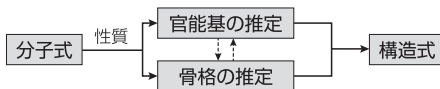


特集 有機化合物の構造推定

1 有機化合物の構造推定 化合物の性質から、官能基や骨格を推定し、構造を決定していく。



2 分子式と構造・官能基

炭素の骨格、官能基の位置、官能基などが異なる異性体を考える。

① 単結合だけからなる化合物

C_nH_{2n+2} アルカン。炭素数 4 以上 ($n \geq 4$) のものに構造異性体がある。

〈例〉 C_4H_{10} $CH_3CH_2CH_2CH_3$ $CH_3CH(CH_3)CH_3$

$C_nH_{2n+2}O$ アルコールやエーテルなどが考えられる。

〈例〉 C_3H_8O $CH_3CH_2CH_2OH$ $CH_3CH(OH)CH_3$ $CH_3CH_2OCH_3$

② $C=C$ や $C=O$ 結合、環状の構造をもつ化合物

C_nH_{2n} アルケンとシクロアルカンを考える。

〈例〉 C_3H_6 $CH_3CH=CH_2$

$C_nH_{2n}O$ $C=C$ または $C=O$ 結合をもつ化合物、環状構造をもつ化合物を考える。

〈例〉 C_3H_6O

① $C=C$ をもつ化合物 ($-OH$ や $-O-$ をもつ)

$CH_2=CHCH_2-OH$ * $CH_3-O-CH=CH_2$

* $CH_3C(OH)=CH_2$ や $CH_3CH=CHOH$ も考えられるが、これらは $C=C$ に OH が結合しているため不安定である。

② $C=O$ をもつ化合物

$CH_3CH_2-C(=O)-H$ $CH_3-C(=O)-CH_3$

③ 環状構造をもつ化合物 ($-OH$ や $-O-$ をもつ)

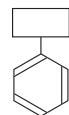
有機化合物の構造推定には、**不飽和度** (p.261 参照) を用いる場合もある。

$C_nH_{2n}O_2$ カルボン酸やエステルなどを考える。

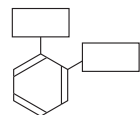
〈例〉 $C_3H_6O_2$ C_2H_5COOH , $HCOOC_2H_5$, CH_3COOCH_3 など

