

強者の戦略

先週の問題はいかがでしたか？楽しんでもらえましたでしょうか？出典は「2014年度 東京慈恵会医科大学」です。医学部の単科大学らしい大学教養レベルの反応を利用した良問です。少し乱暴な言い方になりますが、有機反応は「構造式のパズル」です。しかし、単なるパズルではなく当然そこには「理論的な背景」、有機化学の世界では電子の挙動に着目し反応を捉える「有機電子論」という考え方があります。

この問題に登場している「ベンゾイン縮合」は高校では出てこない有機化学反応です。大学1回生(あるいは2回生)が学ぶ「基礎有機化学」で出てくる、有機基礎反応の一つです。

縮合反応というと、高校化学ではアルコールの分子間脱水やエステル化に見られる「脱水縮合」が思い浮かぶと思います。つまり、「水の脱離を伴う」縮合反応です。しかし、縮合反応は必ずしも「水の脱離」を伴うとは限りませんし、さらにそもそも脱離反応を伴わないものもあります。

このように、有機化学の世界は非常に広く、高校で出てくる反応はその中のほんの一部にしか過ぎません。専門的な縮合反応の話は大学に入ってから楽しんでください。どうしても気になる人は、各校舎の化学科講師に軽く教わってみてください。ホンモノの有機化学理論はおもしろいですよ！ではそろそろ問題の解説をいたします。

【正解一覧】

問1

ア ホルムアルデヒド イ アセトアルデヒド
ウ 6 エ アルドース オ 炭酸 カ アミド

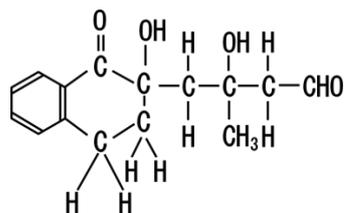
問2

キ H_2O ク 2H^+

問3 [1] 試験管の壁に銀鏡が生成する。

[2] 79.5[%]

問4



問5

アダプターと受器の接続部分にゴム栓を用いており、受器が密閉されている点。

【解説】

問1

、

本文第3段落目1行目に「ベンゾイン縮合には選択性がない」、2~3行目に「との1段階のベンゾイン縮合の結果、炭素数2~4のアシロイン化合物が生成する可能性がある」との記述があります。これらを基に考えると、アとイは炭素数1と2のアルデヒドであることがわかります。

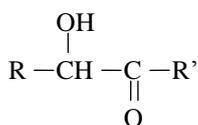
また、当該段落5行目の「の無生物的なベンゾイン縮合が糖物質の~」との記述から、糖の炭素数は奇数も偶数もあるので、炭素数1のアルデヒドから合成されたと考えられます。したがって、アはホルムアルデヒドであるとわかります。

この二つの空所補充は、順不同ではありません。後に続く文章を正確に読み取り、正確に解答できるようにしてください。

ホルムアルデヒドとアセトアルデヒドがベンゾイン縮合したときに生じるアシロインの一般構造式は

強者の戦略

次のようになります。



R、R'はHまたはCH₃となります。両末端は区別することができるので、構造異性体として4種類考えられます。このうち、R=CH₃のとき不斉炭素を一つ含む化合物となるので、先に考えた4種類のうちの2種類には一対の光学異性体があり、本文の指示通り「光学異性体を含めて」異性体の数は6種類となります。

エ

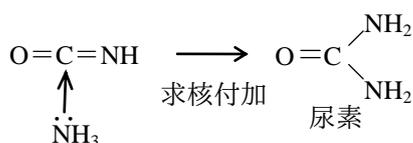
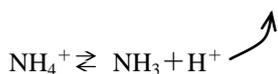
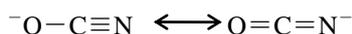
本文第3段落6行目に「無生物的なベンゾイン縮合」における生成物の例示があります。この論理展開は典型的な「抽象→具体」です。また、「フルクトースのようなケトース」と「リボースやグルコースのようなエ」は「対比」となります。したがって、ケトースに対する語句として適切なのはアルドースであり、これが正解です。

少し国語の話になりましたが、問題文を正確に読解する上で大切なことなので、問題演習を行う際には、文章の読み方にも気を付けてください。

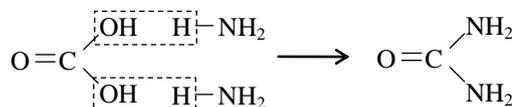
オ

カ

本文第4段落1行目の記述で、ウェーラーは無機物であるシアン酸アンモニウム(NH₄OCN)を加熱することで、有機物である尿素((NH₂)₂CO)を化学合成することに成功しました。



