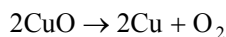


## 15. 有機化合物の構造と性質・反応

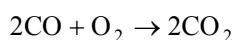
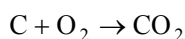
## 223. 元素分析と構造異性体

(1)

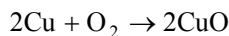
(i)

酸化銅 (II) の熱分解で生成した  $O_2$  が,化合物 A の不完全燃焼により生じた C や CO を完全に酸化し  $CO_2$  にする。

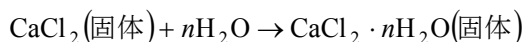
↓



Cu は管内に送られてくる乾燥酸素により再酸化され, 酸化銅 (II) に戻る。



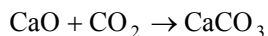
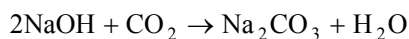
(ii)

塩化カルシウム無水物が  $H_2O$  を吸収し, 塩化カルシウムの水和物になる。

(iii)

ソーダ石灰 (塩基性乾燥剤) が二酸化炭素 (酸性気体) を吸収する。

ソーダ石灰は NaOH と CaO を焼き固めたもの

**注意**

ソーダ石灰が二酸化炭素を吸収したとき水が生成するので,

ソーダ石灰管と塩化カルシウム管を逆につないではいけない。

(3)

アルコール A の分子式について

1 モルの酢酸 (60g) と 1 モルのアルコール A が反応し,

1 モルのエステル (116g) と 1 モルの水 (18g) が生成したから,

アルコール A のモル質量は  $116 + 18 - 60 = 74$  g より, アルコール A の分子量は 74アルコール A の分子式を  $(C_4H_{10}O)_n$  とおくと, 分子量は  $74n$  と表せる。よって,  $n = 1$ ゆえに, アルコール A の分子式は  $C_4H_{10}O$

## 224. C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> の異性体

### (1)

#### 異性体のつくり方の手順 (原則)

##### 手順 1

主鎖の C の数で分類する。環式化合物の場合は環を構成する C の数で分類する。

##### 手順 2

手順 1 で分類した各々構造を、主鎖 (環) への側鎖の結合のさせ方で、さらに分類する。

##### 手順 3

手順 2 で分類した各々の構造を、主鎖 (環) への炭素間二重結合 (三重結合) の入れ方や官能基・原子団の結合のさせ方で、さらに分類する。

##### 手順 4

立体異性体 (幾何異性体・光学異性体) の有無をチェックする。

**注意** : 2 個以上の不斉炭素原子をもつ場合の光学異性体の有無

##### 鎖式化合物の場合

不斉炭素原子を中心とする原子団どうしが分子内で鏡像の関係にあるとき、換言すれば、それらが互いに対称の関係になるような対称面をもつとき、その化合物は光学異性体をもたない。

##### 環式化合物の場合

分子内に対称面や対称中心をもつとき、その化合物は光学異性体をもたない。

#### 用語解説

主鎖 : 鎖式化合物中の最長の炭素直鎖

側鎖 : 鎖式有機化合物の主鎖から枝分かれしている炭素鎖

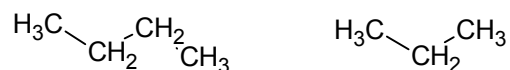
環式有機化合物の環に結合している炭素鎖

$$C_4H_8 \text{ の不飽和度} = \frac{(2 + 2 \times 4) - 8}{2} = 1 \text{ より,}$$

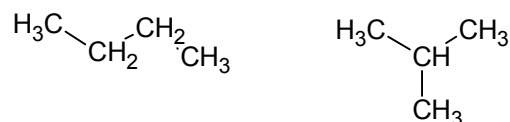
アルケンとシクロアルカン（環式アルカン）の構造異性体が存在する。

上の手順に従って、異性体をつくっていく。

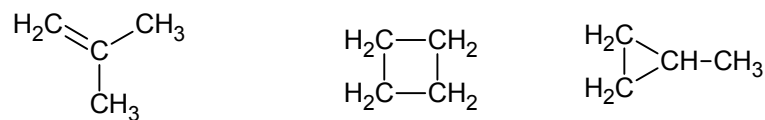
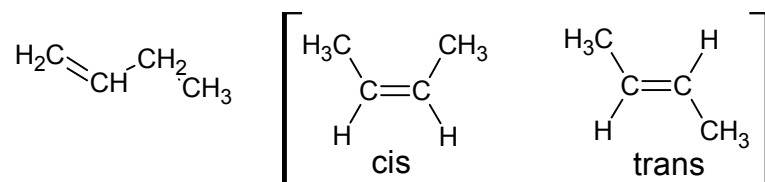
手順 1



手順 2



手順 3



立体異性体は区別しなくてよいので、異性体は 5 種類

## 環状構造中の不斉炭素原子の判別

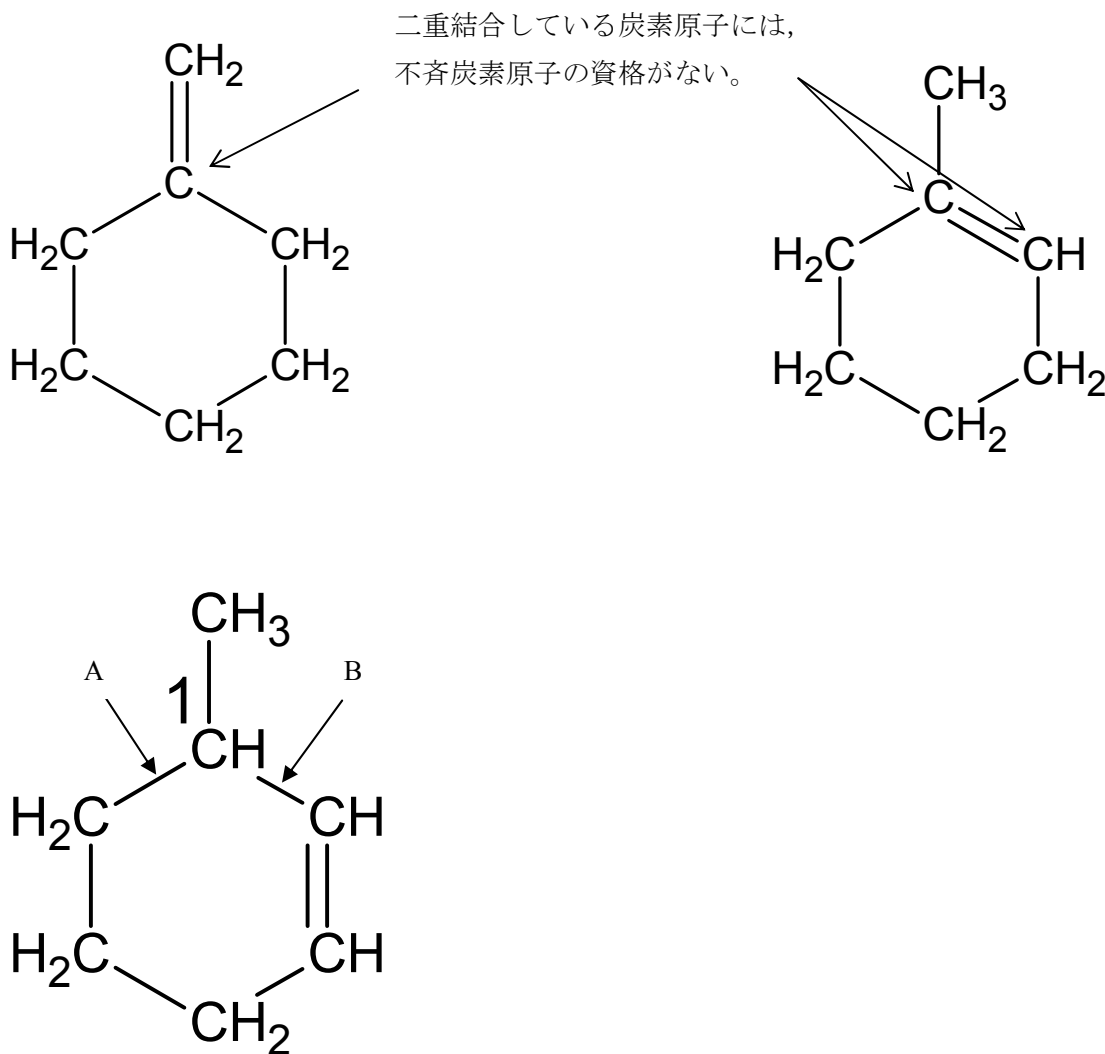
環状構造中の炭素原子が不斉炭素原子であるためには、

- ・二重結合や三重結合をもたないこと。
- ・同じ原子・基・原子団が結合していないこと。

という鎖式化合物の不斉炭素原子の条件を満たす以外に、その条件を満たす炭素原子と左隣の炭素原子との単結合を切って環を開いたときできる鎖状構造と、

右隣の炭素原子との単結合を切って環を開いたときできる鎖状構造が異なることである。

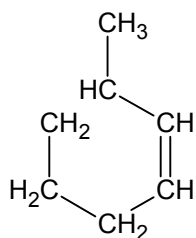
例



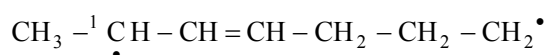
<sup>1</sup>Cは通常の不斉炭素原子としての条件を満たしている。

そこで、<sup>1</sup>Cが不斉炭素原子であるためのもう1つの条件を満たすかどうかを検討するために、Aで切断したときの構造とBで切断したときの構造を調べる。

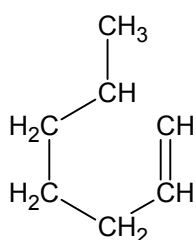
A で切断したとき



より,



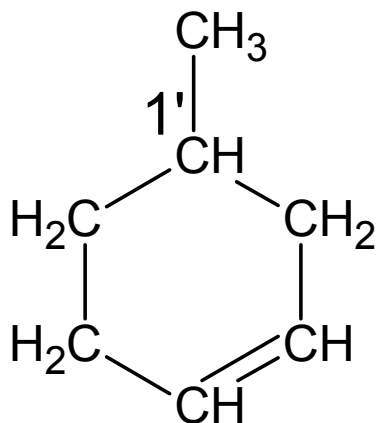
B で切断したとき



より



異なる鎖状構造になるので、 ${}^1\text{C}$  は不斉炭素原子である。  
同様に,



において,

${}^1\text{C}$  も不斉炭素原子である。

自分で確かめてみよう。

225 C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O の化合物

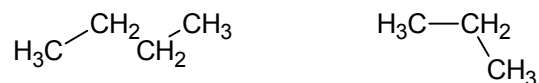
7つの構造異性体

C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O の不飽和度 =  $\frac{(2 + 4 \times 2) - 10}{2} = 0$  より, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O は飽和化合物である。

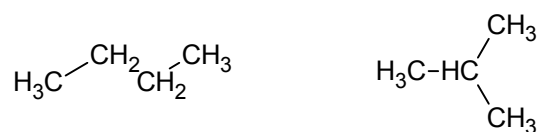
よって, アルコールとエーテルの構造異性体について考えればよい。

アルコールの構造異性体

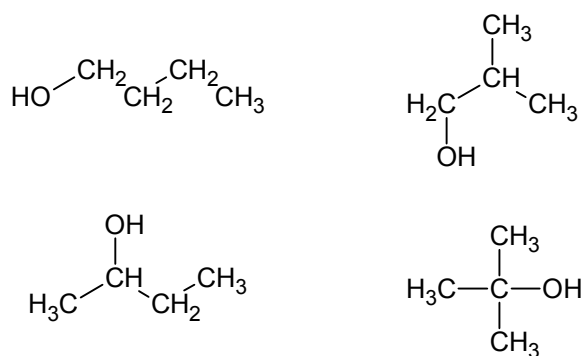
手順 1



手順 2



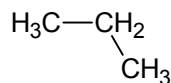
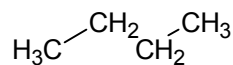
手順 3



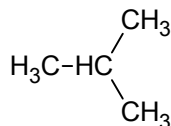
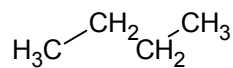
よって, 4 種類

