

オマケ

# 有機物の異性体の見つけ方

2次対策

## ① 不飽和度を求める

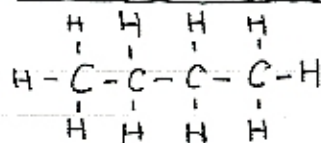
5.2  
幾何?  
=0

これを求めておくと、=がいくつあるかなどの情報が得られます!

● まず、Cの数から、それを(単結合で鎖状に並べた場合、いくつHがつくのか) = **H原子の最大数** を求める。

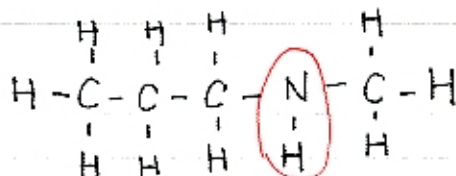
● CとHしかない場合は

$$\text{H原子の最大数} = 2 \times (\text{Cの数}) + 2$$



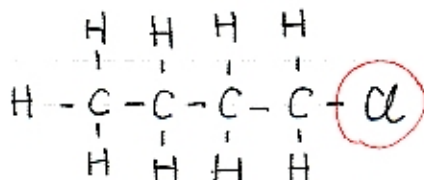
上下に2つずつと、両端に。

● Nを含む場合は、Nの数だけ足す。



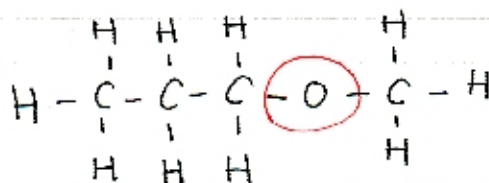
N1つにつき、Hが1つ増える。

● Clなどハロゲンを含む場合は、ハロゲンの数を引く。



ハロゲン1つにつき、Hが1つ減る。

● Oを含む場合は、変わらない。



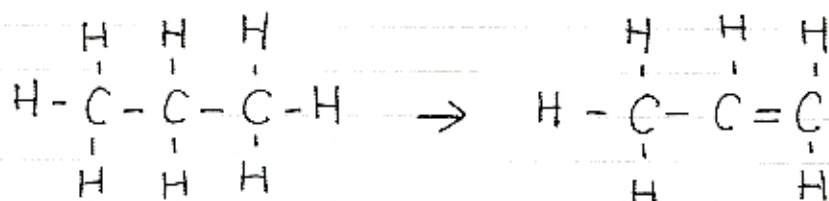
変わらない

$$\text{不飽和度} = \frac{\text{H原子の最大数} - \text{今あるH原子数}}{2}$$

例えば、不飽和度 1 = 2重結合が1つある

図のような  
場合を考えると、

2重結合が1つできると、Hが2つと減ります。



元の、H原子の最大数 = 8

今あるH = 6 　よって、差は 2。

H(2)分減った事になります。

それが、不飽和度①と対応するので、2で割ります。

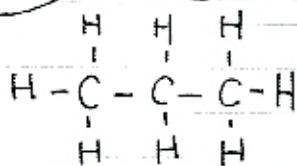
まとめると、

$$\text{不飽和度} = \frac{2 \times (\text{Cの数}) + 2 + (\text{Nの数}) - (\text{ハロゲン数}) - (\text{今あるHの数})}{2}$$

※ CHOしかない場合、Hの数は必ず偶数です!

