有機化合物の構造決定問題〔解答編〕

それでは解答です。
有機化合物の構造決定の問題では、構造決定に必要な情報を問題文から抽出していく必要があります。本問のように、問題文が長いと大変かもしれませんが、それぞれの実験からどの部分構造が分かるかということを 1 つずつ考えていきましょう。さらに、周辺の情報についても色々と述べていきたいと思います。講義を聴くような感覚でお読みいただければと思います。

＜実験 1＞
元素分析です。ここから組成式あるいは分子式が求められるな、ということにはパッと気付けるようにしましょう。分子量が決まっていれば分子量を決定することができますが、本問は分子量が決まっていないので、まず組成式を決めていき、あとは問題文の内容を手掛かりに分子式を決めていきます。本問は数値が割り切れるので難しくありませんが、割り切れない場合は少ない原子を 1 として相対値で表すと見通しが立ちやすくなるでしょう（例えば 1 に対して 1.251... なら 4:5）。

各元素の質量は

$\mathrm{C}: 242\times\frac{12}{44}=66[\mathrm{mg}]$

$\mathrm{H}: 63\times\frac{2.0}{18}=7.0[\mathrm{mg}]$

$\mathrm{O}: 105-(66+7.0)=32[\mathrm{mg}]$

であるから，元素の組成比は$\mathrm{C:H:O}=\frac{66}{12}:\frac{7.0}{1.0}:\frac{32}{16}=11:14:4$である。したがって、組成式は $C_{11}H_{14}O_4$ である。

分子式を$(C_{11}H_{14}O_4)_n$（n は整数）とおくと、分子量について $210n<300.0$ であるから、$n = 1$ より、分子式は $C_{11}H_{14}O_4$

＜実験 2＞
「化合物 A を水酸化ナトリウム水溶液で完全に加水分解した後」から、エステルであることをすぐに予想できるようにしましょう。加水分解生成物は B、C、D であり、これらはアルコール（フェノール類）もしくはカルボン酸のいずれかである可能性があります。ただし、必ずこれが生じるとは限りません。例えば酢酸ビニルを加水分解すると酢酸とビニルアルコールが得られますが、このうちビニルアルコール $CH_2=CHOH$ は不安定でただちにアセトアルデヒド CH_3CHO に変化します。このように、ケト-エノール互変異を起こす場合は注意が必要ですが、後々問題文を読んでいけば分かりますが、今回はその可能性はありません。とりあえず、まずは「アルコール（フェノール類）もしくはカルボン酸のいずれか」と考えれば良いでしょう。

しかし、よく勉強していると陥りやすくなるのですが、「実はこういう可能性があるのではないか」と色々なことを考えてしまって、解答に時間がかかるケースがしばしばあります。もちろん、深く考えて色々な可能性を考えることは大切なのですが、特に受験を直前に控えている場合は、いかに速く解答するかについても意識しなければなりません。その場合は

「大抵の場合だとこうだ」と想定して先に進めていくのが良いです。万が一、そうでないことがあればどこかで矛盾が生じるはずなので、そのときにそれ以外の可能性を考えてみる、といったスタンスが良いでしょう（強者への道　英語第 69 回に記載のある「ファーストチョイス」と似たような考えです）。

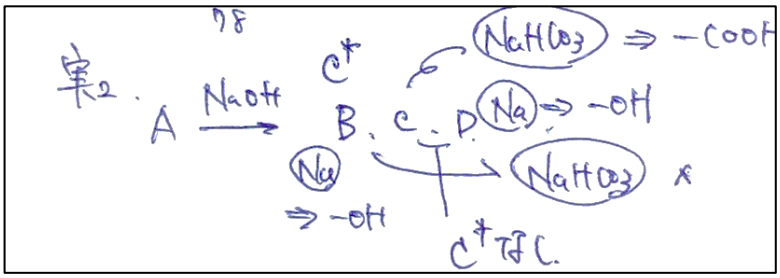
また、「化合物 C は炭酸水素ナトリウムと反応して気体を生じた」から、化合物 C は炭酸よりも強い酸であることが分かります。すなわち、弱酸遊離により炭酸水素イオンが二酸化炭素に変化したのです。今回は炭素、水素、酸素のみからなる化合物なので、化合物 C はカルボン酸であると分かります。また、この反応が起こらなかった化合物 B、D はカルボキシ基（－COOH）を有していないことを意味します。