エーテルの構造異性体

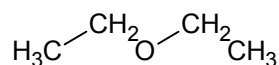
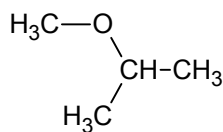
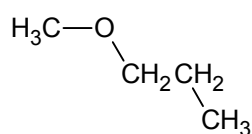
手順 1



手順 2



手順 3



よって、3 種類

226.  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$  の異性体

(5)

環状構造中の炭素原子が不斉炭素原子であるためには、

二重結合や三重結合をもたないこと。

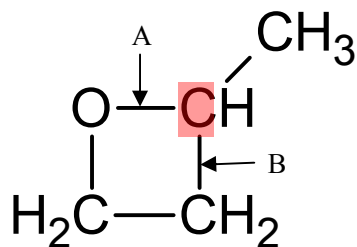
同じ原子・基・原子団が結合していないこと。

という通常の不斉炭素原子の条件以外に

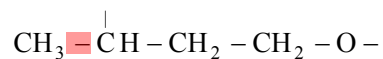
環の左隣の原子との単結合を切ることができる鎖状構造と、

右隣の原子との単結合を切ることができる鎖状構造が異なることである。

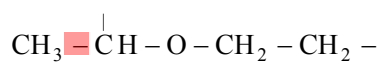
赤色で塗りつぶした炭素原子は不斉炭素原子の可能性のある炭素原子である。



A で切断したときできる鎖状構造



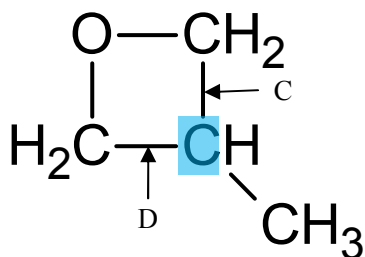
B で切断したときできる鎖状構造



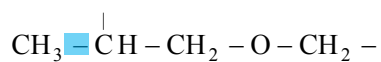
両構造は明らかに異なる。

よって、赤色で塗りつぶした炭素原子は不斉炭素原子である。

青色で塗りつぶした炭素原子は不斉炭素原子の可能性のある炭素原子である。

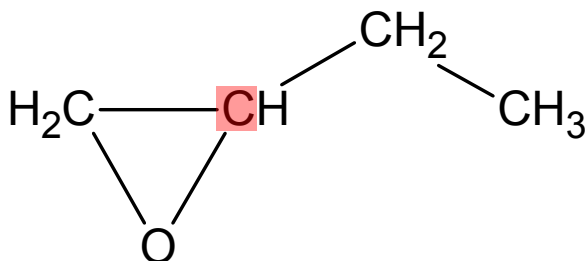


C で切断したときできる鎖状構造と D で切断したときできる鎖状構造は同じである。



よって、青色で塗りつぶした炭素原子は不斉炭素原子ではない。

同様に、次のエーテルの赤色で塗りつぶした炭素原子は不斉炭素原子である。



(6)についてもこの方法を用いればよい。



## 227. エステルの加水分解

(2)

(c)

26.4g のエステルを完全に加水分解したとき得られるカルボン酸は  $\frac{16.2}{0.9} = 18\text{g}$  である。

このエステル 1 モル (88g) を加水分解すると、カルボン酸が 1 モル得られるから、

得られたカルボン酸のモル質量は、 $18 \times \frac{88}{26.4} = 60\text{g}$

よって、このカルボン酸の分子量は 60

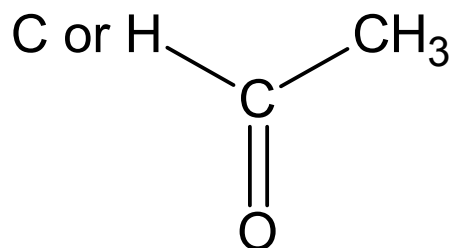
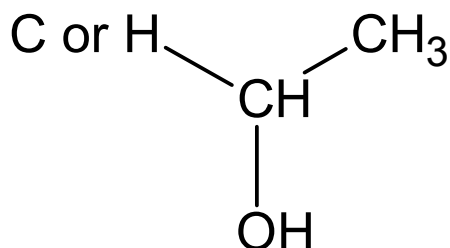
分子量 60 のカルボン酸といえば、酢酸である。

ゆえに、分子式  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$  で表されるこのエステルは、酢酸エチルである。

(3)

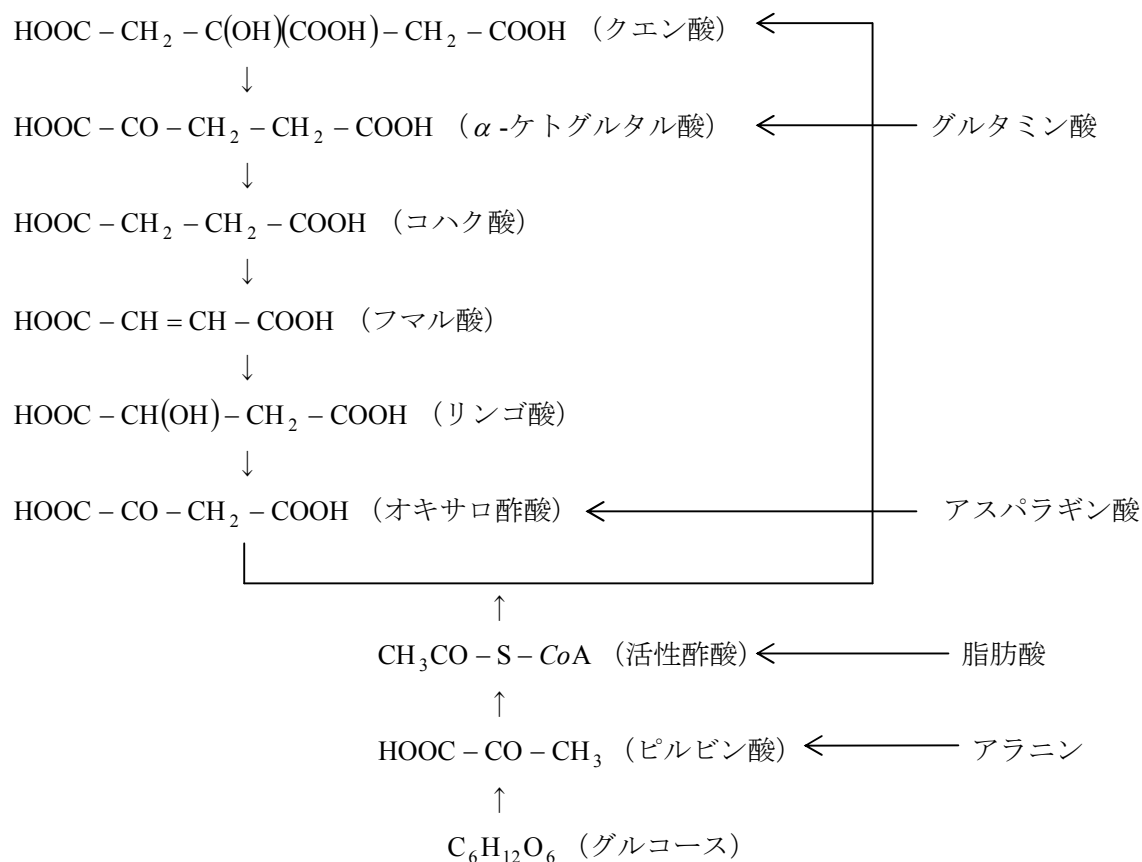
(b)(c)

ヨードホルム反応陽性であるための構造



## 228 C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub> の化合物

補足：解糖系とクエン酸回路

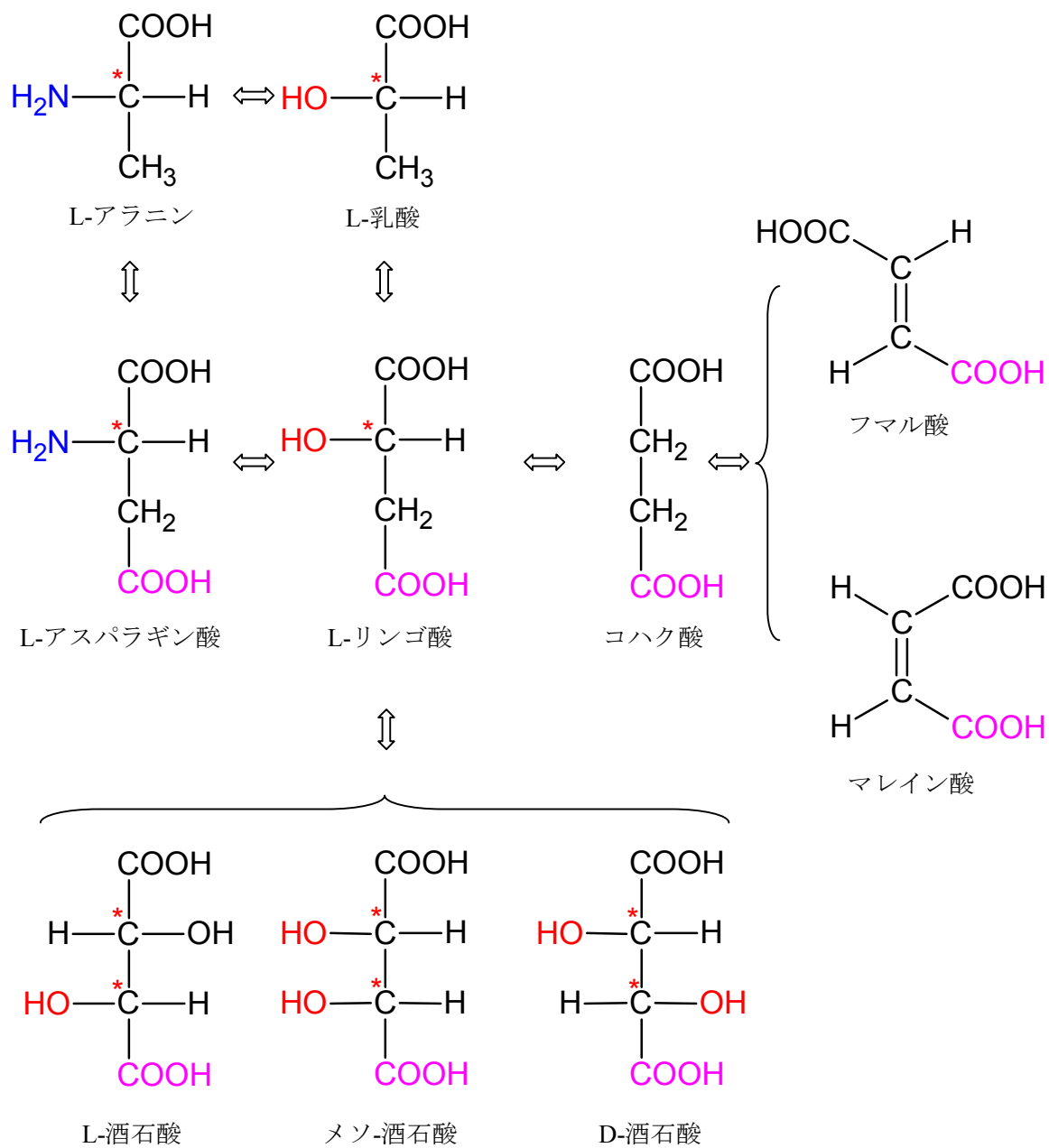


グルタミン酸： $\text{HOOC}-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$

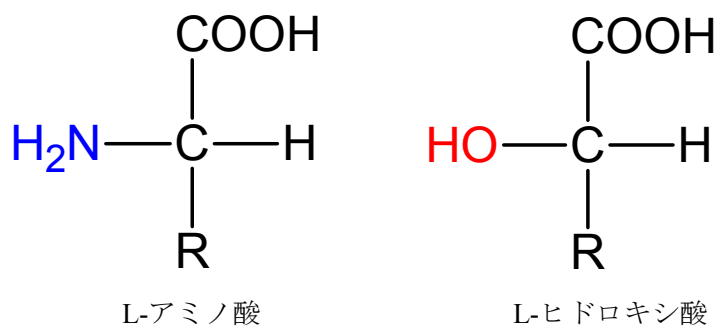
アスパラギン酸： $\text{HOOC}-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{CH}_2-\text{COOH}$