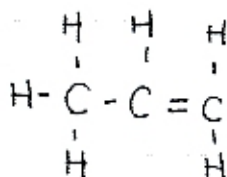
例えば Cの数 = 3 あとは Hだけの 場合

不飽和度 0 ならば



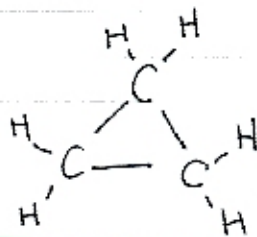
$$H = 2 \times 3 + 2 = 8$$

不飽和度 1 ならば



2重結合が1つ  $H=6$

または、



環構造をとっても  
Hが2つ減るので、  
不飽和度1 となります。

不飽和度 0 のとき

すべて単結合

≡ 1 のとき

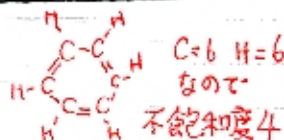
- ① 2重結合 (C=C C=O など) 1つ
- ② 環構造が 1つ

≡ 2 のとき

- ① 3重結合 (C≡C) が 1つ
- ② 2重結合 (C=C C=O など) 2つ
- ③ 環構造が 2つ
- ④ 2重結合 1つ + 環構造 1つ

≡ 4 のとき

- ① ベンゼン環が 1つ

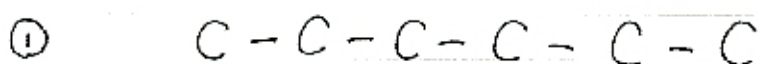


- ② その他4になるように組み合わせる

② 鎖状構造の炭素C骨格パターンをすべて書く

1番長い鎖を順に減らしていき、  
枝を順番にくっつける。

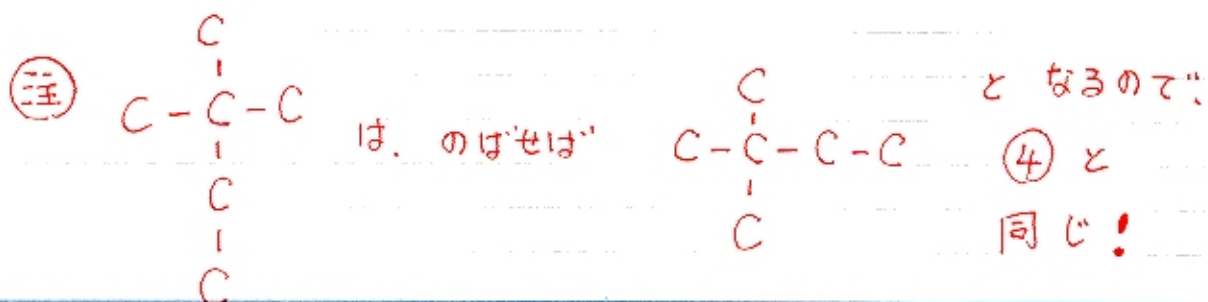
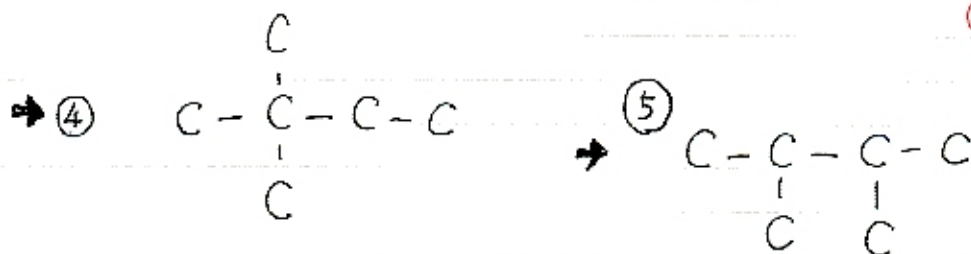
C<sub>6</sub> なら



↑  
③

ここに付けても

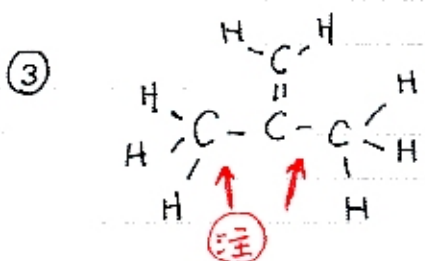
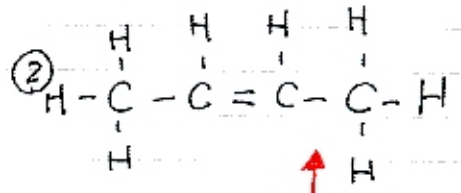
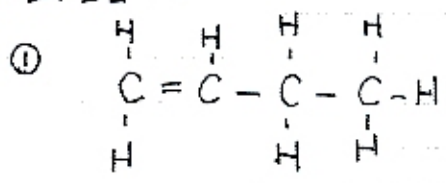
②と左右対称  
なので同じ!



③ 不飽和度に応じて、**二重結合**や**官能基**、**環構造**をあてはめてみる。

例:  $C_4H_8$  で、不飽和度が  $\frac{2 \times 4 + 2 - 8}{2} = 1$  から

○ 二重結合が1つ

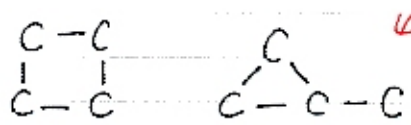


骨格が違う場合も考えます!

注: ここにきても①と左右対称なので同じ!

ここにきても構造的に同じ!

○ 環構造も忘れずに!



← みのがしがつ

**官能基**

○が1つなら      アルコール      エーテル      ケトン      アルデヒド

$-OH$        $-O-$        $\begin{array}{c} O \\ || \\ C \end{array}$        $\begin{array}{c} O \\ || \\ C - H \end{array}$

2つなら      カルボン酸      エステル

$\begin{array}{c} O \\ || \\ -C - OH \end{array}$        $\begin{array}{c} O \\ || \\ -C - O - \end{array}$

Nがあれば      アミノ基

$-NH_2$

ベンゼン環があるなら

$\begin{array}{ccc} OH & OH & OH \\ | & | & | \\ \text{Benzene Ring} & \text{Benzene Ring} & \text{Benzene Ring} \\ | & | & | \\ OH & OH & OH \end{array}$

オルト      メタ      パラ

o-      m-      p-

も忘れずに!

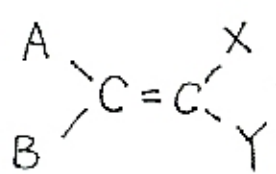
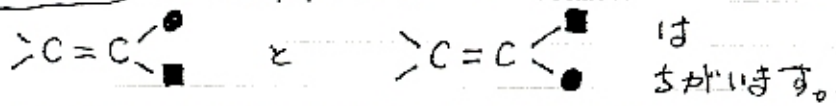
などを考える。 \* 2価の場合もあるので注意!

④ 幾何異性体や光学異性体(鏡像異性体)がないか  
気をつける。

**幾何異性体**

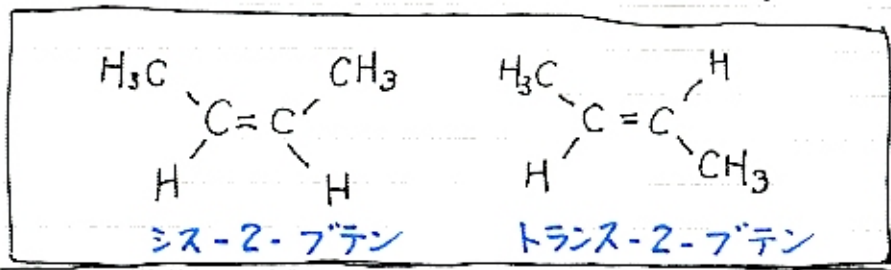
2重結合があつたら  
うたがえ!

