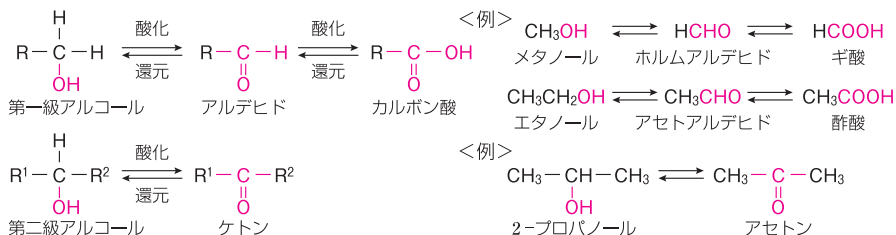


1 アルコール R-OH (ヒドロキシ基)

ヒドロキシ基の数による分類		炭化水素基の数による分類	
1 価アルコール (-OH 1 個)	CH ₃ OH C ₂ H ₅ OH C ₃ H ₇ OH C ₄ H ₉ OH	第一級アルコール R-CH ₂ -OH	CH ₃ OH CH ₃ CH ₂ OH メタノール エタノール
2 価アルコール (-OH 2 個)	CH ₂ -OH エチレン CH ₂ -OH グリコール	第二級アルコール R ¹ R ² -CH-OH	CH ₃ CH ₃ -CH-OH 2-プロパノール
3 価アルコール (-OH 3 個)	CH ₂ -OH グリセリン CH-OH CH ₂ -OH	第三級アルコール R ¹ R ² -C-OH R ³	CH ₃ CH ₃ -C-OH CH ₃ 2-メチル-2-プロパノール

- ① **極性分子**。炭素数 3 までのアルコールは水に可溶で、炭素数 4 以上のアルコールは水に難溶。水溶液は中性。水溶液中で水分子との間に水素結合を形成
- ② 酸化されると、第一級アルコールはアルデヒドを経てカルボン酸を生成し、第二級アルコールはケトンを生成。第三級アルコールは酸化されにくい

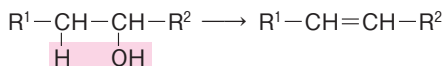


- ③ **アルカリ金属と反応して水を発生し**，ナトリウムアルコキシド R-ONa を生成



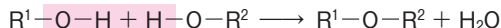
〈例〉 2CH₃OH + 2Na \longrightarrow 2CH₃ONa + H₂ (CH₃ONa: ナトリウムメトキシド)

- ④ 分子内で脱水すると，アルケンを生成 (**分子内脱水: 脱離**)



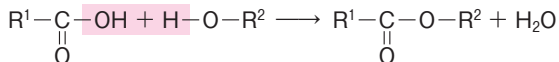
〈例〉 CH₃CH₂OH \longrightarrow CH₂=CH₂ + H₂O (濃硫酸, 約170℃)

- ⑤ 分子間で脱水すると，エーテルを生成 (**分子間脱水: 縮合**)



〈例〉 C₂H₅-OH + HO-C₂H₅ \longrightarrow C₂H₅-O-C₂H₅ + H₂O (濃硫酸, 約140℃)

- ⑥ カルボン酸 (またはオキソ酸) と反応して，エステルを生成 (縮合)



メタノール ①無色，芳香の液体(沸点65℃) ②酸化するとHCHOを経てHCOOHになる ③溶媒，燃料，薬品の原料

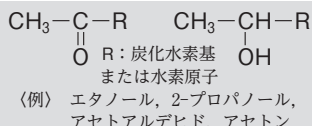
製法 ①木材の乾留 ②合成ガス $\text{CO} + 2\text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}$ (触媒: ZnO)

エタノール ①無色，芳香の液体(沸点78℃) ②酸化すると CH_3CHO を経て CH_3COOH になる ③ヨードホルム反応を示す ④溶媒，燃料，酒類，消毒薬

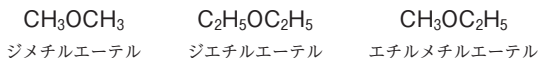
製法 ①アルコール発酵 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \longrightarrow 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 2\text{CO}_2$

②エチレンへの水付加 $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (触媒: リン酸)

ヨードホルム反応…右に示す構造をもつ化合物が，ヨウ素の塩基性水溶液と反応して特異臭の黄色沈殿(ヨードホルム CHI_3)を生じる反応



2 エーテル $\text{R}^1-\text{O}-\text{R}^2$ (エーテル結合)

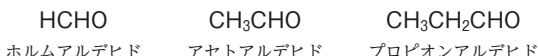


ジエチルエーテル ①無色，芳香の液体(沸点34.5℃) ②水に難溶，麻酔性，引火性

製法 約140℃に加熱した濃硫酸にエタノールを加える(縮合)

注 異なる炭化水素基をもつエーテルの合成 $\text{C}_2\text{H}_5-\text{ONa} + \text{CH}_3-\text{I} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-\text{CH}_3 + \text{NaI}$