アラニン： $\text{HOOC}-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{CH}_3$

アラニンと有機酸の構造相関図



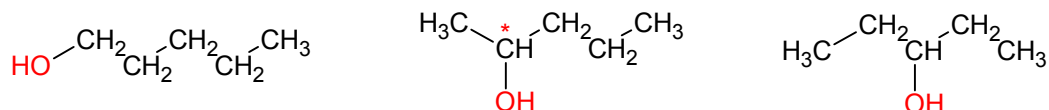
参考



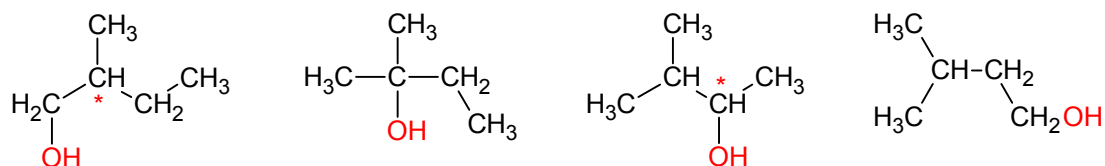
229. C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>O の異性体C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>O の異性体

不飽和度 =  $\frac{(2 + 5 \times 2) - 12}{2} = 0$  のヒドロキシ化合物だから、アルコールである。

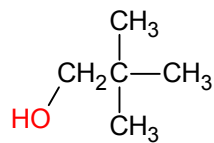
異性体を主鎖の C の数で排反にグループ分けすると、  
主鎖の C の数が 5 のもの (赤星印は不斉炭素原子)



主鎖の C の数が 4 のもの (赤星印は不斉炭素原子)



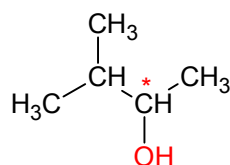
主鎖の C の数が 3 のもの



(1)

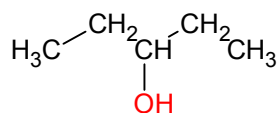
A

酸化されないから、第 3 級アルコールを選ばばよい。

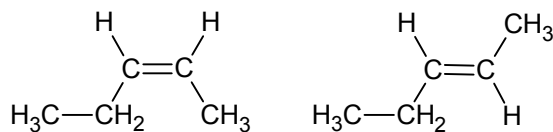


B

ヨードホルム反応陰性・濃硫酸による脱水反応で 2 種類のアルケンが生成

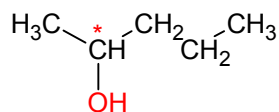


2 種類のアルケン

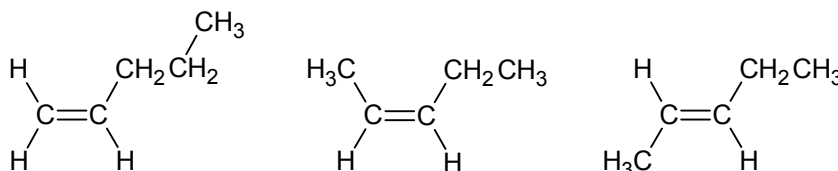


C

ヨードホルム反応陽性・濃硫酸による脱水反応で3種類のアルケンが生成

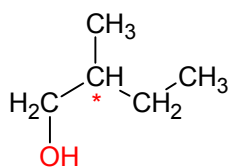


3種類のアルケン

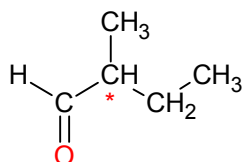


D

穏やかに酸化すると銀鏡反応する化合物、すなわちアルデヒドが生成し、しかも、不斉炭素原子をもつ。



酸化生成物



**ザイツェフ (Saytzeff) 則**

脱離反応により、単一アルコールから2種類のアルケンが生成しうる場合、 $\text{C}=\text{C}$ のCに結合するアルキル置換基が多いアルケンが優先的に生成する。

これは、

$\text{C}=\text{C}$ に直接結合する $-\text{CH}_2-$ または $-\text{CH}_3$ のCとHの共有結合電子( $\sigma$ 電子)と $\text{C}=\text{C}$ の $\pi$ 電子が相互に移動しあうことができ、

つまり、 $\sigma$ 電子と $\pi$ 電子が $\text{C}-\text{H}$ 間と $\text{C}=\text{C}$ 間で共有されること(超共役)により、 $\text{C}=\text{C}$ 結合がエネルギー的に安定化するからである。

また、これより、 $-\text{CH}_2-$ と $-\text{CH}_3$ では、

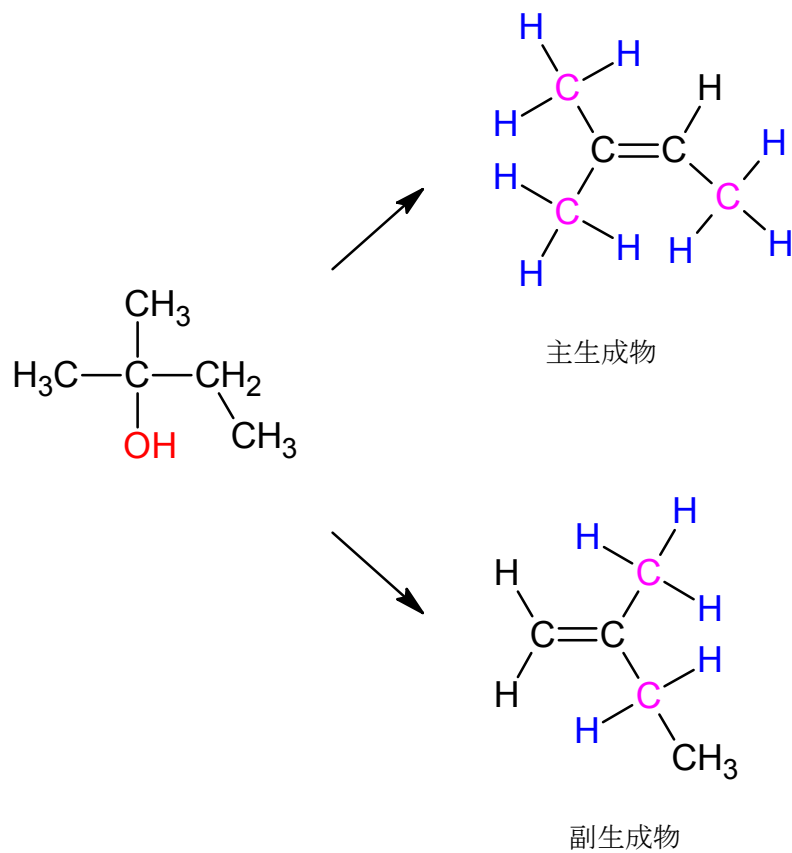
$\text{C}-\text{H}$ 共有結合が、 $-\text{CH}_2-$ では2個、 $-\text{CH}_3$ では3個だから、 $-\text{CH}_3$ の方が $\text{C}=\text{C}$ 結合の安定化への寄与が大きい。

**まとめ**

単一アルコールから2種類のアルケンが生成しうる場合、

$\text{C}=\text{C}$ に直接結合しているCの $\text{C}-\text{H}$ 結合が多いアルケンが優先的に生成する。

例



補足

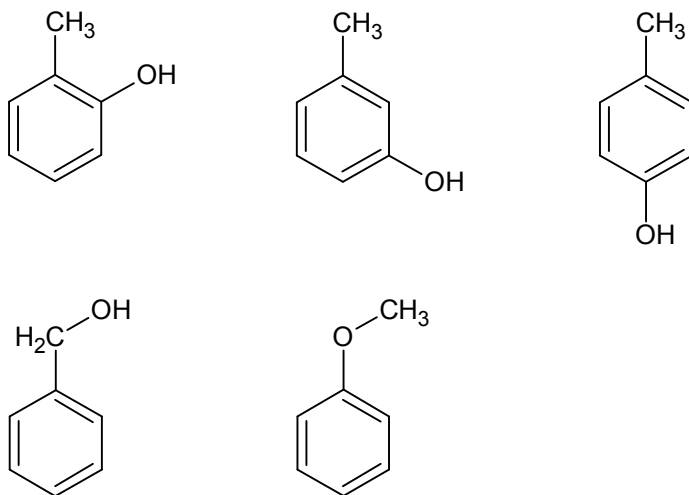
マルコフニコフ則は、アルケンの付加反応

ザイチェフ則は、アルコールの脱離反応によるアルケンの生成

231.  $C_7H_8O$  の異性体

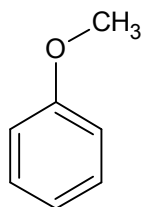
$$\text{不飽和度} = \frac{(2 + 7 \times 2) - 8}{2} = 4$$

ベンゼン環は、環式化合物で3つの  $C=C$  をもつから、不飽和度は4である。  
 よって、 $C_7H_8O$  で表される芳香族は、ベンゼン環以外は飽和されている。  
 したがって、以下の異性体がある。



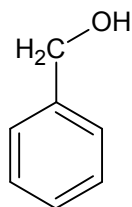
(1)

エーテルは分子間で水素結合をつくれなから沸点が最も低い。  
 よって、Cは、



(2)

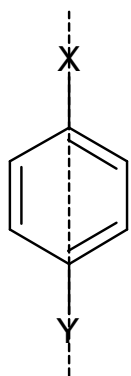
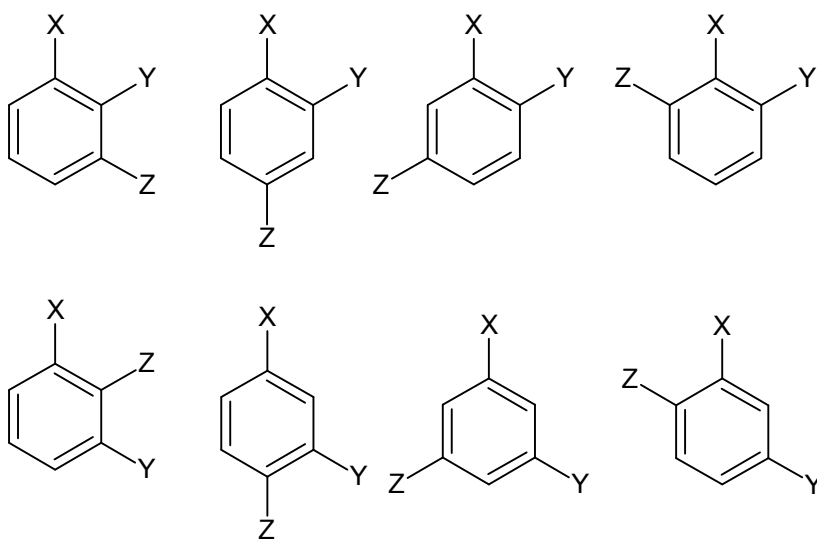
アルコールは水酸化ナトリウム水溶液と反応しない。  
 よって、Eは、



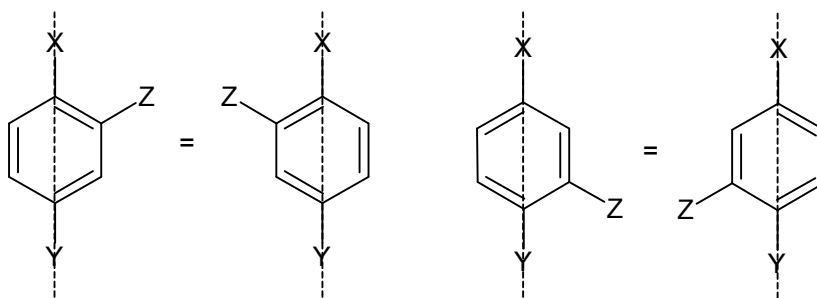
(3)