尿素は、カルボニル基を持つ化合物で、無機酸である炭酸((HO)₂CO)とアンモニア(NH₃)が脱水縮合した構造を持っています。



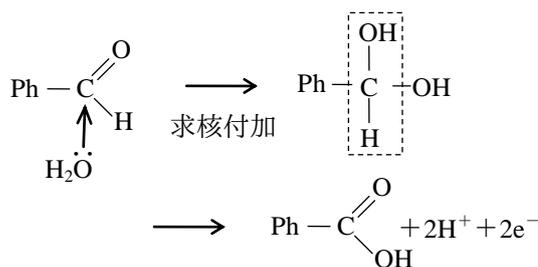
また、尿素分子内にはアミド結合(-NHCO-)に相当する部分構造があります。

問2

本文第1段落1行目に「空気中では酸化されやすく、湿気のある空気中で保存すると安息香酸を生成」とあります。ポイントは「湿気」、つまり水の存在です。

まずはアルコールの酸化における基礎知識の確認です。アルコール分子内にある「CH-OH」という構造が酸化剤によってカルボニル基「C=O」に変化するのですが、この反応における構造の変化です。

しかし、ベンズアルデヒドには「CH-OH」がありません。つまり、この状態のままでは酸化反応が起こりにくく、水が存在することにより次のように反応が進行していきます。



まずはカルボニル基に対する水の求核付加(水和)、そして酸化が起こっていきます。つまり無水条件下ではアルデヒドの酸化は起こりにくいのです。

この反応機構がわかっていると、本問で「キ」はH₂O、「ク」は2H⁺が正解であることが容易にわかります。

強者の戦略

問3

まずは設問中の文章より、次のことを正確に読み取ってください。

本文第1段落1行目より、常温においてベンズアルデヒドは液体なので、1行目にある白色固体は、「安息香酸」であると考えられます。

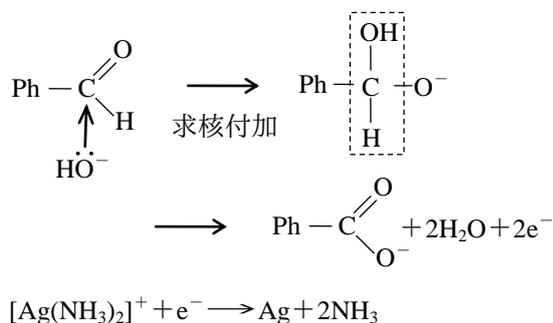
また、5行目には「純度は、購入時100%であった」とありますので、この白色固体はベンズアルデヒドの酸化によって生じた安息香酸のみであることがわかります。

つまり、不純物を含むベンズアルデヒドに十分量のアンモニア性硝酸銀水溶液を加え加熱することにより、ベンズアルデヒドは全て安息香酸に変化し、残液の破棄、溶媒による洗浄によって、最終的にフラスコ内には銀のみが残っているということです。

[1]

銀鏡反応が起こることによって、フラスコの内壁には銀の薄層が付着しています。

銀鏡反応は、塩基性条件においてカルボニル基の炭素に対する求核付加が非常に起こりやすくなりますので、アルデヒドが酸化されやすくなる。また、酸化性の強い銀イオン（正確にはジアンミン銀イオン）を用い加熱することにより短時間で反応を起こす工夫がなされています。



[2]

[1]の反応理論より、反応したアルデヒドと生成した銀の物質質量比は、1:2である。

$$\text{生じた銀は、} \quad \frac{30.648 - 30.000}{108} = 6.00 \times 10^{-3} \text{ [mol]}$$

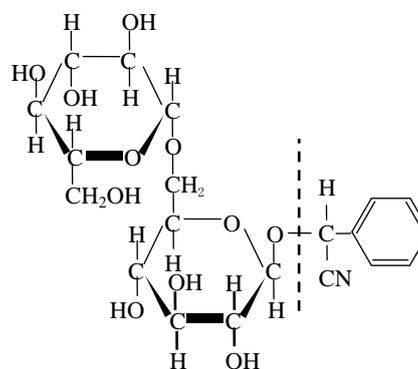
よって、反応したベンズアルデヒドは、

$$6.00 \times 10^{-3} \times \frac{1}{2} = 3.00 \times 10^{-3} \text{ [mol]}$$

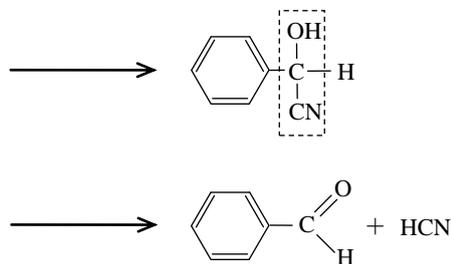
したがって、試料中のベンズアルデヒドの純度は、

$$\frac{3.00 \times 10^{-3} \times 106}{0.400} \times 100 = 79.5 \text{ [%]}$$

第1段落1行目「ベンズアルデヒドは、アーモンドの香りのする」とあります。これは、アーモンドの中に含まれているアミグダリンが分解した時に生じるベンズアルデヒドやシアン化水素の臭いを形容したものです。



