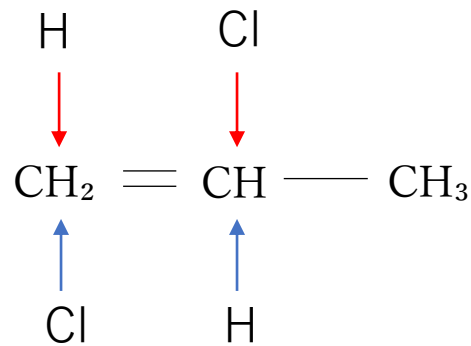
マルコフニコフ則

付加反応の規則

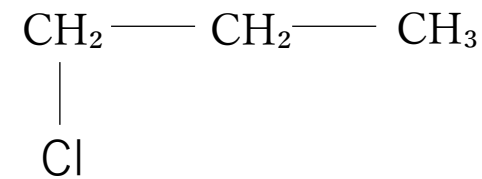
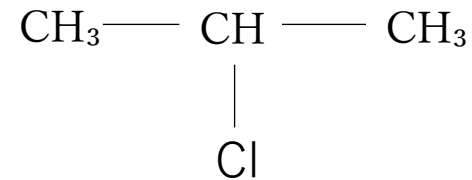
二重結合を形成している炭素原子のうち

水素原子の結合数が多い方に水素原子が付加しやすい

プロペンに塩化水素が付加する場合



2-クロロプロパン (主生成物)



1-クロロプロパン (副生成物)

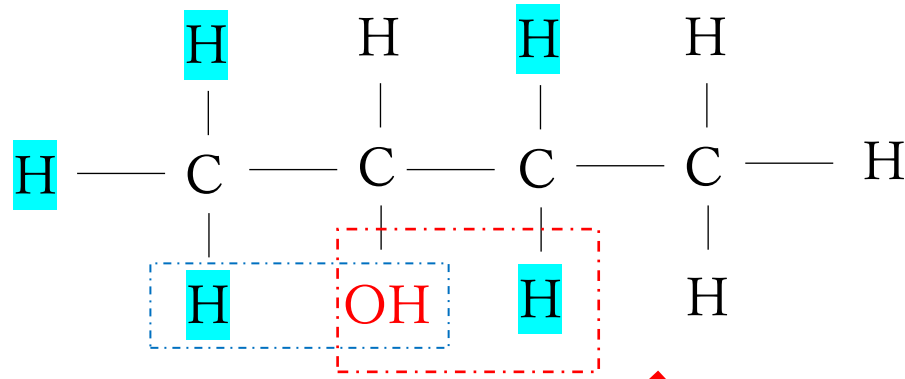
ザイツェフ則

脱離反応の規則

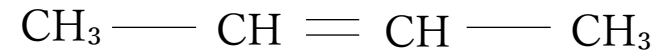
OHが結合する炭素原子の両隣りの炭素原子のうち

水素原子の結合数が少ない方から水素原子が脱離しやすい

2-ブタノールから水が脱離する場合



1-ブテン
(副生成物)



2-ブテン
(主生成物)

化 学

(注意) 問題文中に指定がない場合, 解答にあたって必要ならば, 次の数値を用いよ。

原子量: $H = 1.0$, $C = 12$, $N = 14$, $O = 16$, $Na = 23$, $S = 32$,

$Cl = 35.5$, $K = 39$, $Cs = 133$

標準状態における気体 1 mol の体積: 22.4 L

0 °C の絶対温度: $T = 273$ K

気体定数: $R = 8.30 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol})$

第4問 分子式 C_7H_{14} で表される2種類のアルケンAとBについて述べた次の文章を読み、問い(問1～6)に答えよ。ただし、分子内に含まれる $-CHO$ という構造(原子団)は、過マンガン酸カリウムの共存下ではすべて、 $-COOH$ という構造に変化するものとする。

アルケンAに低温でオゾンを作用させた後、亜鉛と酢酸を加えて還元すると、ケトンCとアルデヒドDが生成した。また、アルケンBについて同じ実験を行うと、ケトンEとアルデヒドFが生成した。一方、酸性条件下で過マンガン酸カリウムを用い、アルケンAを完全に反応させると、ケトンCのほかに、アルデヒドDとは異なる有機化合物Gが生成した。これに対し、アルケンBについて同じ実験を行ったところ、生成物として得られた有機化合物はケトンEのみであった。以上の実験によって得られた化合物C～Gのうち、ヨードホルム反応を示したのはDだけであった。

アルケンAに塩化水素を反応させると、付加生成物として、生成量が多い順に化合物HとIが得られた。一方、アルケンBに塩化水素を反応させると、付加生成物として、生成量が多い順に化合物JとKが得られた。化合物Hと化合物Jの塩素原子をヒドロキシ基に置換したアルコールを、それぞれ化合物LおよびMとする。