**2重結合** は回転できないので、



**幾何異性体の存在条件は、  
A ≠ B かつ X ≠ Y**

右左どっちかが  $\begin{matrix} \bullet \\ >C=C < \\ \bullet \end{matrix}$  か  $\begin{matrix} \bullet \\ >C=C < \\ \bullet \end{matrix}$  となつていたら  
×。

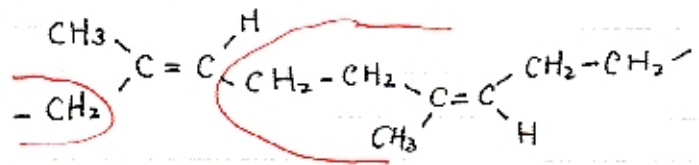


← 前ページの  
②

C=Cをはさんで、  
同じ側に同じものがついていれば「シス」。  
反対側なら「トランス」。

トランジマー  
トランスフォマー  
のトランス  
交換するテキな

天然ゴムの場合 ぬかりに書いてますが、 → P



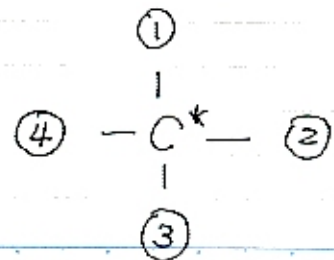
同じ側に  
同じ長さのものか  
ついてるとみなせるので、  
シスです。

**光学異性体 (鏡像異性体)**

1つの炭素に4つの違うものが  
ついているとき

**C\* = 不斉炭素原子があるとき**

存在します!



# まとめ

Date

No.

## ① 不飽和度を求める

$$\frac{2 \times (\text{Cの数}) + 2 + (\text{Nの数}) - (\text{ハロゲン数}) - (\text{今あるHの数})}{2}$$

0 ⇒ 単結合

1 増えると ⇒ 2重結合 または 環構造 が 1 増える

2 増えると ⇒ 3重結合 または 1のミックス

4 増えると ⇒ ベンゼン環 または ミックス

## ② 鎖状構造の炭素C骨格パターンをすべて書く

1番長い鎖を順に減らしていき、  
枝を順番にくっつける。

## ③ 不飽和度に応じて、

**二重結合** や **官能基**、**環構造** をあてはめてみる。

官能基

Oが1つなら

アルコール



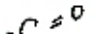
エーテル



ケトン

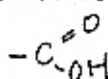


アルデヒド



Oが2つなら

カルボン酸



エステル



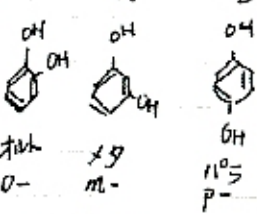
Nがあれば

アミノ基



など。

ベンゼン環があるなら

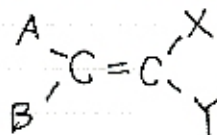


も忘れずに!

※ 2価の場合もあるので注意。

## ④ 幾何異性体や光学異性体(鏡像異性体)がないか気をつける。

幾何異性体の存在条件



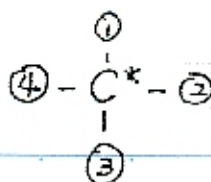
A ≠ B

かつ

X ≠ Y

光学異性体

不斉炭素原子がある。



例題

 $C_3H_6O$  の異性体をすべてあげろ。(光学異性体は除く。)

$$\text{不飽和度} = \frac{2 \times 3 + 2 - 6}{2} = 1$$

O が1つなので

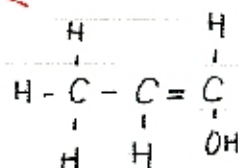
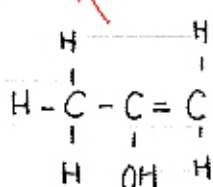
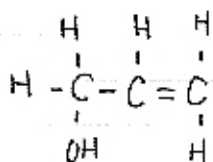
アルコールなら

鎖状なら 2重結合1つ。

骨格はこれしかない!



にそれぞれ -OH がつく。



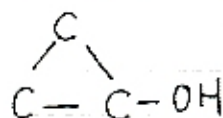
トランス

これは、幾何異性体がある!

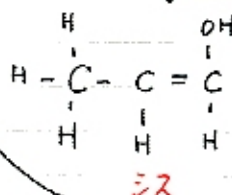
4種類

環構造も忘れずに。

不飽和度1を使うので単結合のみ。

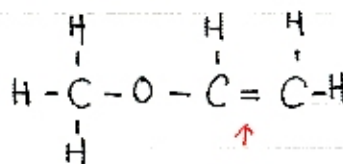


1種類

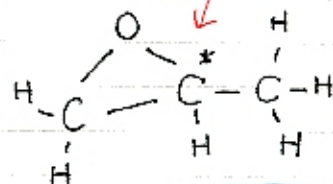
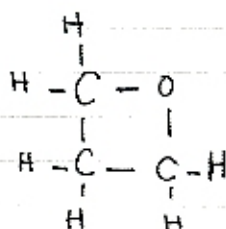


シス

エーテルなら



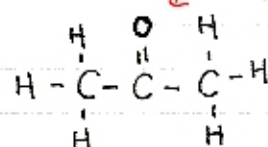
ここはOは入りにくい。



これは不斉炭素原子だが、ここでは考えない。

3種類

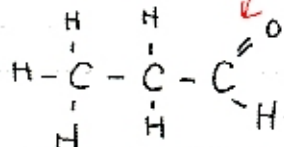
ケトンなら



1種類

ここで不飽和度1を使うので、これしかない。

アルデヒドなら



1種類

ここで不飽和度1を使うので、これしかない。

合計 10 種類。

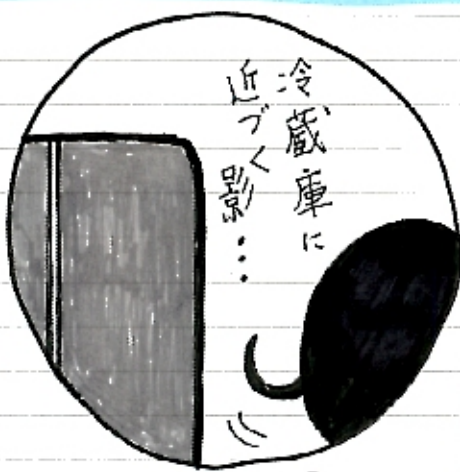


オマケ

おっと  
寝る?  
こぼ

# 構造式の特定法 No.

反応などのヒントをもとに、構造式を特定させる問題は、2次試験の定番です！ (東北大の)有機は激ムスで有名。  
手がかりを総動員させ、絞り込もう！



全部できなくても、他で補えばOKヨ。

ぼくのプリンがないらっ!