は分子内に対称軸がないから、塩素原子で置換すると、それぞれ 4 種の異性体ができる。



は対称軸をもつから異性体は 2 種できる。





## 232. 異性体と構造決定

## 補足：原子価と分子式

(a)から組成式  $C_4H_5$  が得られるが、原子価の合計は、 $4 \times 4 + 1 \times 5 = 21$  で、奇数である。

共有結合の化合物の原子価の合計は偶数だから、

分子式は  $(C_8H_{10})_n$  とおいて考える。

したがって、分子量は  $106n$  である。

(b)から分子量 106 だから、 $n = 1$

よって、分子式は  $C_8H_{10}$

## 注意

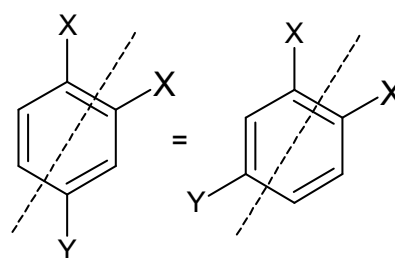
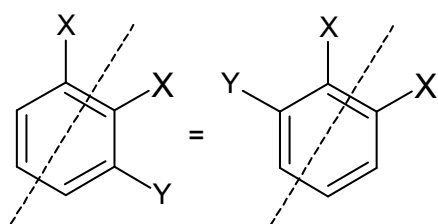
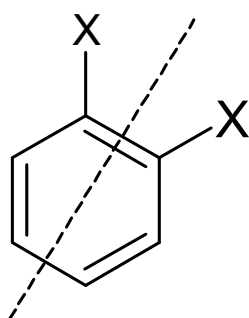
実験で求めた分子量と分子式から求めた分子量のどちらを答えればいいのか迷ったとき

実験で求めた分子量には誤差が含まれるので、分子式から求めた分子量の方が正しい。

よって、分子式から求めた分子量で答えなければならない。

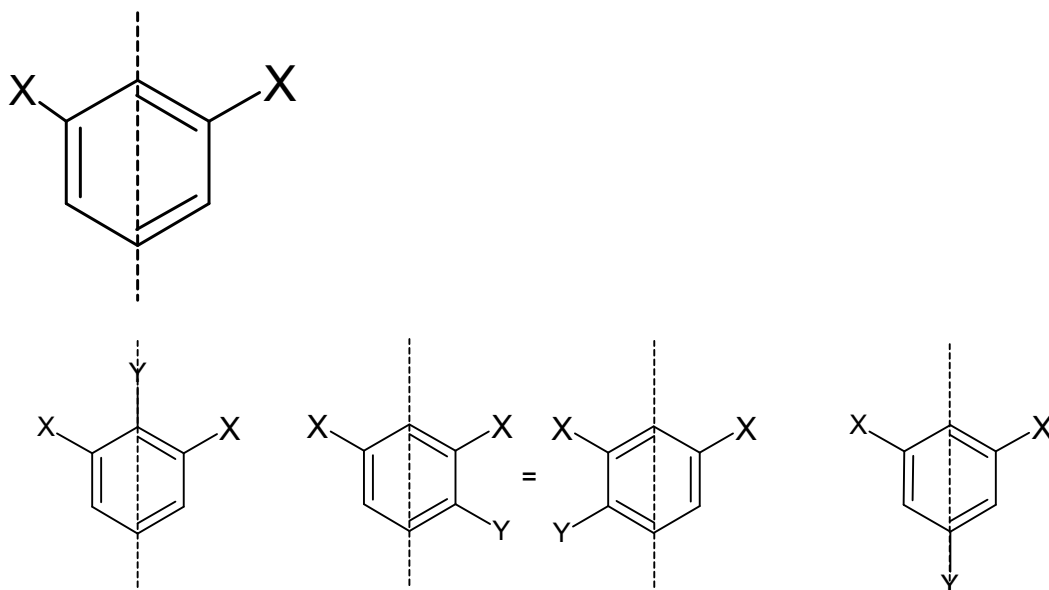
キシレンのニトロ化 (X は  $CH_3$ , Y は  $NO_2$ )

*o*-キシレンをニトロ化すると



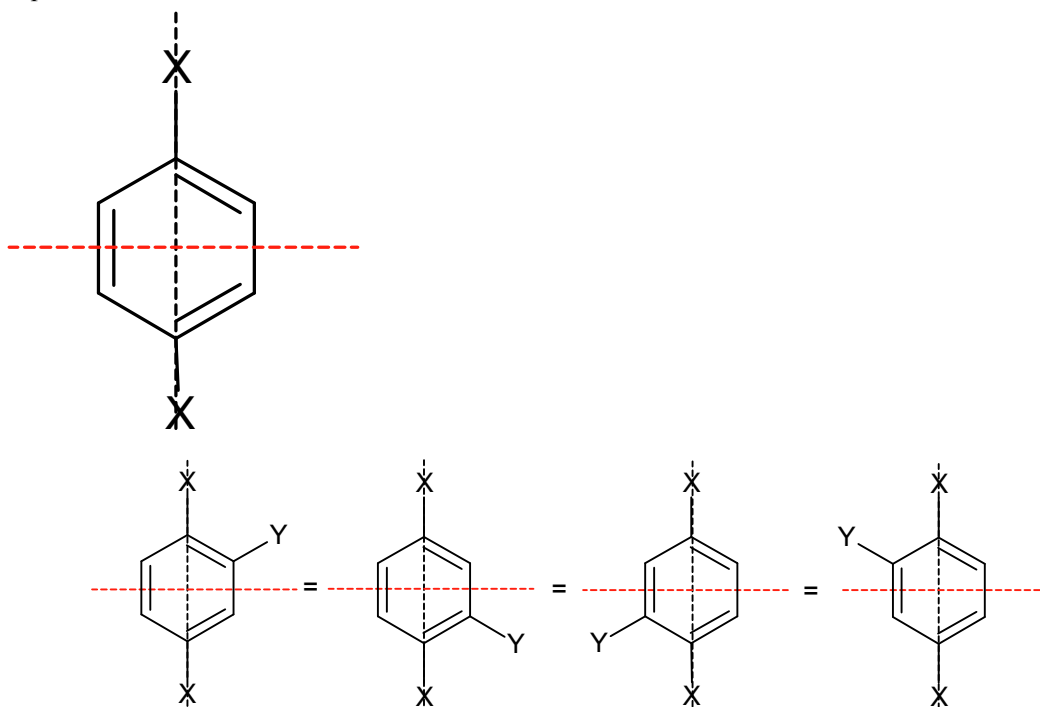
より、2種の芳香族化合物が得られる。

*m*-キシレンをニトロ化すると



より、3種の芳香族化合物が得られる。

*p*-キシレンをニトロ化すると



より、1種の芳香族化合物が得られる。

(3)

$$PV = \frac{w}{M} RT \text{ より, } M = \frac{wRT}{P} \cdot \frac{1}{V}$$

$P = 1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ ,  $w = 1.05 \text{ g}$  で一定だから,  $\frac{wRT}{P}$  は定数である。

よって, 分子量が大きくなったことは, 気体の体積  $V$  が小さくなったことを意味する。

気体の体積が小さくなったことは, アボガドロの法則より,

気体分子の物質量が少なくなったことを意味する。

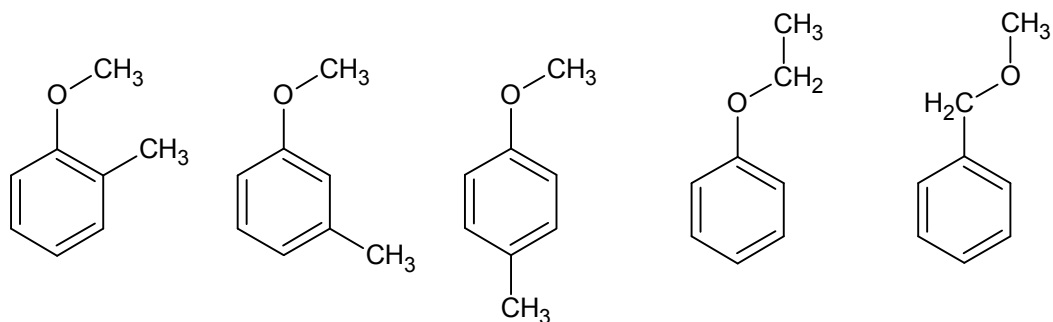
気体分子の物質量が少なくなったことは, 一部の分子同士が会合したこと,

つまり, 一部のカルボン酸が水素結合により二量体を形成したことを意味する。

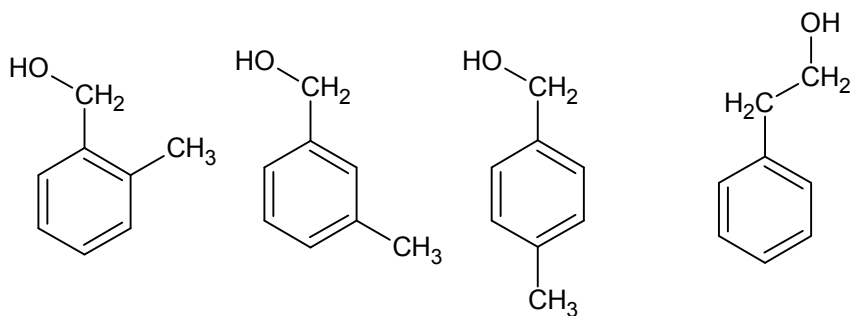
### 233. 異性体と構造決定

A として可能な構造異性体

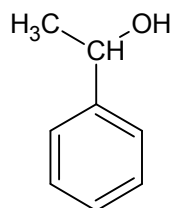
エーテル



第一級アルコール



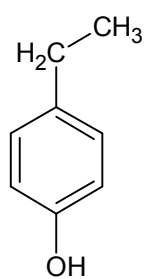
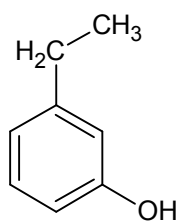
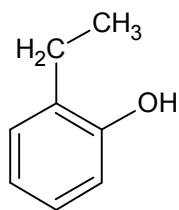
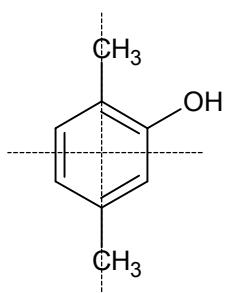
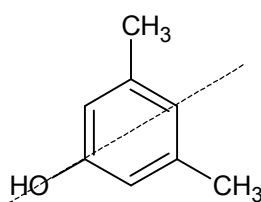
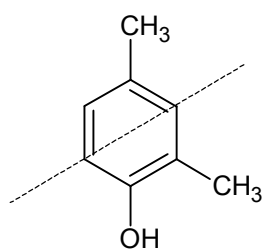
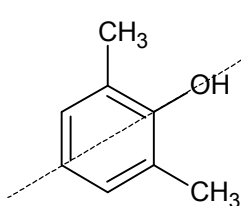
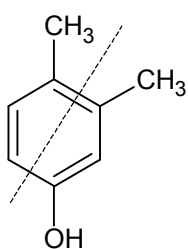
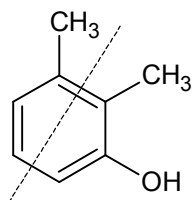
第二級アルコール



**B** として可能な構造異性体

フェノール性化合物

破線は OH がないときの分子内対称軸



234.  $C_8H_8O_2$  の異性体

$$\text{不飽和度} = \frac{(2 + 8 \times 2) - 8}{2} = 5$$

ベンゼン環は、環式化合物で3つの  $C=C$  をもつから、不飽和度は4である。

よって、ベンゼン環以外に不飽和度1の結合が存在する。

これとOをもつ化合物であることから、

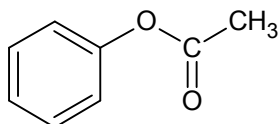
ベンゼン環をもつケトン、アルデヒド、カルボン酸、カルボン酸エステルが考えられる。