3 アルデヒド $\text{R}-\text{CHO}$ (ホルミル基)



①刺激臭をもつ ②還元作用を示し，容易に酸化されてカルボン酸を生じる

(例) アンモニア性硝酸銀水溶液を還元し，銀を析出(銀鏡反応)。

フェーリング液を還元し，酸化銅(Ⅰ) Cu_2O の赤色沈殿を生成。

ホルムアルデヒド ①無色，刺激臭の気体 ②酸化されてHCOOH ③水に溶けやすい ④ホルマリン(HCHO を約37%含む)は標本の保存液，合成樹脂の原料に利用

製法 メタノールの酸化 $\text{CH}_3\text{OH} \xrightarrow[\text{Cu}]{\text{O}_2} \text{HCHO}$

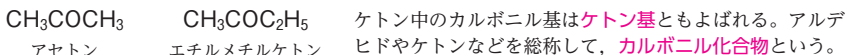
アセトアルデヒド ①無色，刺激臭の液体(沸点20℃) ②酸化されて CH_3COOH

③ヨードホルム反応を示す ④化学薬品の原料

製法 エタノールの酸化 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \xrightarrow{\text{酸化}} \text{CH}_3\text{CHO}$

エチレンの酸化 $\text{CH}_2=\text{CH}_2 \xrightarrow[\text{Pd塩, Cu塩}]{\text{O}_2} \text{CH}_3\text{CHO}$

4 ケトン $\text{R}^1-\text{CO}-\text{R}^2$ (カルボニル基)



①酸化されにくく，還元作用を示さない ②第二級アルコールの酸化

アセトン ①無色，揮発性の液体 ②水によく溶ける ③ヨードホルム反応を示す

④溶媒

製法 ①2-プロパノールの酸化 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3 \xrightarrow{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \text{CH}_3\text{COCH}_3$

②酢酸カルシウムの乾留 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca} \longrightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{CaCO}_3$

7 油脂

高級脂肪酸とグリセリンのエステルであり、右に示す構造をもつ。 $R^1-CO-O-CH_2$
 $R^2-CO-O-CH$
 $R^3-CO-O-CH_2$
 アルキル基 R^1, R^2, R^3 の種類によって、油脂の性質が決まる。常温で固体のものを**脂肪**、液体のものを**脂肪油**という。

① 油脂を構成するおもな

高級脂肪酸

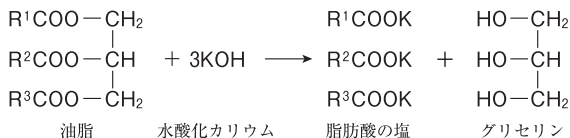
不飽和脂肪酸を多く含む油
 脂は、酸化されて固まりや

飽和脂肪酸	不飽和脂肪酸 (C=C 結合の数)
ミリスチン酸 $C_{13}H_{27}COOH$	オレイン酸 $C_{17}H_{33}COOH$ (1)
パルミチン酸 $C_{15}H_{31}COOH$	リノール酸 $C_{17}H_{31}COOH$ (2)
ステアリン酸 $C_{17}H_{35}COOH$	リノレン酸 $C_{17}H_{29}COOH$ (3)

すい(乾性油)。脂肪油に触媒を用いて水素を付加させると固体になる(硬化油)。

② 性質 ① 水に不溶。ヘキサンやエーテル、エタノールなどの有機溶媒に可溶

② 強塩基の水溶液と反応して、脂肪酸の塩とグリセリンを生成(けん化)



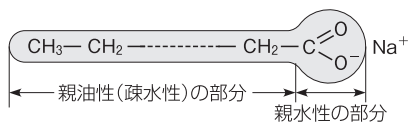
③ けん化価とヨウ素価

けん化価	油脂 1 g のけん化に要する水酸化カリウム (KOH=56) の質量 [mg] の数値。 $\text{けん化価} = 56 \times 3 \times \frac{1}{M} \times 10^3 \quad (M: \text{油脂の平均分子量})$ 高級脂肪酸を多く含み、平均分子量の大きい油脂は、けん化価が小さい。
ヨウ素価	油脂 100 g に付加するヨウ素 ($I_2=254$) の質量 [g] の数値。 $\text{ヨウ素価} = 254 \times x \times \frac{100}{M} \quad \left(\begin{array}{l} M: \text{油脂の平均分子量} \\ x: \text{油脂 1 分子中の C=C 結合の数} \end{array} \right)$ 油脂を構成する脂肪酸の不飽和の度合いを示す。乾性油はヨウ素価大 (130以上) で、酸化されて固まりやすい。不乾性油はヨウ素価小 (100以下) で、常温で液体。