「化合物 B、D は金属ナトリウムと反応して、気体を生じた」から、化合物 B、D はアルコールであると分かります。また、この反応はヒドロキシ基（－OH）があれば起こるので、問題文に言及はされていませんが、化合物 C もカルボキシ基の部分構造に－OH があるので、金属ナトリウムと反応することが分かります。金属ナトリウムとの反応が起こる場合、大抵の場合はアルコールと決まりますが、このようにそうとは限らない場合もありますので注意してください。有機化合物の構造決定で思い込みは禁物です。しかしここもファーストチョイスの精神で、最初はあまり気にせず、解き進めていって「あれ、おかしいぞ」となればこの可能性を考えると良いでしょう。

また、「情報抽出」が構造決定で最大のポイントとなります。そのためには「情報を整理して後で確認しやすいようにする」ということも大切です。実験 2 に関しては次のような表にまとめても良いでしょう。

	B	C	D
$NaHCO_3$	×	○	○
Na	○	×	○
C*	○	×	×

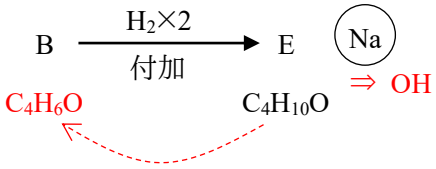
とはいえ、実際に問題を解くと、表に整理できるか否かはあまり気にせずどんどん読んでいくこともあるので、こんな感じになってしまいますよね（この原稿を作る際に、問題を解いたときの形跡を次に示す）。



でもそれでも良いと思います。あとで自分が確認しやすければ、レイアウトは何だって良いでしょう。特に構造決定では反応を次々に行う場合もあるので、反応経路図をまとめ上げていくような整理の方がよく用いられます。

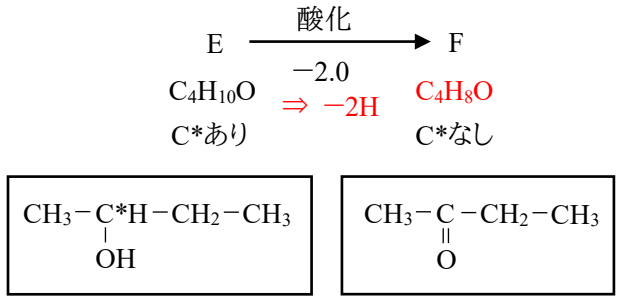
＜実験 3＞

先に述べた通り、全体の反応経路図はあとで示しますが、ここではこの実験だけを切り取ったものを示します。E はナトリウムと反応するのでヒドロキシ基をもちます。さらに、水素付加から B の分子式も決まります。決め手になりそうなものは他になさそうなので、先に進みましょう。



＜実験 4＞

E を酸化すると、分子量が 2.0 減少した化合物 F が得られたことから、ここで水素原子が 2 つ失われたことが分かります。ここからアルコールの酸化が起こったと考えられます。また、F の分子式も分かります。さらに、「化合物 E は不斉炭素原子をもっていたが、化合物 F は不斉炭素原子をもっていなかった」とあります。実は分子式が $C_4H_{10}O$ で表されるアルコールのうち、不斉炭素原子をもつものは 2-ブタノールのみです。このことから、E と F の構造が決まります。



このように、アルコールの酸化に伴う不斉炭素原子の消失は特にやや難しめの構造決定問題では頻出です。今回と異なり、全体の構造が特定できない化合物についてもこの手がかりは出てきます。その場合でも「おそらく−CH(OH)−の炭素原子が不斉炭素原子ではないか」と考えられるようにしておくと良いでしょう。