容疑者は...



1

まずは、分子式を出しましょう!

Date

No.

① mg のものを完全燃焼させると

CO<sub>2</sub> が ② mg H<sub>2</sub>O が ③ mg 生じたなら、

$$\text{C の質量} = \frac{\text{②} \times 12.0}{44.0} \quad \begin{array}{l} \text{— C の原子量} \\ \text{— CO}_2 \text{ の分子量} \end{array} \quad \dots \text{①}$$

$$\text{H の質量} = \frac{\text{③} \times 2.00}{18.0} \quad \begin{array}{l} \text{— H の原子量} \times 2 \\ \text{— H}_2\text{O の分子量} \end{array} \quad \dots \text{②}$$

$$\text{O の質量} = \text{①} - \text{①} - \text{②}$$

$$\text{C の数} : \text{H の数} : \text{O の数} = \frac{\text{C の質量}}{12.0} : \frac{\text{H の質量}}{1.00} : \frac{\text{O の質量}}{16.0}$$

これからまず、**組成式** が出る。

(あくまでも C:H:O の割合なので、これが分子式とは限りません。  
分子式は、この何倍か、かもしれません。)

↓

**分子式** を出す!

- **分子量** がわかっている場合は、そこから予測。
- C, H, O からなる分子の **H の原子数** は **偶数**。  
**分子量** も **偶数**。
- -COOH 基を 1 つだけ含む、ということがわかっている場合、  
O の数は 2。

など、ヒントをさがそう!

※ 2018年東北大は、なんと変わったパターンでしたネ!  
でも、エステルを理解していれば大丈夫だよ!

問

A 2.31 g を 0.100 mol/L の KOH で B, C, D, E に加水分解した。

↑  
けん化は、  
NaOH のかわりに  
KOH でもできるよ!

このうち C, D, E は カリウム塩だよ。

消費した KOH は 150 mL であった。

A の分子量は?



C, D, E は カルボン酸  $-COOH$  か フェニル類  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  と考えられる。

(アルカリ KOH が塩をつくるのは酸だよ!)

$$0.100 \text{ mol/L} \times 0.15 \text{ L} = 0.015 \text{ mol} = \text{KOH の EIV}$$

これを C, D, E 3つに使ったのだから

$$\frac{0.015}{3} = 0.005 \text{ mol} \quad \text{が} \quad \boxed{\text{A の EIV}}$$

$$\frac{2.31}{0.005} = 462 \quad \boxed{\text{A の分子量}}$$



あとは、B, C, D, E を特定して、A の分子式を出します。

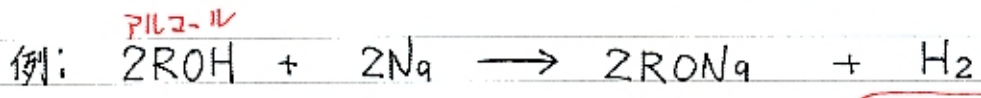
2

# 手がかりを集めよう!

No.

① 金属Naと反応するもの

- アルコール
- フェノール類
- カルボン酸



H<sub>2</sub>が出た。

2価なら2倍のNaと反応し、H<sub>2</sub>も2倍出る。

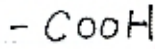
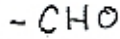
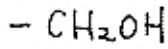
② 酸化剤で酸化するもの

(ニクロム酸カリウムなど)

第一級アルコール

アルデヒド

カルボン酸



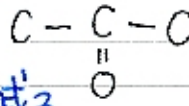
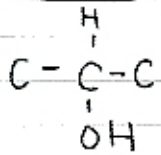
分子量2減る

分子量16増える

差引き14増

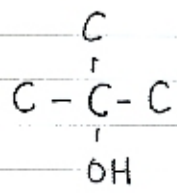
第二級アルコール

ケトン



分子量2減る

第三級アルコールは酸化しない。



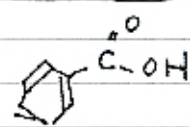
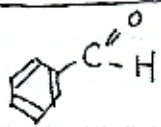
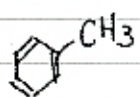
芳香族

トルエン

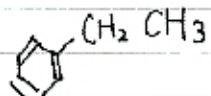
ベンズアルデヒド

安息香酸

フェノール  
OH  
では  
ないので  
注意!



エチルベンゼン



同じものが  
できるので  
注意!

ジカルボン酸ができるとき  
置換基が2つある。

なんでもくっついてるものと  
とれる。

例1

-OH が 2つあることがわかっていて、

酸化剤（ニクロム酸カリウムなど）で酸化させたら、  
分子量が 2 減った。



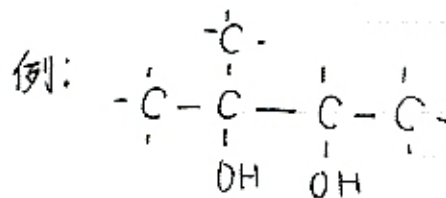
片方の -OH は 第二級アルコール

← ケトンになる

片方の -OH は 第三級アルコール

← 酸化しない

と、考えられる。



H書くのメンドイから、  
自分で書くときは  
省略しよう！  
解答欄に書くときは  
ちゃんと書いてね。

例2

金属 Na と 反応しないが O がある。

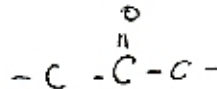


考えられるもの

エーテル

ケトン

-O-



不飽和度 = 0

不飽和度 = 1

区別するには？

- 不飽和度を ヒント にしてみる。
- ケトンの性質をもつかどうか。
  - ・ 第2級アルコールを酸化させるとできる。
  - ・ 触媒（白金など）を使ったら、 $\text{H}_2$ と反応する。