8 セッケンと合成洗剤

① セッケン ① 高級脂肪酸の塩からなる界

面活性剤。親油性の部分 R- と親水性の部分 $-COO^-Na^+$ をもつ。 $-COO^-Na^+$ に極性があり、水和する

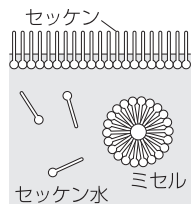


② 水溶液の表面張力を低下させ、固体表面をぬれやすくする(界面活性作用)。水中では会合して、コロイド状の**ミセル**を形成

③ 油などを水中に分散させる作用(乳化作用)を示す

④ 水溶液は弱い塩基性 $RCOO^- + H_2O \rightleftharpoons RCOOH + OH^-$

⑤ Mg^{2+} や Ca^{2+} を多く含む水(硬水)の中では難溶性の沈殿を生じ、洗浄力が低下 $2RCOO^- + Ca^{2+} \longrightarrow (RCOO)_2Ca$



② 合成洗剤 ① 親油性の部分と親水性の部分をもつように合成された界面活性剤

② 水溶液は中性で、硬水中でも洗浄力を失わない

▶ **プロセス** ▶ 次の文中の()に適当な語句や化学式を入れよ。

- 1 価アルコールにはメタノール(ア)や(イ) C_2H_5OH などがあり、これらは無色の液体で、水に溶け(ウ)い。また、ナトリウムと反応して(エ)を発生する。
- 2 一般式 R^1-O-R^2 で示される化合物を総称して(オ)といい、化学式 $C_2H_5OC_2H_5$ で示される(カ)は、無色、揮発性の液体で、有機溶媒として用いられる。
- 3 一般式 $R-CHO$ で示される化合物を総称して(キ)といい、第一級アルコールを(ク)すると得られる。メタノールを(ク)すると、(ケ)が得られる。アルデヒドは(コ)作用を示し、カルボン酸に変化する。
- 4 酢酸とエタノールの混合物に濃硫酸を加えて加熱すると、(サ)が生成する。この反応を(シ)化という。(サ)は芳香をもつ液体で、水に溶け(ス)い。
- 5 油脂は、高級脂肪酸と(セ)から生じたエステルである。セッケンは、油脂の(ソ)によって得られ、その水溶液は弱い(タ)性を示す。セッケンには、親水性の部分と(チ)の部分があり、(ツ)活性剤として働く。

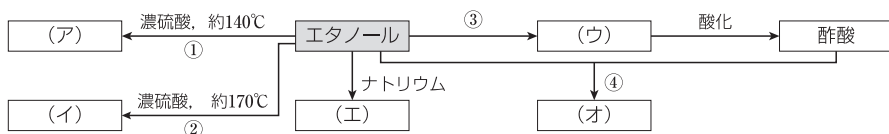
プロセスの解答

- (ア) CH_3OH (イ) エタノール (ウ) やす (エ) 水素 (オ) エーテル (カ) ジエチルエーテル
 (キ) アルデヒド (ク) 酸化 (ケ) ホルムアルデヒド (コ) 還元
 (サ) 酢酸エチル (シ) エステル (ス) にく (セ) グリセリン (ソ) けん化
 (タ) 塩基 (チ) 親油性(疎水性) (ツ) 界面

基本例題46 エタノールの反応

→問題 452-454

次のエタノールを中心とした反応経路図について、下の各問いに答えよ。



(1) (ア)~(オ)の物質名と示性式を記せ。

(2) ①~④の各反応の名称を次から選べ。

- (a) 酸化 (b) 還元 (c) 置換 (d) 付加 (e) 縮合 (f) 脱離

考え方

(1) アルコールの脱水では温度によって生成物が異なる。分子間の脱水は**縮合**、分子内での脱水は**脱離**という。
 エタノールの酸化では、アセトアルデヒドを経て酢酸が生じる。

解答

- (1) (ア) ジエチルエーテル $C_2H_5OC_2H_5$
 (イ) エチレン $CH_2=CH_2$
 (ウ) アセトアルデヒド CH_3CHO
 (エ) ナトリウムエトキシド C_2H_5ONa
 (オ) 酢酸エチル $CH_3COOC_2H_5$
- (2) ① (e) ② (f) ③ (a) ④ (e)



基本例題47 アルデヒドとケトン

→問題 456

分子式 C_3H_6O で示される化合物には、アルデヒド X とケトン Y がある。これらに関して、次の各問いに答えよ。

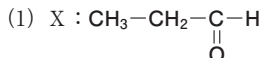
- (1) X, Y の構造式と物質名を、それぞれ記せ。
- (2) 還元作用を示すのは、X, Y のどちらか。
- (3) ヨードホルム反応を示すのは、X, Y のどちらか。
- (4) X を酸化したときに得られるカルボン酸は何か。物質名を記せ。
- (5) 酸化すると Y になるアルコールは何か。物質名を記せ。

考え方

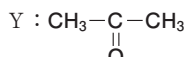
アルデヒドとケトンは、アルコールの酸化によって生じ、異性体の関係にある。

- (2) **アルデヒドには還元作用があり**、銀鏡反応を示したり、フェーリング液を還元したりする。
- (3) **$CH_3-CH(OH)-R$ や CH_3-CO-R の構造をもつ化合物は、ヨードホルム反応を示す。**
- (4) アルデヒドを酸化すると、カルボン酸が得られる。
- (5) 第二級アルコールを酸化すると、ケトンが得られる。