## 実験1

「水酸化ナトリウム水溶液を加えて加熱」とくればアルカリ加水分解を思い浮かべよう。

化合物Aのアルカリ加水分解産物がナトリウムフェノキシドと酢酸ナトリウムであることから、化合物Aはフェノールと酢酸のエステルであることがわかる。

よって、化合物Aの構造式は、



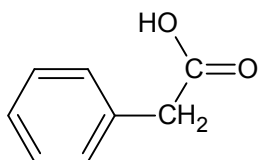
## 実験2

化合物B, Cは炭酸水素ナトリウム水溶液中で炭酸水素イオンと弱酸遊離反応するから、炭酸より強い酸であることがわかる。

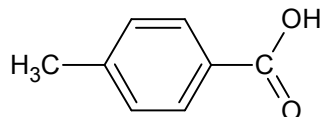
よって、化合物B, Cはカルボン酸である。

これと化合物Bは1置換体、化合物Cは*p*-置換体であることから、

化合物Bの構造式は、



化合物Cの構造式は、

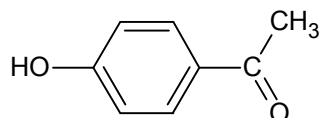


## 実験3と実験4

実験3より化合物Dはフェノール性ヒドロキシ基をもつ。

実験4より化合物Dはヨードホルム反応陽性である。

よって、化合物Dの構造式は、

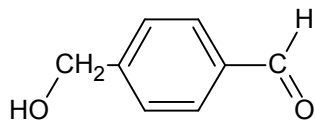


## 実験 5 と実験 6

実験 5 より化合物 E はアルデヒド基をもつ。

実験 6 よりアルデヒド基でない方の基は  $-\text{CH}_2\text{OH}$  (メチロール基) である。

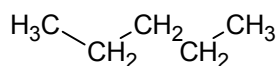
よって、化合物 E の構造式は、



## 236. 異性体の数

(2) 問題 224・226 参照

(4)



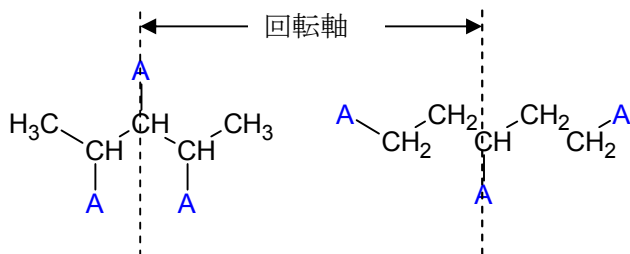
が平面上に束縛されているとき、

3 分子の A の C への結合の仕方は 5 つの C から 3 つを選ぶ場合の数より、

${}_5\text{C}_3 = 10$  種類の構造が存在する。

これらが平面上の束縛から免れ、自由回転できる場合

左右対称な次の 2 種類の構造は、回転軸のまわりに回転しても元の構造のままである。

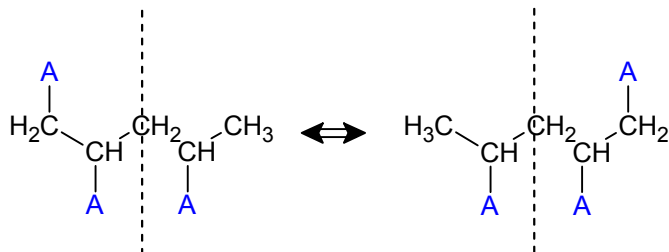


よって、2 種類のままである。

残りの 8 つの構造は左右対称でないため、

回転すると平面上では区別されていた別の構造と一致する。

たとえば、

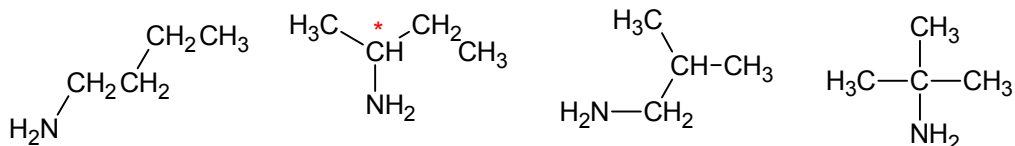


よって、構造は  $\frac{8}{2} = 4$  種類

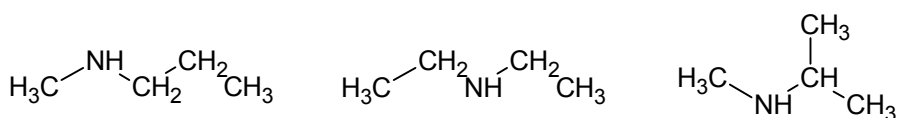
以上より、 $2 + 4 = 6$  種類存在する。

(5)

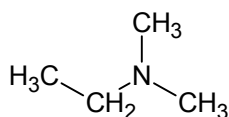
第 1 級アミンの場合 (赤星印は不斉炭素原子)



第 2 級アミンの場合

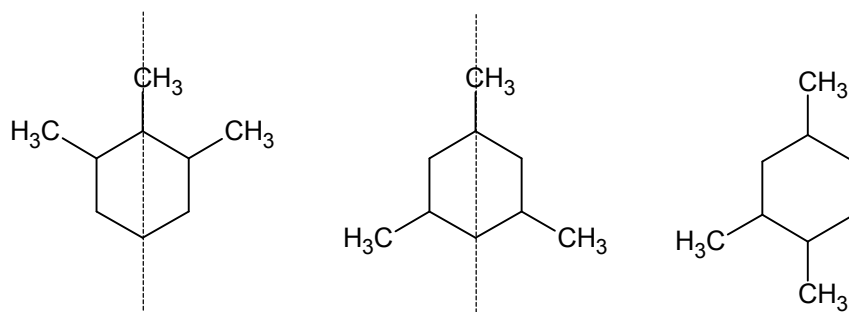


第 3 級アミンの場合



(6)

同一置換基の 3 置換体は、対称面をもつ構造ともたない構造に分類すれば楽である。



## 238. 有機化合物の構造推定

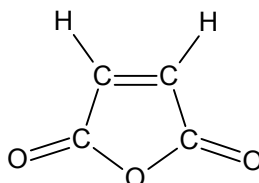
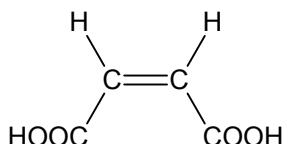
## C と E について

C は分子内脱水して E を生成する分子量 116 の化合物である。

よって、

C はマレイン酸  $C_4H_4O_4$

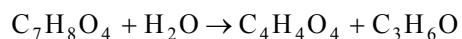
E は無水マレイン酸



## D について

A の分子式  $C_7H_8O_4$  (不飽和度 4) より、

A の加水分解反応式は、



よって、D の分子式  $C_3H_6O$  (不飽和度 1)

A はエステルであるにもかかわらず D はアルコールではない。

D はアルデヒドでもない。

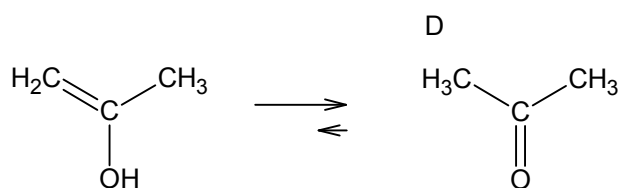
アルコールでもアルデヒドでもカルボン酸でもないからケトンしか考えられない。

A には 2 個の炭素間二重結合が含まれており、

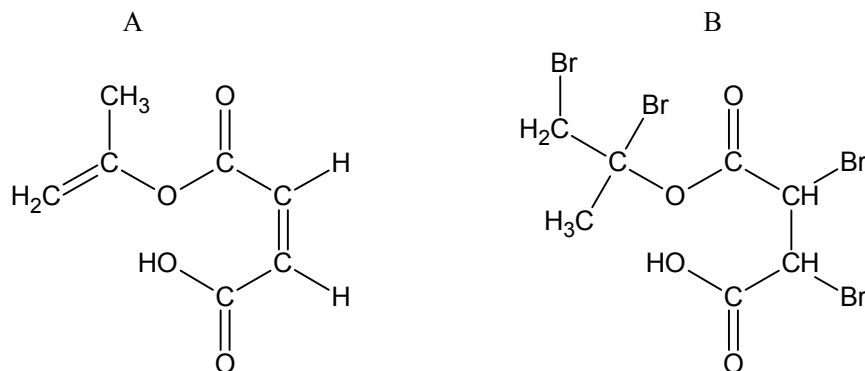
1 つは加水分解により生成する C (マレイン酸) の炭素間二重結合だから、

もう 1 つの炭素間二重結合は D のケトン基に変化したと考えられる。

つまり、加水分解直後のエノール型のアルコールがケトンに変化したと考えられる。



以上より、





## 239. 有機化合物の構造決定

A (  $C_{11}H_{12}N_2O_5$  ) について

- ・ 不飽和度 7
- ・ 炭酸水素ナトリウム水溶液に気体を発生しながら溶ける CHO 化合物であることから、カルボキシ基をもつ。
- ・ 不斉炭素原子を 1 つもつ。

B について

- ・ 分子量 138
- ・ パラ二置換ベンゼン
- ・ A をアルカリ水溶液で加熱分解したとき、黄色固体として沈殿した物質
- ・ 希塩酸によく溶ける。

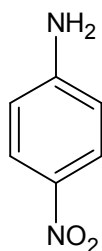
ベンゼン環をもつ黄色固体より、置換基の 1 つはニトロ基である。

希塩酸によく溶けることから塩基性であり、それはアミノ基である可能性が高い。

これらの性質を満たす最も簡単な化合物は *p*-ニトロアニリン ( $C_6H_6N_2O_2$ ) であり、分子量が 138 であることから上の条件をすべて満たしている。

よって、

B の構造式



また、これより、A はアミド化合物である。

C について

- ・ A を水酸化ナトリウム水溶液 (塩基) で分解した後、塩酸 (酸) で中和したことから、正味の反応はアミド化合物 A の加水分解反応である。

よって、反応式は、 $C_{11}H_{12}N_2O_5 + H_2O \rightarrow C_6H_6N_2O_2 + C_5H_8O_4$ したがって、C の分子式は  $C_5H_8O_4$  (不飽和度 2) である。

- ・ A はカルボキシ基をもつアミド化合物だから、C はカルボキシ基を 2 つもつ。
- また、カルボキシ基の不飽和度は 1 だから、
- C の不飽和度 2 はカルボキシ基を 2 つもつことが考えられる。

- ・ 不斉炭素原子をもたない。

A は不斉炭素原子を 1 つもつ。

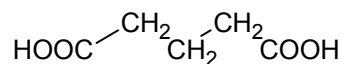
構造式から B のどの炭素原子もアミド結合により不斉炭素原子になることはない。

よって、C の炭素原子の 1 つがアミド結合により不斉炭素原子になる。

C の異性体は,

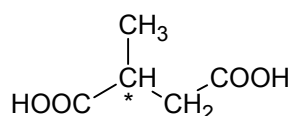
カルボキシ基間の直鎖炭素原子の数で排反に分類すると,

3 つ (CHOOC-CCC-COOH) のとき



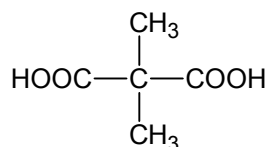
アミド結合して不斉炭素原子が生じないから不適

2 つ (CHOOC-CC-COOH) のとき

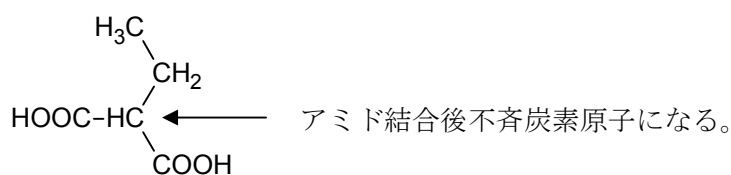


不斉炭素原子をもつから不適

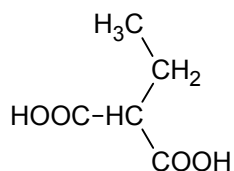
1 つ (CHOOC-C-COOH) のとき



アミド結合しても不斉炭素原子が生じないから不適

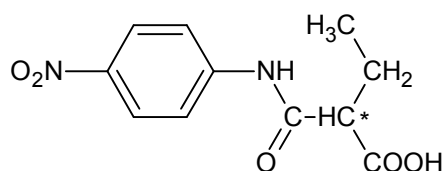


よって, C の構造式は,

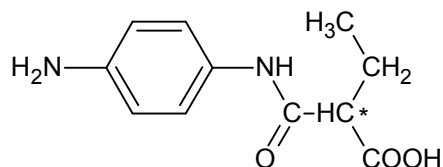


以上より,

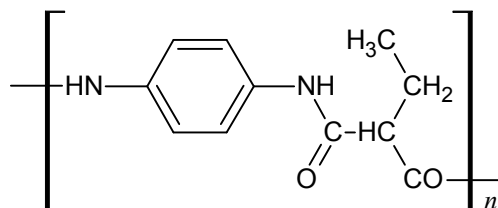
A の構造式は,



D の構造式は,



E の構造式は,



## 241. 分子量 100.0 の有機化合物

分子量 100 の CH または CHO 化合物の分子式を求める

問題を解くために必要な方程式

$$\text{分子量を } 100 \text{ の化合物を } C_xH_yO_z \text{ とすると, } 12x + y + 16z = 100 \quad \dots \textcircled{1}$$