注 二重結合を形成したり、環状の構造をとったりすると、同じ炭素数のアルカンよりも水素原子が 2 個少なくなる。

③ 芳香族化合物



一置換体



二置換体

□ の部分の構造を考えて、異性体を推定する。

〈例〉 C_7H_8O

一置換体 $C_6H_5-CH_2O$



ベンジルアルコール



アニソール

二置換体 $C_6H_4-CH_3O$



o-クレゾール



m-クレゾール



p-クレゾール

3 試薬に対する反応性と構造推定

試薬	操作	検出される結合や官能基, 物質
Na	Naを加えると水素を発生	-OH, -COOHをもつ化合物
NaOH	NaOH水溶液にすみやかに溶解	酸性物質。-COOHや-OHをもつ化合物(カルボン酸, フェノール類など)
	NaOH水溶液で加水分解される	-COO-をもつ化合物(エステル) $R^1COOR^2 \longrightarrow R^1COONa + R^2OH$
	NaOH水溶液で加水分解され, 塩基性物質を生成	-NHCO-をもつ化合物(アミド) $R^1NHCOR^2 \longrightarrow R^1NH_2 + R^2COONa$
	I ₂ のNaOH水溶液に加えて加熱すると黄色沈殿	ヨードホルム反応 $CH_3CH(OH)R, CH_3COR$ の構造をもつ物質
NaHCO ₃	NaHCO ₃ を加えると, CO ₂ を発生	炭酸よりも強い酸 \longrightarrow -COOHをもつ化合物
HCl	塩酸にすみやかに溶解	塩基性物質 \longrightarrow -NH ₂ をもつ化合物(アミン)
H ₂ SO ₄	濃硫酸を加えて加熱すると, 炭化水素を生成	分子内脱水(アルケンの生成) アルコール ROH \longrightarrow アルケン(>C=C<)
	濃硫酸を加えて加熱すると, エーテルを生成	分子間脱水(エーテルの生成) アルコール 2ROH \longrightarrow R-O-R
Br ₂	臭素水を脱色	不飽和結合 >C=C< -C≡C-
	臭素水で白色沈殿	フェノール(2,4,6-トリブロモフェノールの白色沈殿)
K ₂ Cr ₂ O ₇	K ₂ Cr ₂ O ₇ 水溶液で酸化すると, 還元作用を示す物質を経て酸性物質に変化	第一級アルコール $RCH_2OH \longrightarrow RCHO \longrightarrow RCOOH$
	K ₂ Cr ₂ O ₇ 水溶液で酸化すると, 還元作用を示さない中性の物質が生成	第二級アルコール $R^1CH(OH)R^2 \longrightarrow R^1COR^2$
	K ₂ Cr ₂ O ₇ 水溶液で酸化しても酸化されない	第三級アルコールなど
	K ₂ Cr ₂ O ₇ 水溶液で染料に用いられる黒色沈殿を生成	アニリン(アニリンブラックの黒色沈殿)
KMnO ₄	KMnO ₄ 水溶液の赤紫色を脱色	不飽和結合 >C=C< -C≡C-
	KMnO ₄ 水溶液で酸化すると安息香酸が生成	ベンゼン環に結合した炭素の酸化(炭素数にかかわらず安息香酸を生成)
O ₃	KMnO ₄ 水溶液で酸化するとカルボン酸やケトンを生成	C=C二重結合の切断 $\begin{array}{c} R^1 \\ \diagdown \\ C=C \\ \diagup \\ H \end{array} \begin{array}{c} R^2 \\ \\ R^3 \end{array} \xrightarrow{KMnO_4} R^1COOH + R^2COR^3$
	O ₃ で酸化するとアルデヒドやケトンを生成	C=C二重結合の切断(オゾン分解) $\begin{array}{c} R^1 \\ \diagdown \\ C=C \\ \diagup \\ H \end{array} \begin{array}{c} R^2 \\ \\ R^3 \end{array} \xrightarrow{O_3} R^1CHO + R^2COR^3$
AgNO ₃	硝酸銀水溶液に通じると白色沈殿	アセチレン(AgC≡CAgの白色沈殿)
	アンモニア性硝酸銀水溶液で銀鏡生成	-CHOをもつ化合物(銀鏡反応)
フェーリング液	フェーリング液で赤色沈殿	-CHOをもつ化合物(フェーリング液の還元)
FeCl ₃	FeCl ₃ 水溶液で青紫~赤紫色に呈色	フェノール類
さらし粉	さらし粉水溶液で赤紫色に呈色	アニリン
Cu	銅線につけて炎に入れると青緑色の炎色	ハロゲン(Cl, Br, I)の検出(バイルシュタインテスト)
	加熱した銅線で還元作用を示す物質	メタノール(ホルムアルデヒドの生成)
P ₄ O ₁₀	P ₄ O ₁₀ で脱水すると, 無水物を生成	酸無水物の生成 酢酸 \longrightarrow 無水酢酸
加熱	加熱によって脱水し, 無水物を生成	酸無水物の生成 マレイン酸 \longrightarrow 無水マレイン酸 フタル酸 \longrightarrow 無水フタル酸

〈特有の用語で物質が推定できるもの〉

- ・還元作用を示す脂肪酸 → ギ酸
- ・還元作用を示すエステル → ギ酸エステル
- ・消炎鎮痛剤 → サリチル酸メチル
- ・解熱鎮痛剤 → アセチルサリチル酸
- ・ポリエステル(PET)の原料となる酸性物質 → テレフタル酸

① ギイツェフ則とマルコフニコフ則 発展

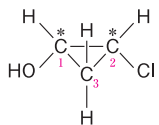
(a) **ギイツェフ則** $R-CH_2-CH(OH)-CH_3$ の分子内脱水で生成する物質。



(b) **マルコフニコフ則** $R-CH=CH_2$ への H_2O の付加反応で生成する物質。



② 環式化合物の不斉炭素原子 発展



環式化合物でも、鎖式化合物と同様に不斉炭素原子を考えることができる。

$C1$ の炭素原子に結合している原子、原子団を考える。 $C2 \rightarrow C3$ と順に見たときの構造は $CHCl-CH_2$ となる。一方、 $C3 \rightarrow C2$ と見たときは CH_2-CHCl となり、 $C2 \rightarrow C3$ の構造とは異なる。したがって、 $C1$ の炭素原子は不斉炭素原子となる。 $C2$ の炭素原子についても同様に考えると、これも不斉炭素原子となる。

演習例題 C_4H_8O の化合物の構造推定

有機化合物 A, B の分子式は C_4H_8O である。A は環式化合物で、B は鎖式化合物^①である。A と B にそれぞれナトリウムを加えたところ、A から水素が発生^②した。A と B をそれぞれ臭素水に加えても、脱色しなかった^③。A は不斉炭素原子をもたない化合物で、酸化すると環状構造を有するケトンになった^④。B は水酸化ナトリウム水溶液とヨウ素を加えて加熱すると、黄色沈殿を生じた^⑤。化合物 A, B の構造式を記せ。

〔読解〕 ① A, B の分子式から $C_nH_{2n}O$ 型である。A は環式化合物なので、分子内の結合はすべて単結合、一方、B は鎖式化合物なので、 $C=C$ 結合または $C=O$ 結合をもつ。