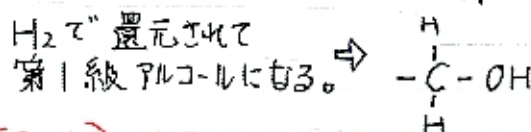
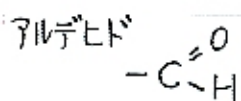
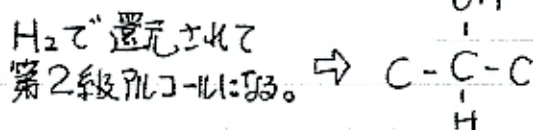
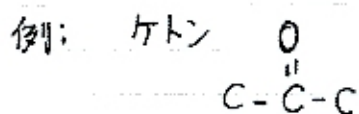
→ 還元されて第2級アルコールにもどる。

◎  $H_2O \cdot H_2 \cdot Cl_2 \cdot Br_2$  が付加するもの。

↓  
 $C=C$  か  $C \equiv C$  がある。

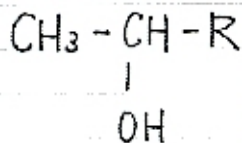
2重結合1コにつき1分子ずつつく。

※ たまたま、 $H_2$  は  $C=C$  でなくとも反応する場合がある。  
 $H_2$  が反応しても、 $Br_2$  が付加しなければ  $C=C$  ではない。



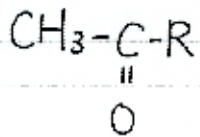
(主に白金触媒を使う。)

◎ ヨードホルム反応をするもの

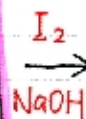


エタノールのHがないやつ

または



アセトアルデヒドのHがないやつ



$R = H$  の炭化水素

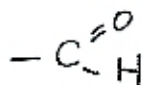
※ よく出るのて!

もう反射的にメチル基  $CH_3-$  書いて!

$-OH$  とか  $=O$  とか ついてたな~ とか、書けるようにしておく!

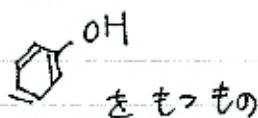
◎ 銀鏡反応やフェーリング液の還元を示すもの

アルデヒド基をもつ。



◎ 塩化鉄で呈色するもの

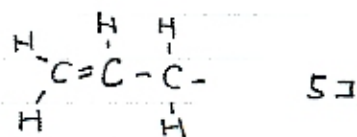
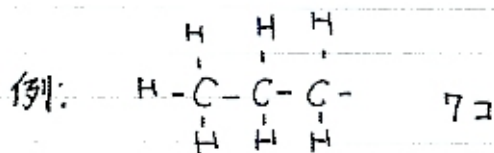
フェノール類



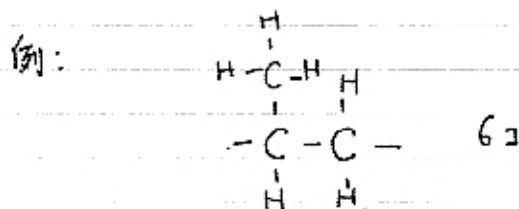
◎ Aは炭化水素である。

CとHしかない。

◎ R- が炭化水素なら、  
Hの原子数は奇数。



-R- なら偶数。



① **ヒドロキシ酸** =  $-OH$  と  $-COOH$  をもつ

② **ジカルボン酸** =  $-COOH$  を 2つもつ

$-OH$  = ヒドロキシ基

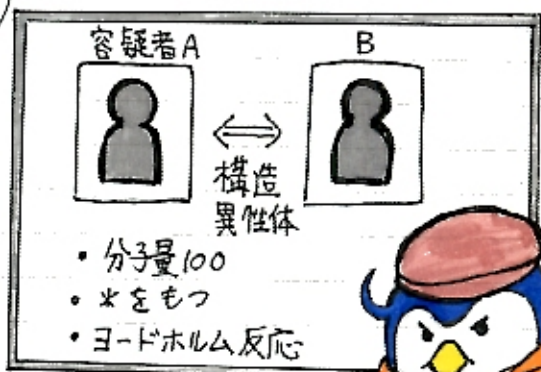
$-COOH$  = カルボキシ基

$\begin{array}{c} O \\ || \\ C \end{array}$  = カルボニル基

整理して  
メモしましょう!

両方にCがつけば  
ケトン基

よく、  
推理モノのドラマやアニメで、  
手がかりが頭の中を  
ダダーンとかけめぐり  
シーンがありますか。  
フツーは無理なので!



ミス・  
シャーロック  
0.64 CAS番号

75-8

竹内結子さん  
素敵な女優さんだったのに  
残念です命

生きてればなんとかなる!

「半沢直樹」

by 花ちゃん



原子番号や  
化学用語使って  
暗号解くの  
かっこよかったデス。

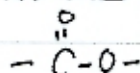


# ① 脱水縮合によるエステル化 → その加水分解

アルコール  
または  
フェノール類

-OH

と反応して エステル化するもの =



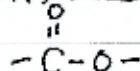
カルボン酸

-COOH

カルボン酸

-COOH

と反応して エステル化するもの =



アルコール  
またはフェノール類

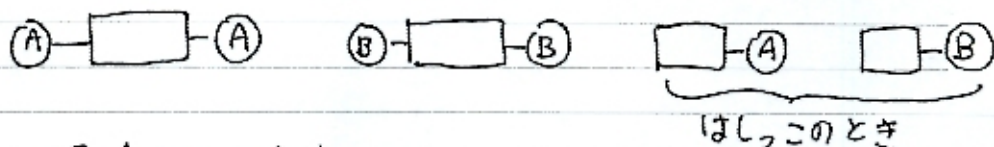
-OH

つまり、-OH を (A) -COOH を (B) とすると、



のように、(A) と (B) がつながります。(脱水するけど)

ただし、[ ] が必ず (A) と (B) の両方持つとはかぎらず、

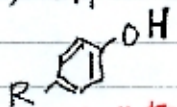


の場合もあります。

例1

[X] を加水分解させたら、3つのものに分解した。

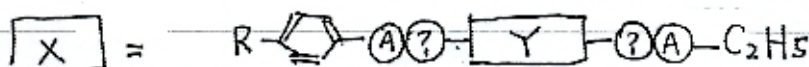
そのうち2つは、 $\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$  と  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  であった。



エタノール

つまり、

(ただし、-COOHは含まない)



で、(A) とつながるものは必ず (B) なので、

もう1つは (B)-[Y]-(B)

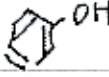
つまり、(B) = -COOH だから、ジカルボン酸である。

-COOH が 2つ

手がかり  
Get!