また, これを満たすための  $z$  の条件は,  $0 \leq z \leq 6$

$$\text{不飽和度を } k \text{ とおくと, } \frac{(2+2x)-y}{2} = k \quad (0 \leq z \leq 6) \text{ より,}$$

$$y = 2x + 2 - 2k \quad (0 \leq z \leq 6) \quad \dots \textcircled{2}$$

飽和化合物 ( $k=0$ ) の分子式

$$k=0 \text{ および } \textcircled{2} \text{ より, } y = 2x + 2 \quad \dots \textcircled{3}$$

$$\text{これを } \textcircled{1} \text{ に代入すると, } 12x + 2x + 2 + 16z = 100 \quad \therefore x = \frac{49-8z}{7} \quad (0 \leq z \leq 6)$$

$x$  が自然数であるためには,  $z=0$  でなければならず, このとき  $x=7$

また  $\textcircled{3}$  より,  $y = 2 \cdot 7 + 2 = 16$

よって, 飽和 CH 化合物の分子式:  $C_7H_{16}$

不飽和度が 1 の化合物 ( $k=1$ ) の分子式

$$k=1 \text{ および } \textcircled{2} \text{ より, } y = 2x \quad \dots \textcircled{4}$$

$$\textcircled{4} \text{ を } \textcircled{1} \text{ に代入すると, } 12x + 2x + 16z = 100 \quad \therefore x = \frac{50-8z}{7} \quad (0 \leq z \leq 6)$$

$x$  が自然数であるためには,  $z=1$  でなければならず,

このとき  $x=6$

また  $\textcircled{4}$  より,  $y = 2 \cdot 6 = 12$

よって, 不飽和度 1 の CHO 化合物の分子式:  $C_6H_{12}O$

**不飽和度が 2 の化合物 ( $k=2$ ) の分子式**

$$k=2 \text{ および } ② \text{ より, } y=2x-2 \quad \dots \text{ ⑤}$$

$$\text{⑤を①に代入すると, } 12x+2x-2+16z=100 \quad \therefore x=\frac{51-8z}{7} \quad (0 \leq z \leq 6)$$

$x$  が自然数であるためには,  $z=2$  でなければならない,

このとき  $x=5$

$$\text{また⑤より, } y=2 \cdot 5 - 2 = 8$$

よって, 不飽和度 2 の CHO 化合物の分子式:  $C_5H_8O_2$

**不飽和度が 3 の化合物 ( $k=3$ ) の分子式**

$$k=3 \text{ および } ② \text{ より, } y=2x-4 \quad \dots \text{ ⑥}$$

$$\text{⑥を①に代入すると, } 12x+2x-4+16z=100 \quad \therefore x=\frac{52-8z}{7} \quad (0 \leq z \leq 6)$$

$x$  が自然数であるためには,  $z=3$  でなければならない,

このとき  $x=4$

$$\text{また⑥より, } y=2 \cdot 4 - 4 = 4$$

よって, 不飽和度 3 の CHO 化合物の分子式は:  $C_4H_4O_3$

**不飽和度が 4 の化合物 ( $k=4$ ) の分子式**

$$k=4 \text{ および } ② \text{ より, } y=2x-6 \quad \dots \text{ ⑦}$$

$$\text{⑦を①に代入すると, } 12x+2x-6+16z=100 \quad \therefore x=\frac{53-8z}{7} \quad (0 \leq z \leq 6)$$

$x$  が自然数であるためには,  $z=4$  でなければならない,

このとき  $x=3$

$$\text{また⑦より, } y=0$$

よって, 分子式は,  $C_3O_4$  となり, H を含まないので不適

**不飽和度が 5 以上 ( $5 \leq k$ ) の場合**

$5 \leq k$  のとき,  $y$  が負になるので不適

**分子量 100 の CH または CHO 化合物の分子式のまとめ**

不飽和度	分子式
0	$C_7H_{16}$
1	$C_6H_{12}O$
2	$C_5H_8O_2$
3	$C_4H_4O_3$

A, B, C, D の分子式がすべて異なるから,

分子 {A, B, C, D} と分子式  $\{C_7H_{16}, C_6H_{12}O, C_5H_{10}O_2, C_4H_4O_3\}$  は 1 対 1 の対応関係にある。

よって, 実験 1~8 の結果から, 分子と分子式を対応させればよい。

**実験 2**

D の分子式は  $C_5H_8O_2$  に決定

**実験 3**

A は  $C=C$  を 1 つもつ。

また、水素付加により、不斉炭素原子を 2 つもつ化合物 E が得られる。

**実験 4**

A はヨードホルム反応陽性であることから、

A は  $-C(OH)-CH_3$  あるいは  $-CO-CH_3$  をもつ。

よって、

O をもたない  $C_7H_{16}$  と

C を 4 つとすると H の数が不足する  $C_4H_4O_3$  の可能性はなくなり、

A の分子式は、 $C_6H_{12}O$  である。

また、 $C_6H_{12}O$  の不飽和度は 1 だから、A は  $-C(OH)-CH_3$  をもつ。

**A の構造式**

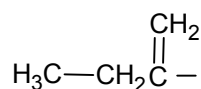
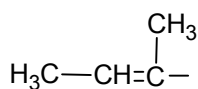
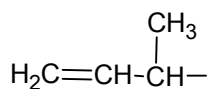
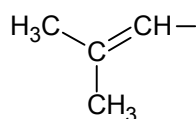
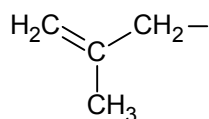
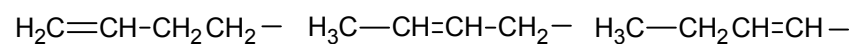
$-C(OH)-CH_3$  の構造もつことは確定しているから、

これに結合する  $C=C$  を 1 つもつ炭化水素基  $C_4H_8-$  の構造で分類する。

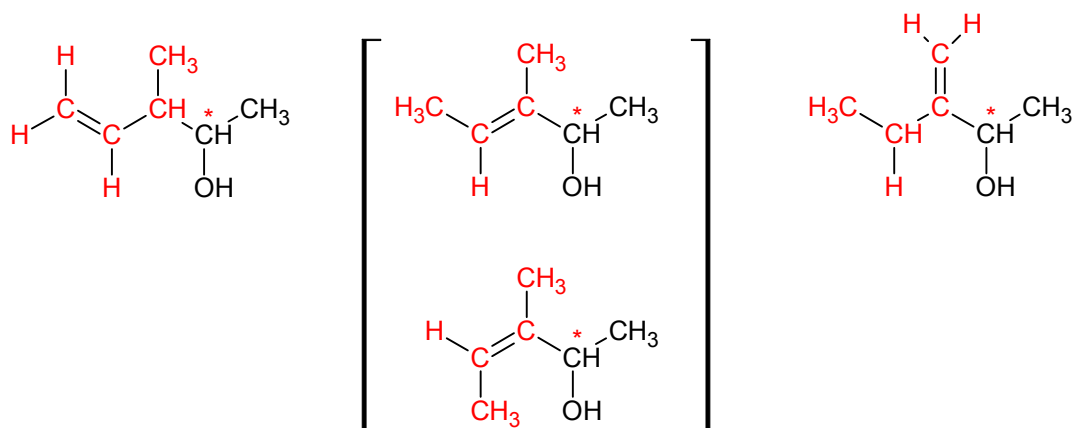
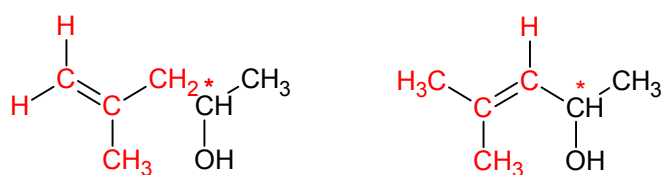
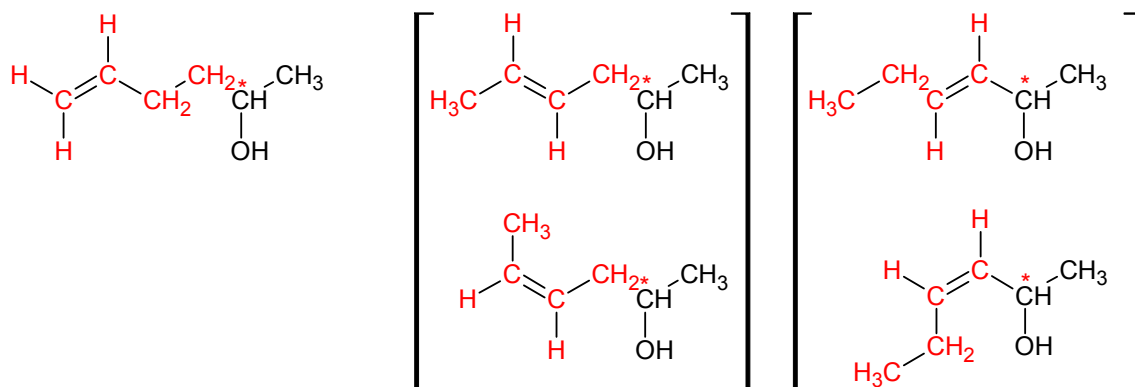
尚、エノール  $-C=C(OH)-CH_3$  は不安定なので、

結合するとエノールができる炭化水素基は除外した。

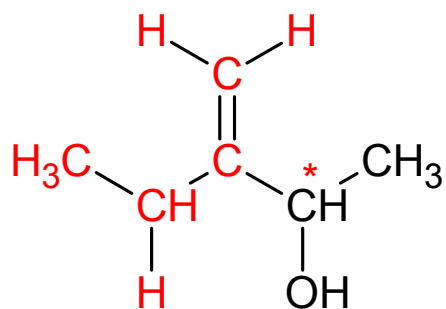
すると、炭化水素基の構造は次の 8 種類がある。



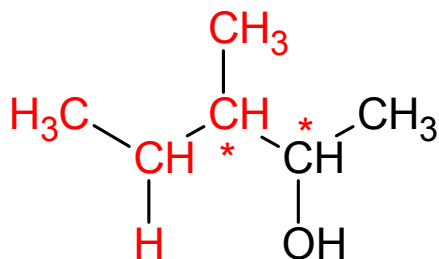
よって、A の構造式候補は



A に水素付加すると、不斉炭素原子を 2 つもつ化合物 E が得られ (実験 3),  
問(2)で A には幾何異性体が存在しないことより,  
A の構造式は