解答



プロピオンアルデヒド



アセトン

- (2) X (3) Y
- (4) $CH_3-CH_2-CHO \xrightarrow{\text{酸化}} CH_3-CH_2-COOH$
したがって、**プロピオン酸**である。
- (5) $CH_3-CH(OH)-CH_3 \xrightarrow{\text{酸化}} CH_3-CO-CH_3$
したがって、**2-プロパノール**である。

基本例題48 化合物の推定

→問題 455・458

次の(1), (2)の記述で表される化合物を構造式で示せ。

- (1) 分子式が C_2H_6O で、水に溶けやすく、ナトリウムと反応して水素を発生する。
- (2) 分子式が $C_2H_4O_2$ で、炭酸水素ナトリウム水溶液と反応し、気体を発生して溶ける。

考え方

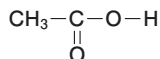
- (1) 分子内に酸素原子1個を含む化合物には、アルコール、エーテル、アルデヒド、ケトンなどがある。このうち、Na と反応するのはアルコールである。
- (2) 分子内に酸素原子2個を含む化合物としては、カルボン酸、エステルが考えられる。このうち、炭酸水素塩と反応するのはカルボン酸である。

解答

- (1) 水に溶けやすく、ナトリウムと反応するので、ヒドロキシ基をもつアルコールである。



- (2) 炭酸水素塩と反応して溶けるので、炭酸よりも強い酸であり、カルボキシ基をもつカルボン酸である。



例題
解説動画

次の文中の()に適切な語句を入れ、下の各問いに答えよ。

セッケンは、親油性(疎水性)の炭化水素基と(ア)性の $-COONa$ をもち、水溶液中で炭化水素基を(イ)側にして集まる。繊維に付着した油分はこの(イ)側に取りこまれ、水中に分散しやすくなる。しかし、 Ca^{2+} や Mg^{2+} の多い(ウ)水中では、難溶性の塩を生じて、セッケンの洗浄力が低下する。

- (1) 水溶液中のセッケンに存在する親水性の部分を化学式で示せ。
- (2) セッケンのように、繊維などをぬれやすくする作用を示す物質を何というか。
- (3) 下線部のように、多数のセッケン分子が集まった集団を何というか。

考え方

セッケンは $R-COONa$ で表される。 R の部分は極性がほとんどなく、親油性(疎水性)を示す。 $-COO^-$ の部分は極性が大きく、親水性を示す。

Ca^{2+} や Mg^{2+} を多く含む水を硬水という。硬水の中ではセッケンの働きが低下する。

解答

セッケンの水溶液は、繊維などの固体表面をぬれやすくする。このような作用を示す物質を界面活性剤という。セッケン分子が水溶液中で多数集まって形成された集団をミセルという。

- (ア) 親水 (イ) 内 (ウ) 硬
 (1) $-COO^-$ (2) 界面活性剤 (3) ミセル

基本問題

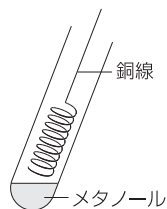
知識 実験

451. メタノール ● 次の実験1, 2について、下の各問いに答えよ。

実験1 メタノールを試験管にとり、米粒大のナトリウムの小片を1つ加えた。

実験2 メタノールを試験管にとり、図のように、加熱した銅線を液面近くまで差しこんだ。

- (1) 実験1でおこった変化を化学反応式で表せ。
- (2) 実験2で銅線を差しこんだとき、銅線の色は何色から何色に変化したか。
- (3) 実験2でメタノールは何に変化したか。物質名と化学式を記せ。



知識

452. エタノール ● 次の文中の()にあてはまる物質名とその示性式を記せ。また、(a), (c), (e)の変化をそれぞれ化学反応式で表せ。

- (a) エタノールにナトリウムを加えると、水素を発生して(ア)を生じる。
- (b) 約 $170^{\circ}C$ に加熱した濃硫酸にエタノールを加えると、(イ)を生じる。
- (c) 約 $140^{\circ}C$ に加熱した濃硫酸にエタノールを加えると、(ウ)を生じる。
- (d) エタノールに、硫酸酸性の二クロム酸カリウム水溶液を加えて加熱すると、中性の(エ)を生じる。
- (e) エタノールに酢酸と少量の濃硫酸を加えて温めると、(オ)を生じる。



思考

453. アルコールの構造と異性体 ● 次の各問いに答えよ。

- (1) 分子式 C_3H_8O で表される化合物には、構造異性体は何種類あるか。
- (2) 分子式 $C_4H_{10}O$ で表されるアルコールについて、次の(a)～(c)にあてはまる化合物の構造式および名称を記せ。
 - (a) 直鎖状で、酸化されるとアルデヒドを生じる。
 - (b) 鏡像異性体をもつ。
 - (c) 第三級アルコールである。