＜実験 5＞

「C を加熱すると分子量が 18.0 減少した化合物 G が得られた」で、分子量から脱水反応が起こったと考えられます。脱水反応ですぐに思いつくのはアルコールの脱水ですが、実験 2 から C はカルボン酸と分かります。となると、ここでは脱水が起こって酸無水物ができたのでは、と考えられます。

＜実験 6＞

「酸化バナジウム(Ⅴ)V_2O_5を用いてベンゼンを酸化すると、化合物 G が得られた」で無水マレイン酸とすぐに気づいた方もいるかもしれませんが、そこで気づかなくても次の「同じ触媒を用いてナフタレンを酸化すると、同様の反応が進行して化合物 H が得られた」がヒントになります。化合物 H は無水フタル酸ですから、それと同様にベンゼン環の部分が酸化的に開裂して、酸無水物に変化したと考えられます。これは実験 5 とも合致します。

＜実験 7＞

一旦図に示してみましょう。

$$\underset{15.0\ \mathrm{g}}{\mathrm{D}} \xrightarrow{\text{熱濃硫酸}} \text{炭化水素 I　標準状態で 5.60 L}\ /\ \text{J（分子量 18.0）}$$

まず、D はどのような化合物かを考える必要がありそうです。A、B、C の分子式はすでに分かっているので、D の分子式は分かります。この方法は構造決定では頻出なので必ずできるようにしておきましょう。D の分子式は、$C_{11}H_{14}O_4 + H_2O \times 2 - C_4H_6O - C_4H_4O_4 = C_3H_8O$ と分かります。

D に含まれる各原子の数を考慮すると,D はアルコールなので濃硫酸で加熱、ということは脱水です。1 価アルコールの脱水は、分子間脱水によりエーテルができる反応と、分子内脱水によりアルケンができる反応の 2 つがあります。今回は炭化水素が得られたことから分子内脱水と分かります。したがって、炭化水素 I はプロピレン（プロペン）、J は水と分かります。実際、I の分子量は 42 と分かるので矛盾しないことが確認できます。

なお、D の分子式については次のように決定することもできます。問題文より、1 mol の D から 1 mol ずつ I と J が生じたことが分かります。炭化水素 I の分子量は 0.25 mol なので D の分子量は 60 と分かります。A に含まれる酸素原子の数から、A はジエステルでエステル結合以外には酸素原子が存在しないことが分かります。したがって、D は 1 価のアルコールであり、R−OH とすると、R の部分は式量にして 60−17 = 43 を占めることが分かります。この部分は炭化水素基で、炭素数は 3、水素数は 7 としか考えられません。したがって、D は C_3H_7OH であると分かります。

このように、構造決定では様々なアプローチが可能です。答えを出せたらいいや、ではなく、色々な解法を考えることは学力向上の点からも大切なことであり、ましてや強者である皆さんにとっては強く意識して欲しいことだと思います。

＜実験 8＞

合成高分子に関する内容です。I はプロピレンと分かったので、これを重合することにより得られる合成樹脂はポリプロピレンであることが分かります。このときの反応は付加重合です。合成高分子については、単量体と重合体、そして重合反応の対応関係を正確に覚えておくことが大切です。重合反応については、縮合に用いることのできる官能基があるか、炭素−炭素二重結合があるかなど、構造に着目すると覚えやすいでしょう。

さて、ここでもしかしたら違和感を覚えた人もいるかもしれません。ポリプロピレンは鎖状なので合成繊維なのではないか、と。合成繊維と合成樹脂の違いは分かっているようで分かっていない受験生は少なくありません。合成繊維は繊維状にした合成高分子であり、合成樹脂は樹脂状にした合成高分子です。すなわち、成型上の違いに過ぎないのです。実際、身の回りにもポリプロピレン容器がありますね。もちろん、これは繊維ではなくて樹脂です。そういった身の回りにあるものを想像して判断することも大切です。