これより、E の構造式は



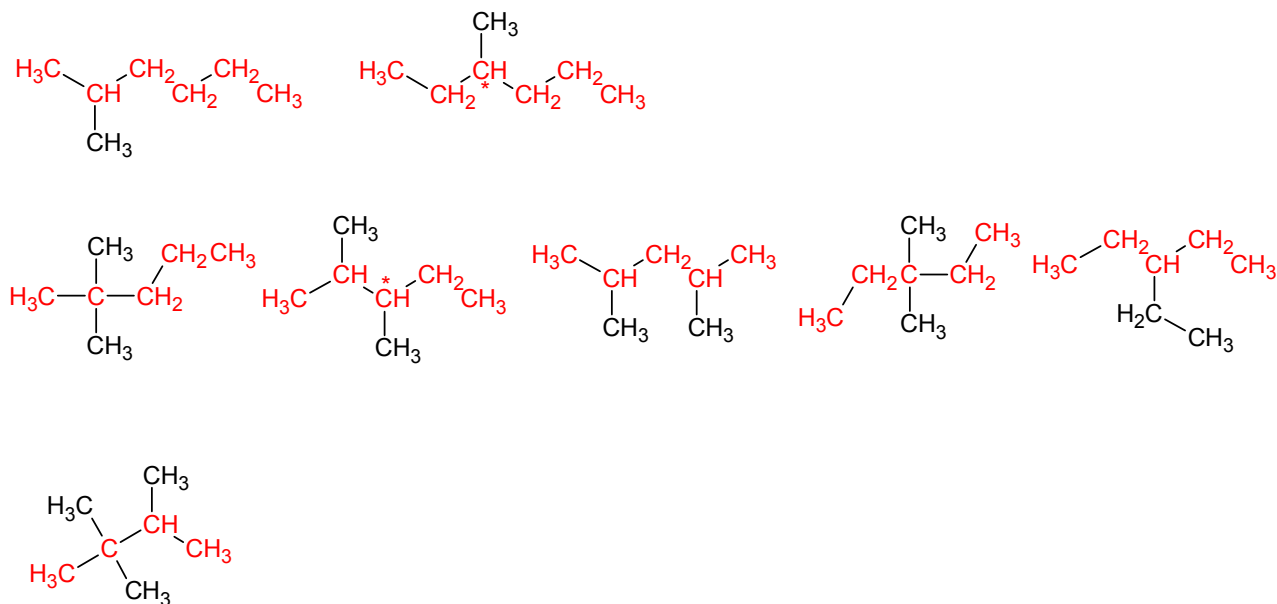
### 実験 5

三重結合をもつ炭化水素 F から B が得られるから、B は炭化水素である。

よって、B の分子式は、 $C_7H_{16}$

### B の構造式

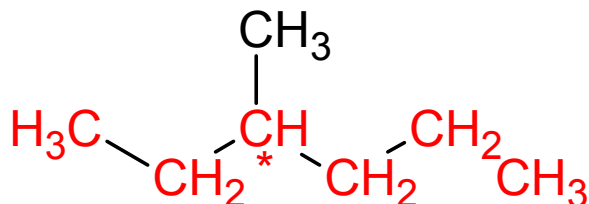
B とその異性体を主鎖の C の数で分類する。



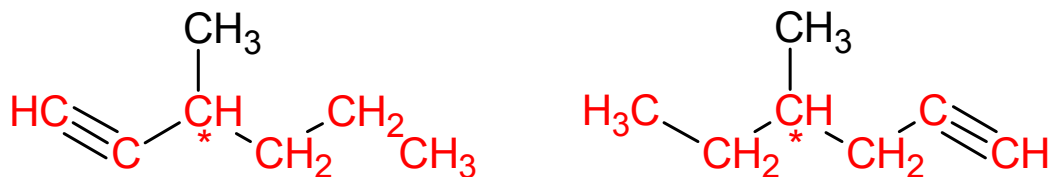
B は、不斉炭素原子を 1 つもち、

アルキン F に水素を付加することで生成する（実験 5）ことから、

B の構造式は



また、アルキン F の構造式は



のいずれかである。

よって、

C の分子式は、 $C_4H_4O_3$  である。

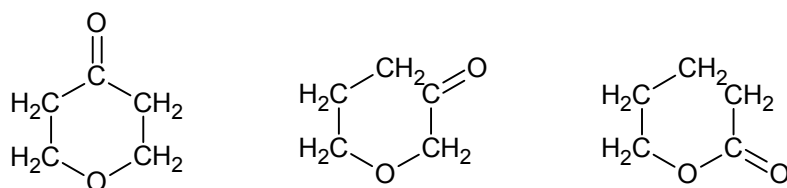
### 実験 6・実験 7

D について

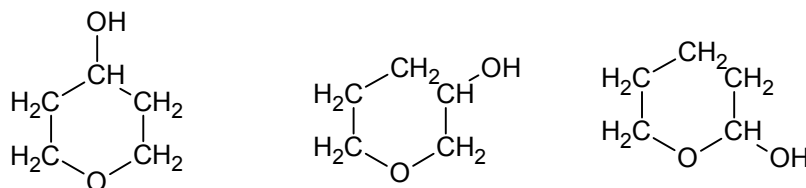
- ・ 6 個の原子からなる環をもつ化合物である  $\Rightarrow$  C と O の複素環式化合物である。
- ・ 水素と反応し臭素水とは反応しない  $\Rightarrow$  C=C の付加反応ではない。
- ・ 水素との反応で得られた化合物 G はナトリウムと反応し水素ガスを発生する  $\Rightarrow$  D が還元され、ヒドロキシ基をもつ化合物 G が得られた。
- ・ G は不斉炭素原子をもたない。

より、

D の構造式の候補は、



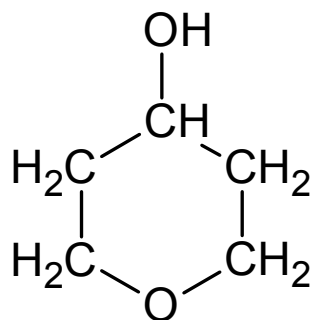
であり、それぞれを水素で還元したときの化合物の構造式は、



である。

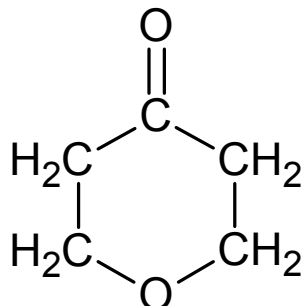
これらのうち、不斉炭素原子をもたないのが G だから、

G の構造式は、





よって、Dの構造式は、



補足

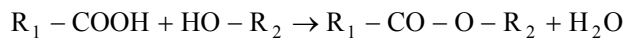
Gが不斉炭素原子をもたないことは、問題204・206の解説を参照のこと。

### 実験8

CとGがエステル結合し、分子量202.0のエステルが生成する。

C、Gの分子量は、それぞれ100.0、102.0だから、

このエステル化はカルボキシ基とヒドロキシ基の脱水縮合反応

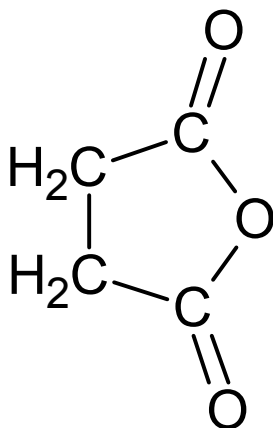


によるものではなく、そのままエステル結合することによる。

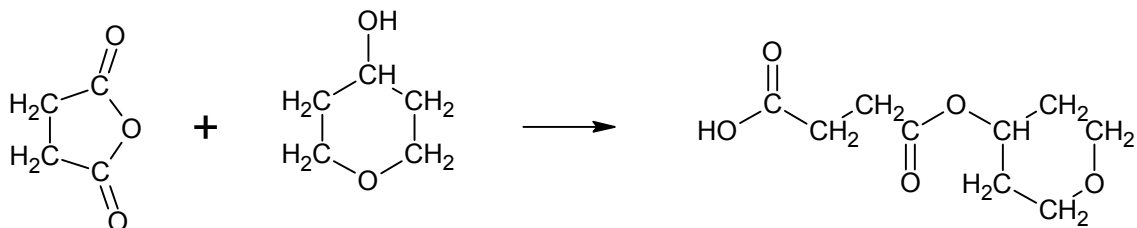
したがって、環式の酸無水物とヒドロキシ基の反応によるエステル化である。

よって、

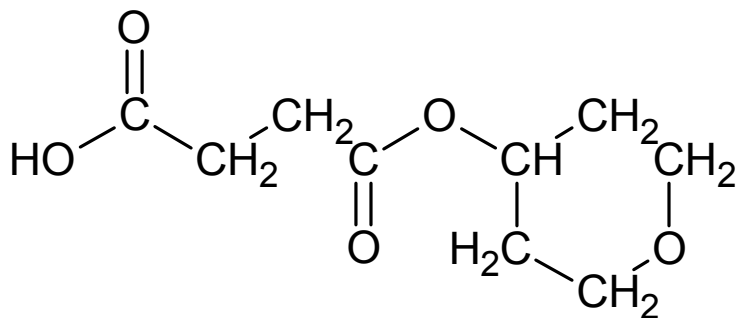
Cの構造式は、



また，エステル H の構造式は



より，



#### 242. 炭素原子の位置による区別

構造の対称面について互に対称の関係にある炭素原子は，  
物理的・化学的環境も互いに等しいので区別できない。

## 243. 骨格構造式と不斉炭素原子

### 問 1

問題 224・226 参照のこと

### 問 2

エナンチオマー (鏡像異性体)・ジアステレオマー・メソ化合物

#### 光学異性体の定義

旋光度の大きさが等しく旋光性 (光学活性) が正負逆の関係にある一対の化合物、つまり面偏光の面を回転させる角度の大きさが等しく回転の向きが逆の関係にある一対の化合物を互いに**光学異性体**という。

化合物とその鏡像が重ね合わせることができない場合、その化合物と鏡像は光学異性体の関係にある。このような化合物には不斉炭素原子をもつ化合物または不斉炭素原子をもたないが化合物中に対称面や対称中心がない化合物がある。

※ 環状構造をもつ化合物には不斉炭素原子をもたないが化合物中に対称面や対称中心がない化合物が存在する。(自分でやってみて)

※ 無機化合物では、結晶や錯体に光学異性体の関係がよく見られる。

#### 鏡像異性体 (エナンチオマー, 対掌体)

ある化合物とその鏡像が重ね合わせることができないとき、つまり、右手と左手の関係にあるとき、その化合物は旋光性 (光学活性) をもち、その鏡像とは光学異性体の関係にあることがわかった。そこで、このような異性体を鏡像異性体 (エナンチオマー, 対掌体) と呼ぶことにした。

#### ジアステレオマー

複数の不斉炭素原子をもつ化合物の場合、鏡像異性体の関係にない立体異性体が存在することある。そこで、この関係をジアステレオマーと呼ぶことになった。

#### メソ化合物

複数の不斉炭素原子をもつ化合物の場合、化合物とその鏡像が重なり合う関係になるような、つまり化合物とその鏡像が同一物質の関係になるような化合物が存在する。したがって、その化合物は旋光性をもたない (光学不活性である)。このような化合物をメソ化合物という。

#### 補足: 「光学異性体」という語の使われ方

光学異性体は旋光性 (光学活性) に、鏡像異性体は構造に基づく語であるが、光学異性体⇔鏡像異性体という関係が成り立つため、鏡像異性体 (エナンチオマー) と光学異性体が同義語として使われるようになった。さらに、ジアステレオマーの導入により、鏡像異性体とジアステレオマーを合わせ光学異性体とする使い方もされるようになった。

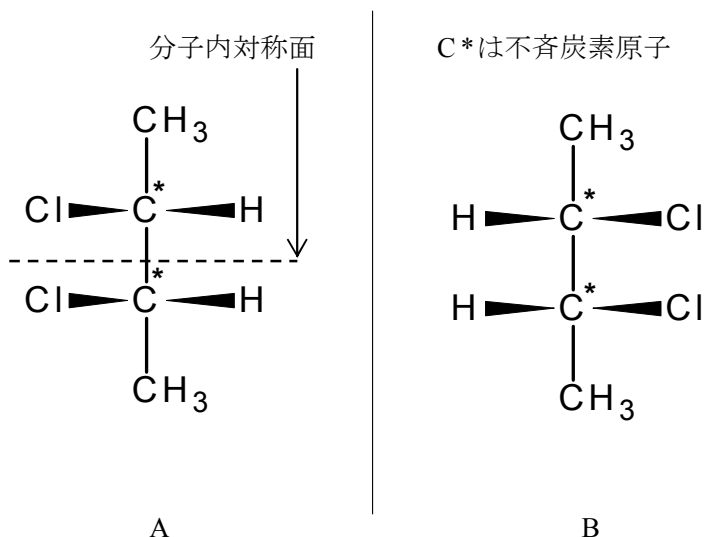
したがって、現在では「光学異性体＝鏡像異性体（エナンチオマー）」とする使い方と「光学異性体＝鏡像異性体（エナンチオマー）またはジアステレオマー」とする使い方が共存している。