知識

454. アルコールとエーテル ● 次の記述のうち、誤りを含むものを1つ選べ。

- (ア) メタノールに酢酸と少量の濃硫酸を加えて温めると、エステルが生成する。
- (イ) エタノールはナトリウムと反応して水素を発生するが、ジエチルエーテルはナトリウムとは反応しない。
- (ウ) エタノールとジエチルエーテルは、いずれも水によく溶ける。
- (エ) エタノールとジメチルエーテルは同じ分子式をもち、互いに異性体である。
- (オ) ジメチルエーテルよりもエタノールの方が沸点が高い。

思考

455. 化合物の推定 ● 次の記述について、下の各問いに答えよ。

- (a) Aは分子式 C_3H_8O で示され、ナトリウムと反応して気体を発生する。
 - (b) Aを酸化すると、ケトンBを生成する。
 - (c) Aを濃硫酸とともに加熱するとCが得られる。Cはすみやかに臭素と反応する。
- (1) 化合物A, BおよびCの構造式を示せ。
 - (2) Aとナトリウムの反応を化学反応式で表せ。

知識

456. アルデヒドとケトン ● 次の文中の()に適切な語句を入れよ。

アルデヒドは(ア)基-CHO, ケトンは(イ)基 $>C=O$ をもっており、いずれも(ウ)を酸化して得られる。ホルムアルデヒドは、加熱した銅や白金などを触媒として、(エ)を酸化して合成される。エタノールを酸化すると、中性の(オ)が得られる。一方、第二級アルコールである2-プロパノールを酸化すると、(カ)が得られる。アルデヒドとケトンの相違は、前者が(キ)作用を示す点にある。たとえば、アルデヒドは、アンモニア性硝酸銀水溶液を(ク)して(ケ)を析出したり、(ケ)液と反応して酸化銅(I)の赤色沈殿を生じたりする。

知識

457. 酢酸 ● 次の文中の()に適切な語句を入れよ。

酢酸は特有の刺激臭をもつ無色の液体であり、純度の高いものは冬期に凝固しやすいので(ア)とよばれる。工業的に酢酸をつくるには、触媒の存在のもとでエチレンを空気酸化して(イ)とし、さらにそれを空気酸化して酢酸とする。酢酸とメタノールの混合物を少量の濃硫酸と加熱すると、(ウ)と水が生成する。(ウ)と異性体の関係にあるカルボン酸は(エ)である。

思考

458. カルボン酸とエステル ● 次の(1), (2)の物質を表す一般式をA群から, また, その一般の性質をB群から, それぞれ1つずつ選べ。

(1) カルボン酸 (2) エステル

〈A群〉 ① RCHO ② RCOOH ③ ROH ④ RCOOR'

〈B群〉 (ア) 中性の物質で, ナトリウムと反応して水素を発生する。

(イ) 炭酸水素ナトリウムと反応して, 二酸化炭素を発生する。

(ウ) フェーリング液を加えて加熱すると, 赤色沈殿を生じる。

(エ) 加水分解すると, 酸とアルコールを生じる。

知識

459. エステルの構造 ● 分子式 $C_4H_8O_2$ で示されるエステルA, B, Cについて, 次の各問いに答えよ。

(1) Aを加水分解すると, 沸点が78℃のアルコールと, 酢酸が得られた。エステルAの構造式を示せ。

(2) Bを加水分解して得られたカルボン酸は, 銀鏡反応を示した。また, Bから得られたアルコールを酸化すると, ケトンを生じた。エステルBの構造式を示せ。

(3) Cを加水分解して得られたカルボン酸は, 銀鏡反応を示した。また, Cから得られたアルコールを酸化すると, アルデヒドを生じた。エステルCの構造式を示せ。

思考 実験 論述

460. エステルの反応 ● 次の文を読み, 下の各問いに答えよ。

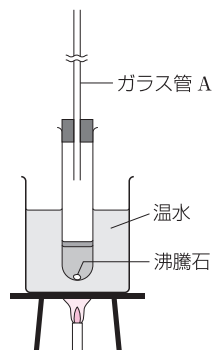
酢酸エチル 1 mL を試験管にとり, 6 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液を 5 mL 加えると, 溶液は二層になった。図のように, この試験管に長いガラス管Aをつけ, 沸騰石を入れて, おだやかに加熱し, 十分に反応させた。

(1) 文中の下線部で, 酢酸エチルは上層と下層のどちらになるか。

(2) この実験で, ガラス管Aを使用する理由を説明せよ。

(3) この実験でおこる変化を化学反応式で表せ。また, 塩基を用いたこの反応を何というか。

(4) この実験で観察される試験管内の溶液の変化を記せ。



知識

461. ヨードホルム反応 ● 次の①~⑨の有機化合物のうち, ヨードホルム反応を示すものをすべて選べ。

① CH_3-OH ② CH_3-CH_2-OH ③ $CH_3-CH_2-CH_2-OH$ ④ $CH_3-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-CH_3$

⑤ $CH_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-H$ ⑥ $CH_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-CH_3$ ⑦ $CH_3-CH_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-H$