アミグダリン(青酸配糖体)



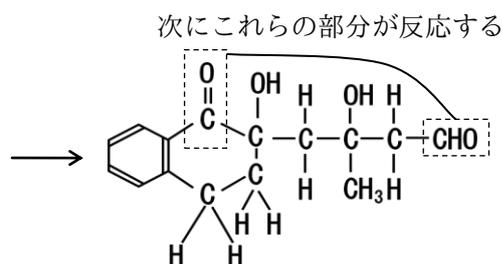
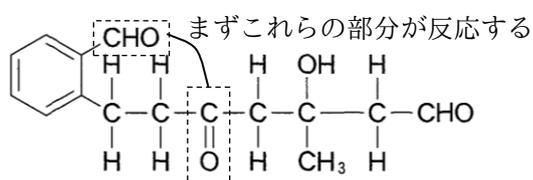
刑事ドラマなどで、青酸カリが使用された時、「アーモンド臭がする」という台詞が出てくるのも同様の理由です。

強者の戦略

問4

本文第3段落8行目に「ケトンもアルデヒドとベンゾイン縮合を起こすことができるが、生成物においてヒドロキシ基が結合している炭素原子がケトンのカルボニル基由来の炭素原子となる。」との記述があります。

また、ベンズアルデヒドの二分子反応がベンゾイン縮合の具体例として挙げられているので、式(3)の反応において、次のように考えることができます。



ベンゾイン縮合の反応機構に基づくと、この2段階の反応を経て、進行していくと考えられます。

問5

一般的に高温下で実験を行う時、実験器具内部の気体の圧力上昇を防ぐ必要があります。

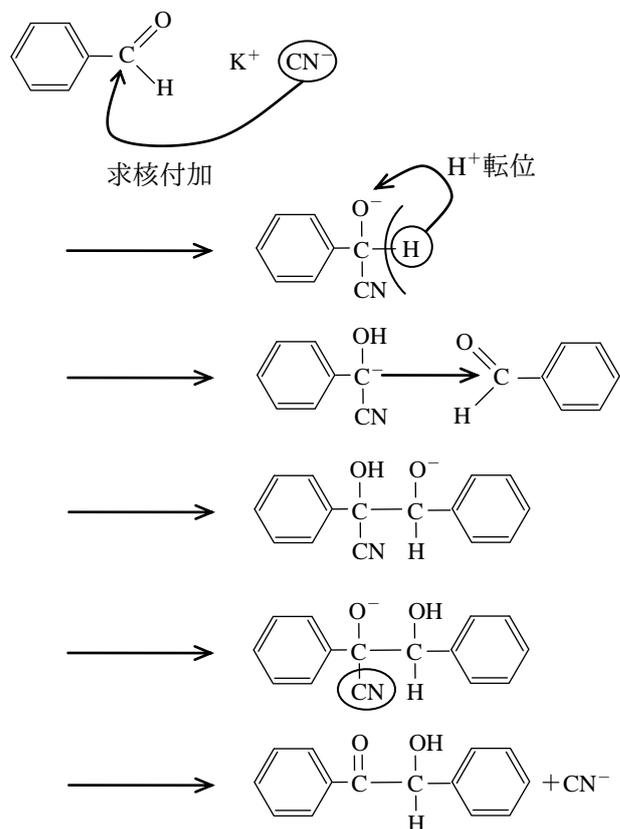
図1の装置を見てみると、器具の口は全てゴム栓で密閉されており、気体の圧力上昇を防ぐことができず、最悪のケースを想定すると、ゴム栓が飛び出す、内容物が吹き出す、ガラス器具が割れるなどのリスクが考えられます。

【おわりに】

では、最後に本問において登場する「ベンゾイン縮合」について解説します。

本問で登場する他の有機反応（尿素合成、アルコールの酸化、銀鏡反応）もベンゾイン縮合と同様に「求核反応」であり、一つの反応様式としてまとめることができます。

ベンズアルデヒド二分子間における、シアン化カリウムを触媒とするベンゾイン縮合は次のようにして起こります。



まさに「求核反応」の嵐ですね。有機反応は多岐に渡りますが「求電子、求核、ラジカル」に大別して構造の変化を見ていくと、必然性が見えてきます。夏期講習の「有機化学講座」を楽しみにしておいてください。