＜実験 9＞

実験 4 と同様のように見えますが、分子量変化が異なります。分子量は 2.0 減るはずが 14.0 変化しています。ここから、第一級アルコールの酸化によりカルボン酸ができたと考えられます。アルデヒドからカルボン酸への酸化では酸素原子が 1 つ増えるので、ここで分子量が 16.0 増加するからです。つまり、K はカルボン酸で、D は第一級アルコールであると分かります。

$$\underset{-CH_2OH}{D} \xrightarrow[+14.0]{\text{酸化}} \underset{-COOH}{K}$$

$$\Rightarrow -2H + O$$

ここで、実験 7 の結果も合わせて考えてみましょう。D の分子式は C_3H_7OH でした。D の候補としては、1-プロパノールか 2-プロパノールの 2 つが考えられますが、実験 7 の時点では絞り込めませんでした。しかし、この実験 9 で 1-プロパノールということが分かります。と同時に、K はプロピオン酸 CH_3CH_2COOH と決まります。

＜実験 10＞

K の脱水により L が得られます。実験 5 では分子内脱水により酸無水物が得られましたが、無理矢理 K のカルボキシ基と炭化水素の水素原子を脱水させないようにしましょう。大学入試では教科書に載っていないことを覚えている知識として問うことはまずありません。ですから、まずあたるべきは教科書レベルの知識です。それを考えると、やはり酸無水物が生じるはずであり、これは酢酸から分子間脱水により無水酢酸ができるのと同様、無水プロピオン酸ができたと考えるのが自然でしょう。ここも「ファーストチョイス」の意識が大切ですね。

＜実験 11,12＞

本問で一番難しい部分です。状況を整理しましょう。

$$\underset{\text{分子量 165}}{L + \text{アミノ酸 M}} \xrightarrow{\text{熱濃硫酸}} K + N$$

実験 12 より、アミノ酸 M はキサントプロテイン反応を示すことが分かります。アミノ酸やタンパク質の検出反応ですが、どれも大事なものなので正確に覚えておきましょう。その際、注意しなければならないのは、例えば問題文中で「キサントプロテイン反応陽性だった」という表現はあまりなされないことです。今回のように「濃硝酸を加えて加熱・・・塩基性にすると濃黄色・・・」といった表現がなされることが多いです。入試問題の文ではよくある「言い換え」ですね。もちろん後者の方が難しく感じそうです。それに惑わされず、正しく知識を当てはめていく必要があります。

キサントプロテイン反応を示すことから、M はベンゼン環をもつことが分かります。下線部 d)から M は α-アミノ酸と分かり、この構造はプロリンを除けば $H_2N-CHR-COOH$（R は側鎖）と分かります。プロリンはベンゼン環をもたないのでこのように決定して良いでしょう。あとは実験 7 の別解で述べたのと同様に考えると、R は分子量のうち 91 を占めることが分かります。この部分にはベンゼン環があり、いったんフェニル基（$-C_6H_5$）として考えると、91 のうち 77 をこれが占め、残りは 14 ですから、さらに CH_2 をもっていることが分かります。ところが、ここからが厄介です。結局 R ＝ $-CH_2-C_6H_5$ としてよいのか、R ＝ $-C_6H_5(CH_3)$ なのかが判断できません。キサントプロテイン反応はベンゼン環のニトロ化によ

るものなので、配向性などを考えても絞り切れません。したがって、ここは知識で乗り切るしかありません。そう、アミノ酸 M はフェニルアラニンで、R = $-CH_2-C_6H_5$ となります。

α-アミノ酸の構造についてはグリシンとアラニンは書けるようにしておかなければなりませんが、他は構造がいささかややこしいですし、ほとんど書かされることがありません。とは言え、本問のようにフェニルアラニンを知らないとできなかったり、他にはシステインの構造が分かっていないとできなかったりする問題もあります。しかし、問題を色々と解いていると「フェニルアラニン？ああ、多分こういう構造だったな」ということが分かることがあります。意識して覚えるのではなく、問題を解いていくうちに頭の中に染み込んでいた、というような状況です。ひたすら問題を解いていくことが最善というわけではありませんが、どのような問題でもゼロベースから思考だけで解いていくのもおすすめできるものではありません。ある程度問題量をこなす、そしてそれを経験値としてもっておくことは大切だと思います。