⑧ $CH_3-CH_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-CH_2-CH_3$ ⑨ $CH_3-CH_2-O-CH_3$

思考

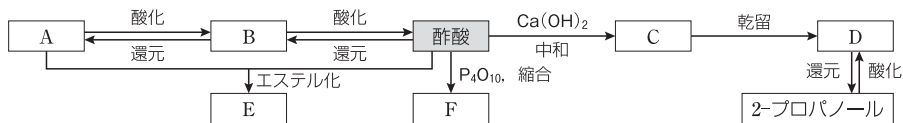
462. 化合物の性質 ● 次の(1)~(5)にあてはまる物質を、下の(ア)~(カ)から選べ。

- (1) 水に溶けにくい、水酸化ナトリウム水溶液中で加熱すると溶ける。
- (2) 水に溶けにくく、麻酔性と強い引火性がある。
- (3) アンモニア性硝酸銀水溶液を加えて温めると、銀を析出する。
- (4) 加熱によって容易に脱水し、酸無水物となる。
- (5) 水に溶けて中性を示し、ナトリウムと反応して水素を発生する。

- (ア) エタノール (イ) アセトアルデヒド (ウ) マレイン酸
 (エ) ジエチルエーテル (オ) 酢酸エチル (カ) フマル酸

知識

463. 酢酸とその誘導体 ● 次の図のA~Fにあてはまる化合物の名称と示性式を示せ。



知識

464. 油脂 ● 次の文中の()に適切な語句を入れよ。

油脂は、高級脂肪酸と(ア)との(イ)であり、大豆油のように室温で液体のものを(ウ)、牛脂のように室温で固体のものを(エ)という。脂肪酸の不飽和の度合いが(オ)い油脂は室温で液体であり、空气中で酸化されて固体になりやすいので(カ)油とよばれ、塗料などに用いられる。また、ニッケルなどを触媒として、炭素原子間の二重結合に(キ)を付加させると、固体になる。このようにしてつくられた油脂は(ク)油とよばれ、マーガリンなどの原料になる。

知識

465. セッケン ● 次の文中の()に適切な語句を入れよ。

油脂を水酸化ナトリウム水溶液でけん化すると、高級脂肪酸の(ア)が得られる。これがセッケンであり、その水溶液は加水分解によって弱い(イ)性を示す。セッケンは、(ウ)の炭化水素基と親水性の $-COO^-$ をもち、水溶液中で炭化水素基を(エ)側にして集まる。繊維に付着した油分は、この(エ)側にとりこまれ、水中に分散しやすくなる。これを(オ)作用という。しかし、 Ca^{2+} や Mg^{2+} の多い(カ)水中では、難溶性の塩を生じて、洗浄力は低下する。

知識

466. 合成洗剤 ● セッケンとアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム(略称ABS)を比較して、ABSのみがもつ特徴を1つ選べ。

- (ア) カルボン酸の塩であるため、水に溶けたときに塩基性を示す。
- (イ) スルホン酸の塩であるため、水に溶けたときに塩基性を示さない。
- (ウ) 水に溶けて電離する。
- (エ) 水に溶けても電離しない。

発展例題38 物質の推定

→問題 468・469

化合物A, B, Cはいずれも、水酸化ナトリウム水溶液中でヨウ素と加熱すると黄色沈殿を生じる。しかし、これら3種類の化合物のうち、銀鏡反応を示すのはAのみである。化合物Bを濃硫酸と混ぜて140℃に加熱すると、化合物Dが生成する。また、化合物Cを還元したのち、これを濃硫酸と加熱すると気体Eが発生する。Eは、臭素水を脱色する。次の各問いに答えよ。

- (1) A～Eにあてはまるものを下の(ア)～(ケ)から選び、記号で示せ。
 (2) 文中の下線部の反応の名称と、黄色沈殿の分子式を記せ。

- (ア) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ (イ) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ (ウ) CH_3CHO
 (エ) CH_3COCH_3 (オ) $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (カ) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$
 (キ) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (ク) HCOOH (ケ) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$

考え方

ヨードホルム反応を示す化合物は、分子内に次の構造をもつ。



分子内に $-\text{CHO}$ をもつ化合物は、還元性を持ち、銀鏡反応を示す。

解答

ヨードホルム反応を示すのは(ウ), (エ), (キ)である。Aは還元作用を示すので、ホルミル基をもつ(ウ)である。Bはアルコールと判断できるので(キ)であり、その縮合で生じるDは(ケ)である。Cは(エ)で、還元によって $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ になり、これを脱水すると(ア)を生じる。

- (1) A (ウ) B (キ) C (エ) D (ケ) E (ア)
 (2) ヨードホルム反応, CHI_3

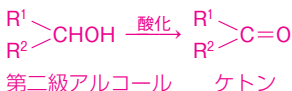
発展例題39 カルボン酸とエステル反応

→問題 470・471

分子式が $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ の有機化合物A, Bがある。Aは直鎖状の分子で、炭酸ナトリウム水溶液に溶けて気体を発生する。一方、Bに水酸化ナトリウム水溶液を加えて温めると、化合物Cのナトリウム塩と化合物Dが得られる。Dを酸化すると、中性のEになり、Eはフェーリング液を還元しない。化合物A～Eを示性式で示せ。