例2

$\boxed{X}$  を加水分解させたら、3つのものに分解した。

そのうち2つは、 と  $\text{CH}_3\text{COOH}$  であった。

フェノール                      酢酸

つまり、



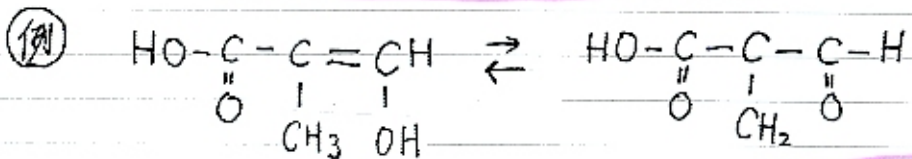
で、 $\text{A}$  とつながるものは必ず  $\text{B}$   
 $\text{B}$  とつながるものは必ず  $\text{A}$   なので、

もう1つは  $\text{B} - \boxed{\text{Y}} - \text{A}$  となる。

手がかり  
Get!

ただし!  
激ムズ  
ヒッカケ

二重結合に  $-\text{OH}$  がついている場合、  
アルデヒドになりやすい



こういう場合は  $\text{A} = -\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{H}$

構造異性体が変化したものである。

という言い方があったら、ヒョンとこよう!

分解した  といえは、まず **エステル** を疑え!

## エステル加水分解

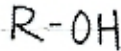
めっちゃ出る!

には、2種類あります。

- NaOHを使うもの(けん化)      KOHでもいい!
- 希塩酸や希硫酸で  $H^+$  を触媒とするもの

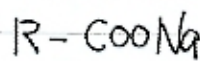
### NaOHでけん化した場合

まず、アルコール



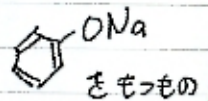
が

カルボン酸ナトリウム塩



が

ナトリウムフェノキシド



が できるので、

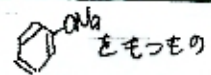
酸との塩!

酸との塩!



エーテルで抽出すると

水層にとけるもの =  $R-COONa$



エーテル層にとけるもの =  $R-OH$

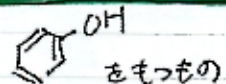


希塩酸で酸性にすると

カルボン酸  $R-COOH$

が

フェノール類



が出てくる。(弱酸をから!)

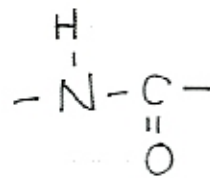
エーテルに溶けるようになる。

(Rが大きければネ。)

◎ たまに


エステルの変型バージョンで、  
アミド化  $-NH_2 + -COOH$  が出ます。

アミド結合



◎ アルカリ性のものと反応する = 酸性のもの

(NaOH) など → カルボン酸  $-COOH$  や

フェノール類  
  
 もつもの

注

炭酸水素ナトリウム  
 $NaHCO_3$

もアルカリ性。

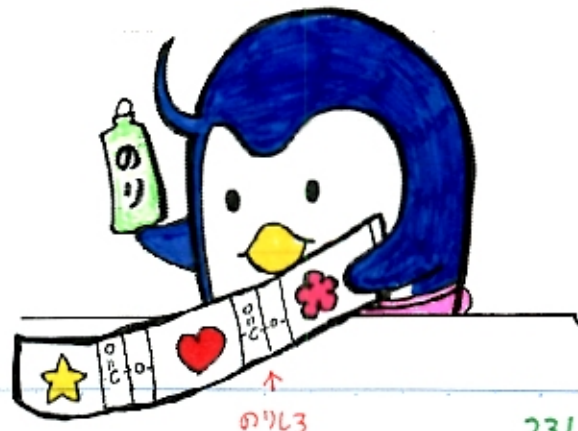
よく出る

$-COONa$  や   $ONa$  ができる  
 もつもの

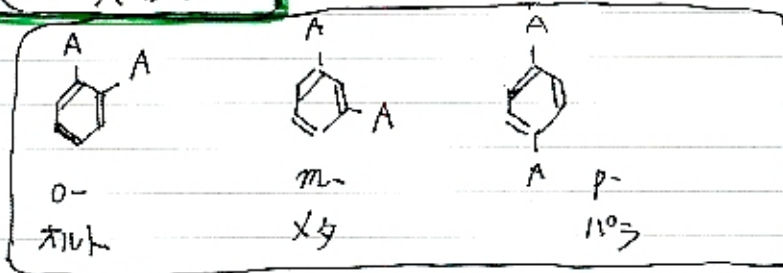
エステル問題。  
 部品がぜんぶそろえば  
 あとはつなげるだけなので。  
 最後のラスボスはわりとカンタン  
 なのですが