なお、実験 11 で起こる反応はアセチル化と同様、酸無水物を用いた縮合反応です。このとき、フェニルアラニンのアミノ基が縮合に用いられ、これによって生じる化合物が N で、同時に K が生じるのです。

さて、これですべての問題文を読み切りました。各問いについて確認していきましょう。

問 1 は既に上記で解答した通りです。

問 2 は問われている内容に注意しましょう。既に E はただ 1 つに決定できましたが、ここで問われているのは「下線部 a)、b)の条件をすべて満たす化合物の構造式をすべて書け」です。つまり、「分子式 $C_4H_{10}O$ で表されるアルコール」をすべて書くということです。

問 3 について、F はすでに決まりましたが B はまだ検討していなかったのでここで考えましょう。実験 3 より、B の分子式は C_4H_6O で、水素付加により 2-ブタノールが生じます。したがって、炭素骨格やヒドロキシ基の位置はそのままで、どこかが不飽和結合になっていると考えられます。可能性としては、三重結合を 1 つ含むものと、二重結合を 2 つ含むものです。B を前者だと決め打ちした人もいるかもしれませんが、ここはちゃんと後者の可能性が排除できるか考えてみましょう。そうすると、「ケト-エノール互変異によりヒドロキシ基をもたなくなるのでナトリウムと反応することに矛盾する」「B が不斉炭素原子をもたない」などの理由から不適と分かります。受験直前であればスピードを意識する必要がありますが、構造決定問題をやり始めた段階であれば、こういった可能性を色々考えることが思考力の向上につながります。

問 4 以降はここまで判明した分ですぐに解答できるでしょう。ちなみに問 7 の略称は PP だと思われます（PP 容器と言いますよね）。問 10 は先に述べた通りフェニルアラニンの構造を知らないと厳しいので、解答できた受験生は多くはなかったのではないでしょうか。

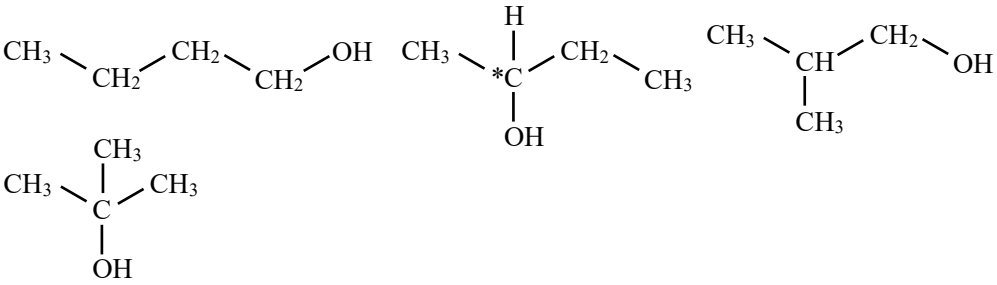
以上、解説してきましたが、問題は解けたけれどこの点には気づかなかった、周辺情報としてこの点は抜けかけていたから気を付けよう、と思った方も幾人かいるのではと思います。そういったアンテナをしっかりと張ることが学力向上に直結します。自習で問題集などを解いているのであれば、答えを確認して合っていたとしても解説をちゃんと読むことが

大切です。あるいは、プロの視点からの解説を聞いて多くの気づきを得る、ということも有効でしょう。受験を間近に控えているのであれば、闇雲に問題数をこなしたくもなりますが、このようなスタンスを改めて大切にしていただきたいと思います。また、受験までまだ時間があるのであれば、深く学習する姿勢が大事だということを認識していただければ幸いです。基礎をじっくり丁寧に身につける姿勢を崩さないのが強者であるための条件なのではないかと、ずっと受験生を見ていて思います。地味な努力を続けていくことこそが、強者への道なのかもしれません。