考え方

Na_2CO_3 との反応で CO_2 を発生するのは、炭酸よりも強い酸である。一方、アルカリでけん化されるのはエステルである。アルコールのうち、酸化されてケトンを生じるものは、第二級アルコールである。



解答

Aは直鎖状のカルボン酸である。一方、Bはエステルであり、けん化でカルボン酸Cの塩とアルコールDを生じる。Eは、中性で、フェーリング液を還元しないことから、ケトンである。Dは、酸化によってケトンを生じるので、第二級アルコールである。全体の分子式から考えて、Dは $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ となる。したがって、Cはギ酸、Eはアセトンであり、Bはギ酸イソプロピルとなる。

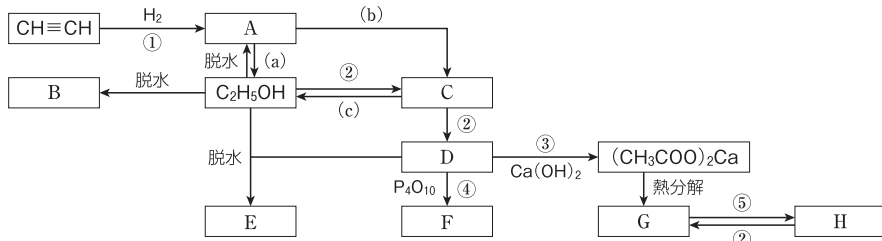
- A. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ B. $\text{HCOOCH}(\text{CH}_3)_2$
 C. HCOOH D. $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$
 E. CH_3COCH_3



発展問題

思考

467. エタノールとその誘導体 図は、エタノールを中心とした有機化合物の関連と反応を示したものである。図中のA～Hに該当する構造式を記し、下の各問いに答えよ。



- (1) 図中の(a)～(c)に該当する操作を、次の(ア)～(ウ)から1つずつ選べ。
 (ア) ニッケル触媒下で水素を付加する (イ) リン酸触媒を用いて水を付加する
 (ウ) 塩化パラジウム(II)と塩化銅(II)を触媒に用いて酸化する
- (2) 図中の①～⑤に該当する反応名を、下の(ア)～(オ)から1つずつ選べ。
 (ア) 酸化 (イ) 還元 (ウ) 中和 (エ) 付加 (オ) 脱水
- (3) A～Hのうち、次の(ア), (イ)に該当する物質をすべて選べ。
 (ア) フェーリング液を還元する。
 (イ) 炭酸水素ナトリウム水溶液を加えると気体が発生する。 (京都女子大 改)

思考

468. アルコールの反応 次の文を読み、下の各問いに答えよ。

アルコールA, B, C, Dは、それぞれメタノール, 1-プロパノール, 2-プロパノール, 2-メチル-2-プロパノールのいずれかである。各アルコールをおだやかに酸化したところ、AからはアルデヒドEが、BからはケトンFが、CからはアルデヒドGが得られたが、Dはほとんど酸化されなかった。アルデヒドEとGは容易に酸化されて、それぞれカルボン酸Hとカルボン酸Iになる。Iは①銀鏡反応を示す。②ケトンFは酢酸カルシウムを乾留することによっても得られる。

- (1) アルコールA～Dの名称を記せ。
- (2) E～Iの構造式を記せ。
- (3) 下線部①の原因となる官能基の名称を記せ。
- (4) 6.4gのアルコールCをすべて酸化して、カルボン酸Iにした。得られるIの質量は何gか。
- (5) 下線部②の反応を、化学反応式で表せ。
- (6) カルボン酸Hに炭酸水素ナトリウム水溶液を加えたときにおこる反応を、化学反応式で表せ。 (岐阜聖徳学園大 改)

思考

469. 化合物の推定 ■ 分子式 $C_5H_{12}O$ で表される化合物 A ~ F について、それらの構造を決定するため、次の実験を行った。

実験 1 A ~ F にナトリウムを加えたところ、B ~ F からは気体が発生したが、A には変化が見られなかった。

実験 2 A ~ F にヨウ素と水酸化ナトリウム水溶液を加えて温めると、B と C から特異臭をもつ黄色の沈殿が生じた。

実験 3 A ~ F を二クロム酸カリウムの希硫酸溶液でおだやかに酸化すると、A と D は変化しなかったが、B, C, E および F は酸化されて、それぞれアルデヒドかケトンのいずれかを生成した。また、これらの生成物にフェーリング液を作用させたところ、E の酸化によって得られた化合物からのみ赤色沈殿が生じた。