問1 次の①～⑥の記述のうち、正しいものを三つ選び、解答番号18の解答欄にマークせよ。

18

- ① 化合物HとIは、いずれも不斉炭素原子をもつ。
- ② 化合物JとKは、いずれも不斉炭素原子をもつ。
- ③ 化合物C～Gのうち、分子量が最も大きいのはCである。
- ④ 化合物C～Gのうち、分子量が最も小さいのはDである。
- ⑤ ケトンEの分子量は、アルケンBの分子量より大きい。
- ⑥ アルコールLに濃硫酸を作用させ、脱離反応(脱水)を起こさせたとき、生成物として得られるアルケンは、Aのみである。

- ⑦ アルコール M に濃硫酸を作用させ、脱離反応を起こさせたとき、生成物として得られるアルケンは、B のみである。
- ⑧ アルコール M に濃硫酸を作用させ、脱離反応を起こさせたとき、生成物として得られるアルケンの異性体の種類の数は 2 種類である。そのうちの一つは B である。このとき、アルケン B の生成量は、その異性体の生成量に比べ、少ない。
- ⑨ 濃硫酸を触媒として有機化合物 G とメタノールを縮合反応させると、分子量 86 の有機化合物が得られる。
- ⑩ ケトン C を還元して得られるアルコールに濃硫酸を作用させ、脱離反応を起こさせると、生成物として、互いに異性体の関係にある 4 種類のアルケンが混合物として得られる。
- ⑪ フェーリング溶液に加えておだやかに加熱すると赤色沈殿が生じるのは、化合物 C~G のうち D と F および G である。

問 2 ケトン E を 86.0 mg、酸化銅(II)の存在下、乾燥酸素中で完全燃焼させ、生じた水を全て塩化カルシウムに吸収させ、残った気体を全てソーダ石灰に吸収させた。この実験においてソーダ石灰に吸収された物質の質量として最も適切な数値を、次の①~⑪から選べ。

19 mg

- | | | |
|-------------------------|----------------------|----------------------|
| ① 8.60×10^{-1} | ② 5.16 | ③ 2.20×10 |
| ④ 3.31×10 | ⑤ 7.20×10 | ⑥ 9.29×10 |
| ⑦ 9.00×10 | ⑧ 1.14×10^2 | ⑨ 1.32×10^2 |
| ⑩ 2.27×10^2 | ⑪ 2.64×10^2 | |

問 3 ケトンEを1.55 g, ベンゼン100 gに溶かした溶液の凝固点は何℃か。最も適切な数値を、次の①～⑩のうちから選べ。ただし、ベンゼンの凝固点を5.50℃, モル凝固点降下を5.1 K・kg/molとする。

℃

- ① 0.79 ② 0.85 ③ 0.92 ④ 0.99 ⑤ 2.51
⑥ 4.58 ⑦ 4.71 ⑧ 5.42 ⑨ 6.29 ⑩ 6.42

問 4 ケトンCを還元して得たアルコールNに単体のナトリウムを反応させると発生する気体はどれか。次の①～⑩のうちから、あてはまるものを一つ選び、解答番号21の解答欄にマークせよ。

- ① 水素 ② 窒素 ③ 酸素
④ 塩化水素 ⑤ 一酸化炭素 ⑥ 二酸化炭素
⑦ 一酸化窒素 ⑧ 二酸化窒素 ⑨ 硫化水素
⑩ アンモニア

問 5 4.4 gのアルコールNと1.6 gの単体のナトリウムを完全に反応させたときに発生する気体の、標準状態における体積は何Lか。最も適切な数値を、次の①～⑩のうちから選べ。

L

- ① 0.48 ② 0.56 ③ 0.78 ④ 0.97 ⑤ 1.1
⑥ 1.6 ⑦ 1.9 ⑧ 2.2 ⑨ 3.1 ⑩ 4.4

問 6 アルコール M に濃硫酸を作用させ、脱離反応を起こさせたとき、主生成物として得られるアルケンの、二重結合に関与している炭素原子 2 個に直接共有結合している原子が炭素のみである場合、アルケン B の構造式は次の①～⑪のうち、どれと推定されるか、あてはまるものを選び。

23

- ① $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
- ② $\text{CH}_3\text{CH}=\overset{\text{CH}_2\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{CH}_2\text{CH}_3$
- ③ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
- ④ $\text{CH}_3\text{CH}=\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}-\underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}\text{CH}_3$
- ⑤ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}\text{CH}_3$
- ⑥ $\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_2\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}-\underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}\text{CH}_3$
- ⑦ $\text{CH}_3\text{CH}=\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
- ⑧ $\text{CH}_3\text{CH}_2\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$
- ⑨ $\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_2\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
- ⑩ $\text{CH}_3-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}=\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{CH}_2\text{CH}_3$
- ⑪ $\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}-\underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}\text{CH}_2\text{CH}_3$