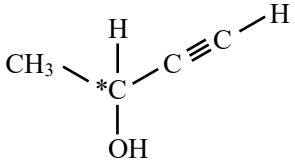
＜解答＞

問 1　$C_{11}H_{14}O_4$

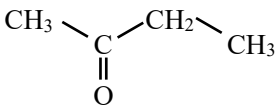
問 2



問 3　B

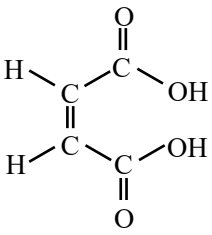


F



問 4　無水フタル酸

問 5　(a)



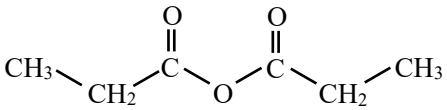
(b)　マレイン酸

問 6　(a)　42　　(b)　C_3H_6

問 7　ポリプロピレン

問 8　1-プロパノール

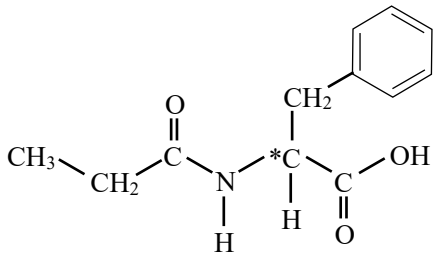
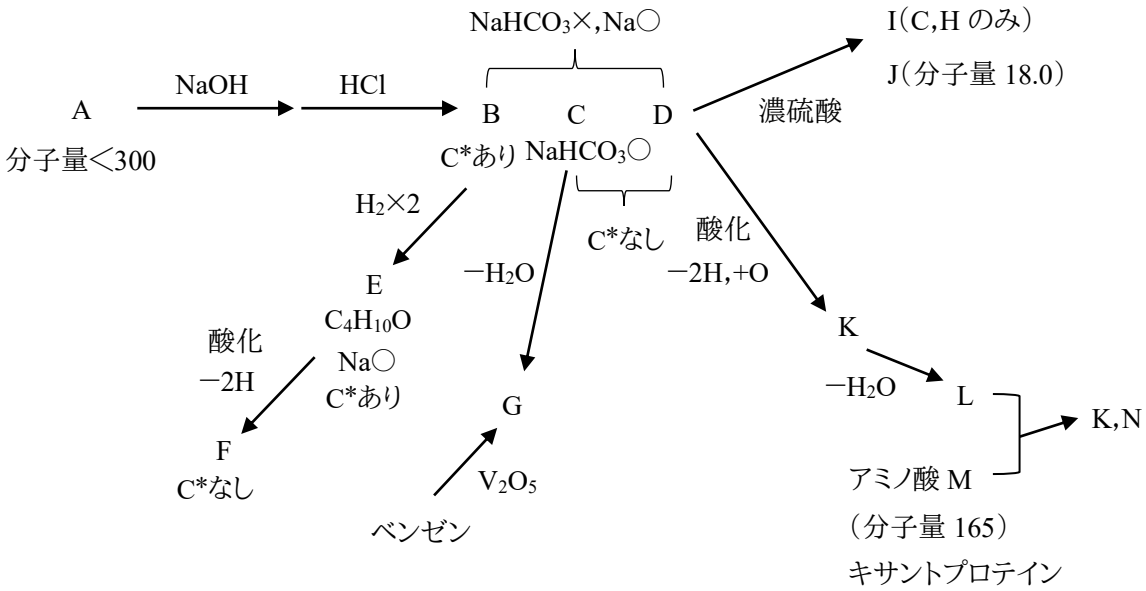
問 9



問 10　必須アミノ酸

問 11　キサントプロテイン反応

問 12



＜本問の反応経路図＞