実験 4 加熱した濃硫酸に F を加えると、分子内で脱水反応がおこり、1 種類のアルケンのみが生じた。このアルケンは一スートランス異性体の混合物として得られた。

- (1) A のような化合物の総称を何というか。その名称を記せ。
- (2) B と C の炭素骨格を比較したところ、B は直鎖状の炭素原子の骨格をもつアルコールであった。B の構造式を記せ。
- (3) D の構造式を記せ。
- (4) E として考えられる化合物のうち、不斉炭素原子をもつものの構造式を記せ。
- (5) F の構造式を記せ。 (17 甲南大 改)

思考

470. エステルの異性体 ■ 次の文中の()に適当な数値を入れよ。

分子式 $C_5H_{10}O_2$ をもつ化合物のうち、エステルに分類されるものは(ア)種類存在し、それらのうち不斉炭素原子をもつものは(イ)種類である。

これらの構造異性体を加水分解して生じるカルボン酸およびアルコールの種類は、構造異性体を含めて数えると、それぞれ(ウ)種類および(エ)種類である。生じたカルボン酸のうち、アンモニア性硝酸銀水溶液と反応して銀を析出するものは(オ)種類である。また、生じたアルコールのうち、ヨードホルム反応を示すものは(カ)種類、酸化剤によってケトンを与えるものは(キ)種類である。 (12 東京理科大)

思考

471. エステルの推定 ■ 炭素、水素、酸素からなるエステル A ~ D は、互いに異性体である。33.0mg の A を完全燃焼させると二酸化炭素 66.0mg と水 27.0mg が生じた。また、4.40g の A をベンゼン 100g に溶かした溶液の凝固点は、ベンゼンよりも 2.56°C 低かった。A, B を加水分解すると、それぞれ銀鏡反応を示す化合物 E が生じた。A を加水分解して得られるアルコールを酸化すると、ケトンが得られた。C を加水分解するとカルボン酸 F とアルコール G が生じ、G を酸化すると F が生じた。

- (1) A の分子式を求めよ。ベンゼンのモル凝固点降下は $5.12\text{K}\cdot\text{kg}/\text{mol}$ である。
- (2) エステル A ~ D の示性式を記せ。
- (3) エステル A の加水分解を、化学反応式で表せ。 (10 日本女子大)

思考

472. 物質の識別 ■ 次の文中の化合物 A～F は、アセトアルデヒド、エタノール、ギ酸、酢酸、酢酸エチル、ジエチルエーテルのいずれかである。A～F はそれぞれ何か。化学式で答えよ。

- ① A, B, C は、単体のナトリウムと反応し、水素を発生する。
- ② A と C は、炭酸水素ナトリウム水溶液を加えると、気体を発生する。
- ③ C と E は、アンモニア性硝酸銀水溶液を加えて温めると、銀が析出する。
- ④ D と F は、水に溶けにくい。
- ⑤ D に水酸化ナトリウム水溶液を加えて熱すると、均一な溶液になる。

思考

(08 千葉工業大 改)

473. 油脂の構成 ■ 構成脂肪酸がパルミチン酸 $C_{15}H_{31}COOH$ (分子量256) およびリノール酸 $C_{17}H_{31}COOH$ (分子量280) のみである油脂がある。この油脂における構成脂肪酸の比は、パルミチン酸 1.0 mol に対してリノール酸 1.5 mol である。次の各問いに答えよ。

- (1) この油脂の平均分子量を整数値で求めよ。
- (2) この油脂 100 g を水酸化ナトリウムを用いてけん化するとき、必要な水酸化ナトリウムの質量は何 g か。(1) で求めた整数値を用いて計算せよ。
- (3) この油脂 100 g にヨウ素を付加させるとき、必要なヨウ素の質量は何 g か。(1) で求めた整数値を用いて計算せよ。
- (4) パルミチン酸 1 分子とリノール酸 2 分子を含む油脂の構造異性体は、いくつ存在するか。また、その中に不斉炭素原子をもつものは、いくつあるか。(12 山口大 改)

思考

474. けん化価とヨウ素価 ■ 油脂 1 g のけん化に要する水酸化カリウムの質量 [mg] をけん化価といい、油脂 100 g に付加するヨウ素の質量 [g] をヨウ素価という。次の各問いに答えよ。ただし、KOH の式量を 56、 I_2 の分子量を 254 とする。

- (1) 油脂 X のけん化価は 190 であった。油脂 X の分子量を有効数字 3 桁で答えよ。
- (2) 油脂 X のヨウ素価が 86.2 であるとき、油脂 X の分子内には、いくつの炭素-炭素二重結合が含まれているか。ただし、油脂 X の分子内には、炭素-炭素三重結合は含まれていないものとする。

(15 信州大 改)

思考 発展

475. ジアステレオ異性体 ■ 分子内に不斉炭素原子が 2 つある場合、一般に 4 種類の立体異性体ができ、互いに鏡像の関係にはない立体異性体をジアステレオ異性体という。天然に存在するアミノ酸 L-イソロイシン (図の A) とその立体異性体 B～D を示す。A のジアステレオ異性体となるものを記号で記せ。

(16 大阪大)