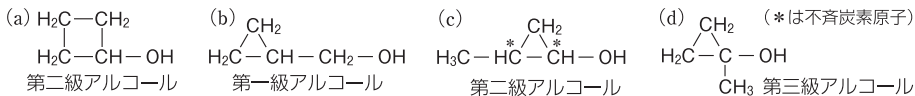
② A は $-OH$ をもち、B は $-OH$ をもたない。

③ A, B には $C=C$ 結合が存在しない。

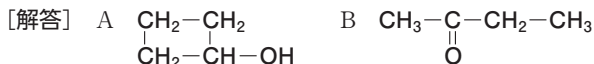
④ A は環式の第二級アルコール $R^1CH(OH)R^2$ であり、不斉炭素原子をもたないので、 R^1 と R^2 の構造は等しい。

⑤ B はヨードホルム反応を示すので、 CH_3CO- か $CH_3CH(OH)-$ の構造をもつ。

〔解説〕 ①, ② から、A として考えられるものは、次の 4 種類になる。



④ から、A は第二級アルコールで不斉炭素原子をもたないので、(a) である。②, ③, ⑤ から、B は CH_3CO- の構造をもつとわかるので、 $CH_3COCH_2CH_3$ である。



演習 問題

- A** $C_6H_{12}O$ の化合物の構造推定 ● 化合物Aは分子式が $C_6H_{12}O$ で、鏡像異性体が存在する。Aはヨードホルム反応には活性を示すが、フェーリング液を還元しない。また、Aにナトリウムを加えても、水素は発生しない。化合物Bは分子式が $C_6H_{12}O$ で、6つの炭素からなる環状の構造をもち、ナトリウムを加えると水素が発生する。Bを濃硫酸と加熱すると、分子式 C_6H_{10} で表される化合物Cと、分子式 $C_{12}H_{22}O$ で表される化合物Dが生じた。次の各問いに答えよ。

- (1) 化合物Aの構造式を記せ。ただし、不斉炭素原子には*印をつけよ。
- (2) 化合物B, C, Dの構造式をそれぞれ記せ。

(11 山口大)

- B** $C_{12}H_{14}O_2$ の芳香族化合物の構造推定 ● 分子式が $C_{12}H_{14}O_2$ である中性の芳香族化合物Aについて次の実験を行った。化合物A~Gの構造式を記せ。

実験1 化合物Aを加水分解したのち、その溶液を酸性にしたところ、 $C_8H_8O_2$ の分子式をもつカルボン酸Bと中性の化合物Cを生じた。

実験2 化合物Cはナトリウムと反応し、水素を発生した。

実験3 化合物Cは臭素と反応し、臭素が付加した化合物Dを生じた。

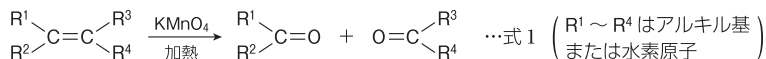
実験4 化合物Dは $K_2Cr_2O_7$ と反応し、中性の化合物Eを生じた。化合物DおよびEは、いずれもヨードホルム反応に陽性であった。

実験5 カルボン酸Bを酸化すると、 $C_8H_6O_4$ の分子式をもつ化合物Fを生じた。化合物Fを加熱したところ、分子内で脱水して化合物Gを生じた。 (11 東邦大 改)

発展 やや難

- C** C_6H_{10} のアルケンの構造推定 ● 次の文を読み、下の各問いに答えよ。

化合物A~Dは、分子式がいずれも C_6H_{10} の五員環のアルケンである。AとBは、それぞれ非対称な構造をもち、Aは不斉炭素原子をもつ。一方、CとDは対称な構造をもつ。A~Dを加熱しながら過マンガン酸カリウムで酸化したところ、A~CはE~Gをそれぞれ生成した。一方、Dの酸化ではHとIを生成した。Hはさらに酸化されて二酸化炭素と水になった。E~Hは酸性を示す化合物であった。また、Fはヨードホルム反応に陽性で、GとIは対称な構造をもつ化合物であった。二重結合は上のような条件で酸化されると、式1のように結合が切れて、カルボニル基に変わる。生成物がアルデヒドの場合には、さらに酸化されてカルボン酸を生成する。



- (1) 化合物A~Iの構造式を記せ。
- (2) E~Iの中には、 P_4O_{10} と反応して環状化合物JおよびKをそれぞれ生成するものが見られた。Jは不斉炭素原子をもつが、Kは不斉炭素原子をもたなかった。また、JとKは水と反応すると、もとの構造にもどる性質をもつ。
 - (i) JおよびKを生成するものはE~Iのどれか。該当するものを記号で答えよ。
 - (ii) JおよびKの構造式を記せ。

(12 お茶の水女子大 改)