そこまで  
 なかなか  
 たどりつけないです。

たどりついたら かなりのアドバンテージ



## ◎ 芳香族の異性体

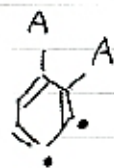


は、よく知られていますが、

ここにもうひとつ別の置換基をつける場合、

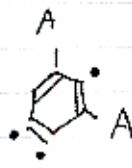
○個異性体ができるものはどれか? という問題が出ます。

2つの置換基が同種の場合は 次の・の位置につく。



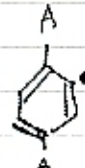
o-オルト

2種



m-メタ

3種

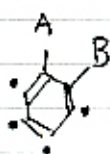


p-パラ

1種

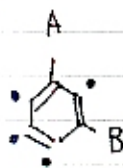
他のところにつけても  
うらがえしたり  
回転したり  
したら同じ。

2つの置換基が異種の場合は



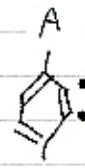
o-オルト

4種



m-メタ

4種

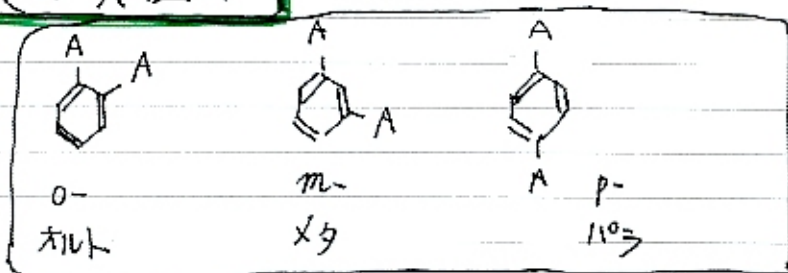


p-パラ

2種

左右対称  
で同じ。

## ◎ 芳香族の異性体

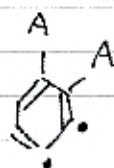


は、よく知られていますが、

ここにもうひとつ別の置換基をつける場合、

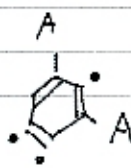
○個異性体ができるものはどれか? という問題が出ます。

2つの置換基が同種の場合は 次の・の位置につく。



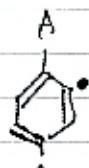
o-  
オルト

2種



m-  
メタ

3種

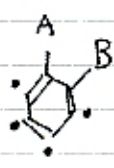


p-  
パラ

1種

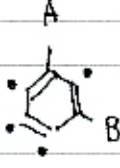
うらがえしたり  
回転したり  
したら同じ。

2つの置換基が異種の場合は



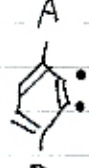
o-  
オルト

4種



m-  
メタ

4種



p-  
パラ

2種

左右対称  
で同じ。

3

分子量・原子数の足し算・引き算

炭素  
C 数の足し算・引き算をしてみよう!

- ① 反応前後で分子量・原子数の和は変わらない  
方程式のようにして、分子量・原子数を出してみよう!



で、A, B, C, D が分かっているならば E も分かる。

加水分解なら、つなぎ目の数をけ  $H_2O$  を加える!

例

$C_{21}H_{30}O_5$  に  $NaOH$  を加えて温めを後、塩酸で酸性にしたら、 $C_6H_{10}O_4$ ,  $C_9H_{12}O_2$ , E に分解した。(つまりけん化)

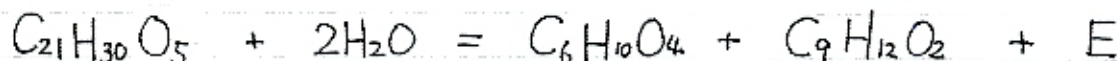


$C_{21}H_{30}O_5$  はエステルと考えられる



つまり加水分解なので:

つなぎ目の数 (2) をけ  $H_2O = 18$  を加える。



$$C: 21 - 6 - 9 = 6$$

$$H: 30 + 4 - 10 - 12 = 12$$

$$O: 5 + 2 - 4 - 2 = 1$$



逆に、エステル化は、**脱水反応**だから、つなぎ目の数だけ **H<sub>2</sub>O** をとろう。

ただし!

こんなのもあったよ。

分子量  
100

に、

分子量  
102

を加えて

加熱

したら

エステル  
分子量  
202

が出てきた。

エステル化ね。

いつもの

あー  
ハイハイ、



$$100 + 102 \neq \text{H}_2\text{O} \begin{matrix} 18 \\ 18 \end{matrix} + 202$$

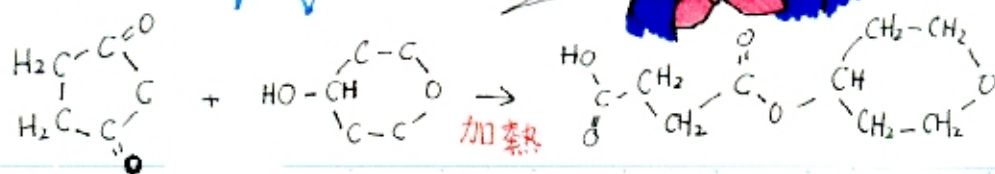


ア、アレ?  
計算が  
合わないぞ!!  
エステル化って、  
脱水反応だよな。

しまったーっ  
これはタダの  
エステル化じゃない  
酸無水物を使った  
やっだろ!



水は  
出ない!



アニリンの  
エステル化  
か?   
→ P204

そもそも、脱水反応で濃硫酸を使わないことはめったにないです。 235



② 炭素 C 数の総和も反応前後で変わらない

C 数をいけてもわかれば、重要なヒントになる!