ここでは「光学異性体＝鏡像異性体（エナンチオマー）またはジアステレオマー」とする。

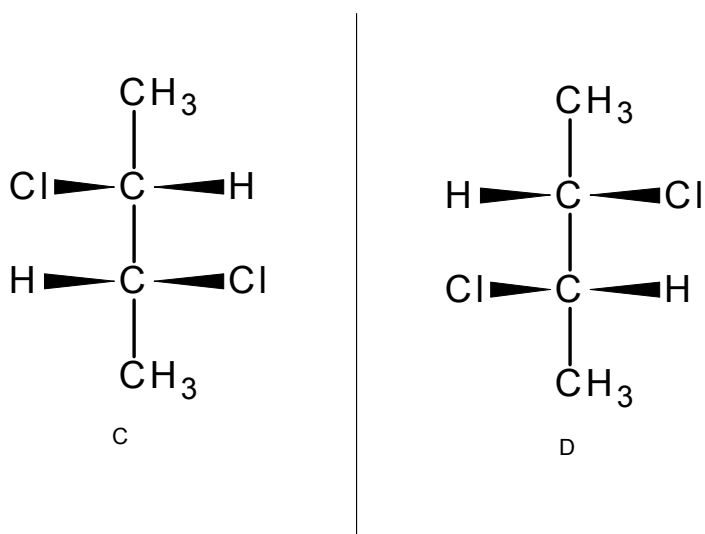
#### エナンチオマー（鏡像異性体）・ジアステレオマー・メソ化合物の例

分子が不斉炭素原子をもっているが、分子内に対称面（対称軸）や対称点があれば、その分子とその鏡像は同じ立体構造になってしまう。つまり、鏡像異性体ではない。たとえば、下図のように、分子内対称面をもつ分子 A と分子 B は鏡像の関係にある。しかし、分子 B を上下逆さまにすると、分子 A になってしまうので、A と B は鏡像異性体の関係にない。

この例のように不斉炭素原子をもつが、鏡像が重なり合うため、つまり同一物であるため、光学不活性である化合物をメソ化合物と呼ぶ。



一方、分子 C は分子内対称面をもたないので、分子 C と分子 D は鏡像異性体である。

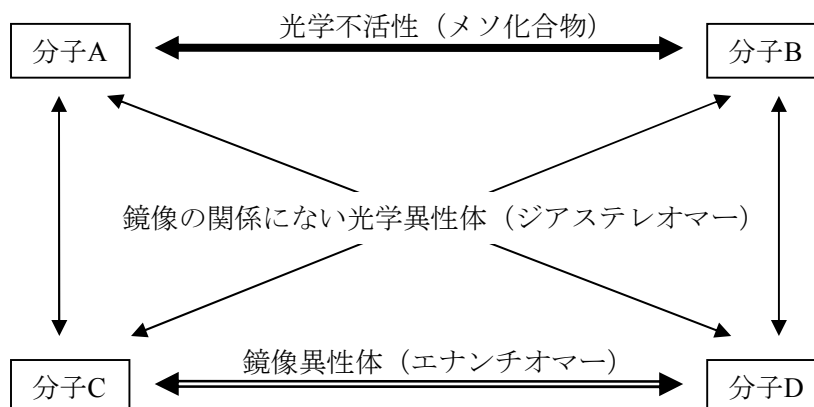


また、分子 A と分子 C (分子 D) は鏡像異性体でない光学異性体 (ジアステレオマー) である。

以上より、この分子の光学異性体の数は、 $2^2 - 1 = 3$  となる。

まとめると次のようになる。

分子 A は分子内に対称面を持つ



分子 C は分子内に対称面または対称点をもたない。

不斉炭素原子を  $n$  個もつ鎖式化合物の場合

最大  $2^n$  個の光学異性体が存在するが、

不斉炭素原子を  $n$  個もち、そのうち  $m$  個が分子内対称面を持っているとすると、

光学異性体の数は、 $2^n - m$  個となる。

何故、鎖状分子としたかについては、

環式化合物の場合、

その分子が不斉炭素原子をもっていないなくても、

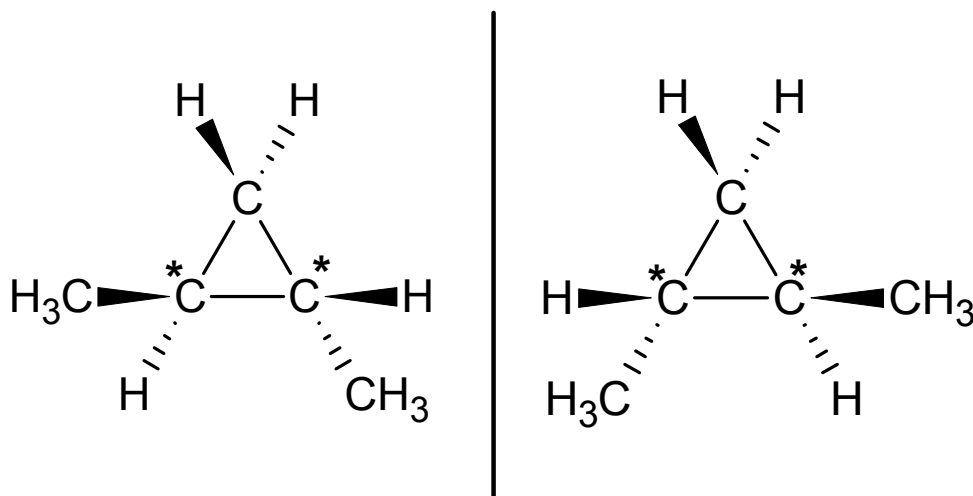
その鏡像が鏡像異性体 (エナンチオマー) である場合があるからである。

環状分子が鏡像異性体 (エナンチオマー) をもつかどうか判別したいときは、

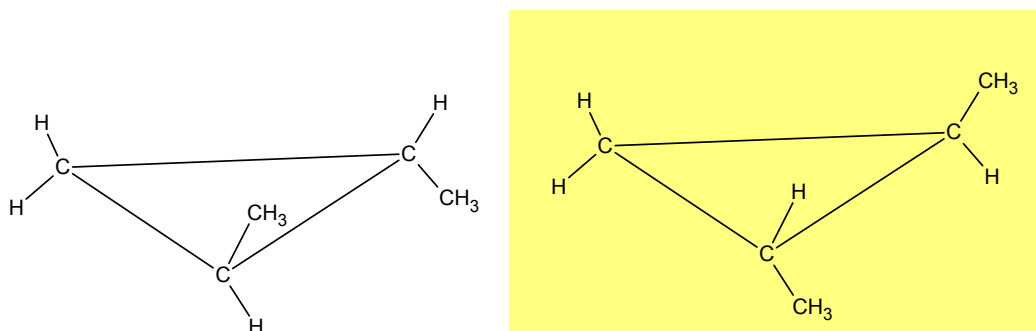
分子内に対称面 (対称軸) や対称点をもっていないかどうかを調べればよい。

環状分子の場合

分子内対称面や対称点がない場合

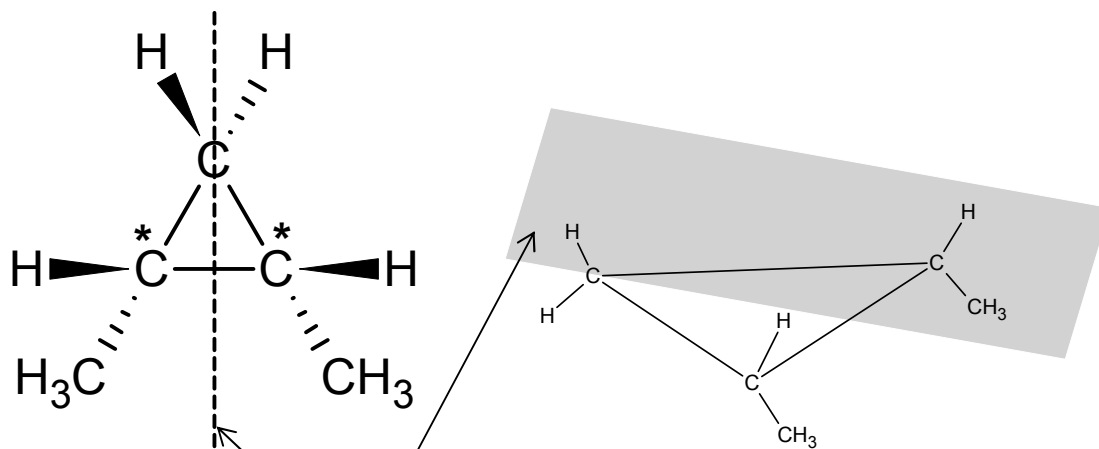


鏡像面



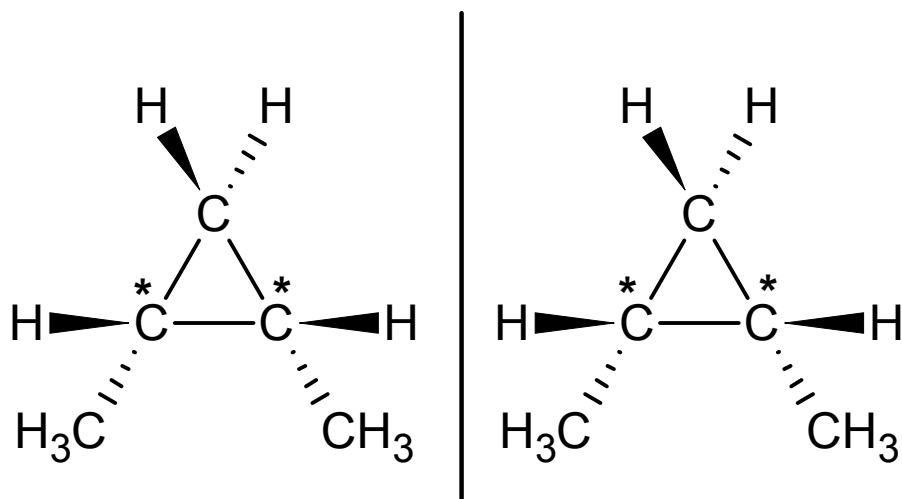
分子内対称面を持たない分子とその鏡像は、重ね合わせることができない。  
したがって、これら2分子は互いに鏡像異性体（エナンチオマー）である。

分子内対称面がある場合

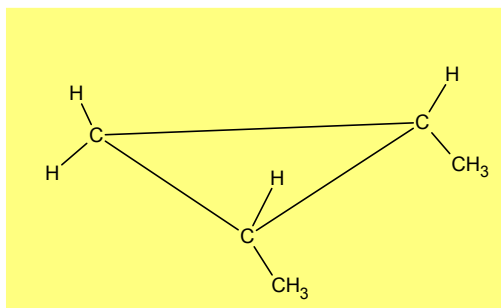
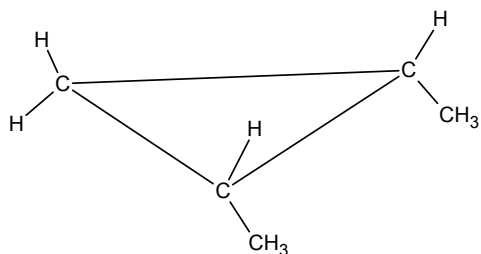


分子内対称面（分子内鏡像面と理解すればよい）

右図は左図を立体視した図である。



鏡像面



鏡像（右）を平行移動すれば、分子（左）とピッタリと重ね合わせることができる。  
このように、分子内対称面がある分子とその鏡像は同一物（メソ体）である。