例1 (F) から、ヨードホルム反応で (I) と  $\text{CHI}_3$  ができた。

$$\downarrow$$

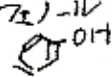
$$\text{(F) の C 数} = \text{(I) + 1}$$

(G) から 銀鏡反応で (I) ができた。

$$\downarrow$$

$$\text{(G) の C 数} = \text{(I) の C 数}$$

なので、(G) の C 数を  $n$  とすると (F) の C 数 =  $n+1$

エステル (A) から 酢酸  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , フェノール , (E), (G) が分解してできた。

(A) の C 数は 19 である。

$$\downarrow$$

$$19 = 2 + 6 + n + (n+1) \quad \begin{matrix} n=5 \\ \text{(G) の C 数} = 5 \\ \text{(E) の C 数} = 6 \end{matrix}$$

例2 エステル  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_6 \rightarrow \text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ , (A), (B) が分解してできた。

$$\text{C}10\text{個} - \text{C}5\text{個} = \text{C}5\text{個}$$

(A) と (B) で、C 5 個を分け合う。

条件 (A) は  $-\text{COOH}$  を 2 コもち。

(B) は  $-\text{OH}$  を 3 コもち。(ただし、1つの C に  $-\text{OH}$  は 2 コ以上つかない)

$\downarrow$

(A) は  $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ | \\ \text{COOH} \end{array}$  をもち、(B) は  $\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{C} \\ | \quad | \quad | \\ \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$  をもち、考えらる。

③ 分子量が  $\times$  増えた、とか減ったとかは、  
 どういう事を考える。

前の ② でも少し触れましたが、

分子量が ② 増減した、ということは、  
 $H_2$  が反応したか とれたか、と、想像できますね。  
 素直に  $H_2$  が反応した、と言えばいいのにねー！  
 まるで、など解きゲームです。(パンコママはなど解きゲーム大好きです)

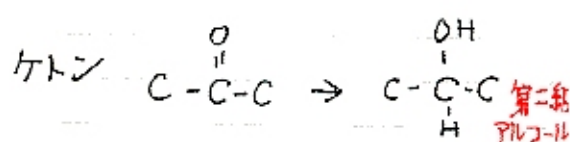
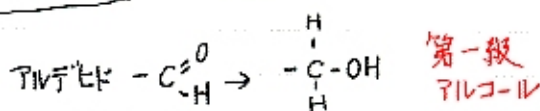
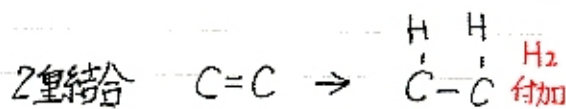
考えられる例を、挙げてみました。

分子量が

2 増える

$\Rightarrow$   $H_2$  がくっついた。

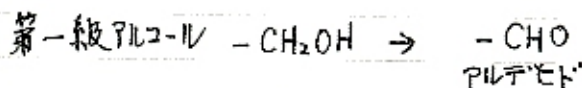
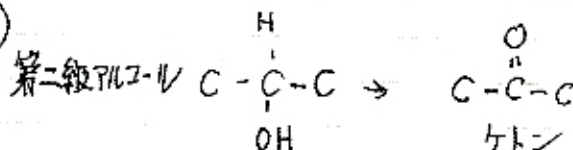
例



2 減る

$\Rightarrow$   $H_2$  がとれた。

例



16 増える

$\Rightarrow$  O がついた。

例



第一級アルコール  $\rightarrow$  カルボン酸では

差し引き  
14 増

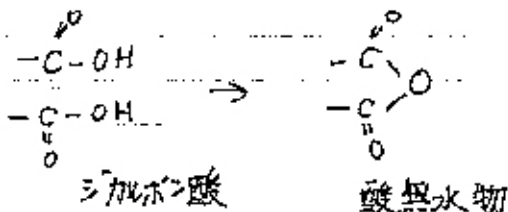
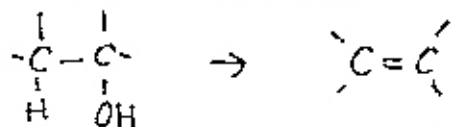
18減る

⇒

 $H_2O$  がとれた。

脱水反応

例

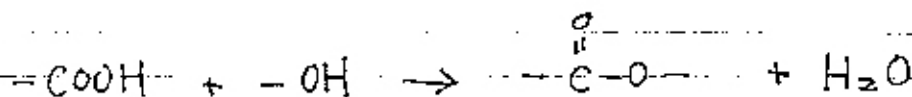
反応物の和  
から18減る

⇒

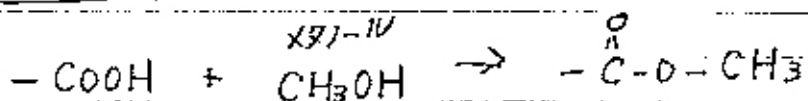
エステル化。

脱水反応

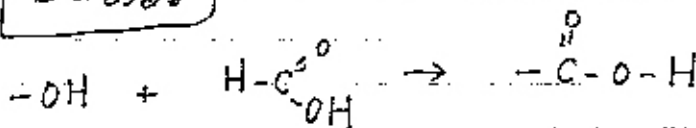
例

メタノールとの  
エステル化で  
28増える

⇒

 $-COOH$  が  
2コある。 $-COOH$  が  
1コあるHが1減って  $CH_3$  が増えるので、14増える。2倍の28増えるので、 $-COOH$  が2コある。ギ酸との  
エステル化で  
84増える

⇒

 $-OH$  が  
3コある。 $-OH$  が  
1コあるHが1減って  $CHO$  が増えるので、28増える。3倍の84増えるので、 $-OH$  が3コある。

4

不飽和度を ヒント にしよう!

分子式がわかっているならば、  
不飽和度を 出すと、ヒント になります。  
出し方は、前に 書きました よえ。

たいていは C, H, O だけで できているので、

C数に 2 かけて 2 足して、H数引いて、2 で割る。

$$\frac{2C + 2 - H}{2}$$

これを パパッと できるように しておこう!

不飽和度が どうしても 矛盾 してしまうなら、  
環状構造を 疑え!

環状構造は、不飽和度を 1 使います。

けこう 出ますヨ! 環状構造。

加水分解したら同じものが2つできた場合

(mol が  
2倍になる)

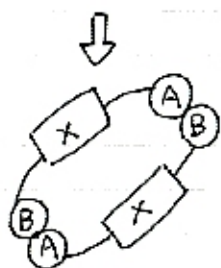
↓  
環状構造かも!

不飽和度や  
分子量を計算してみ、  
つじつまが合う方を考える!

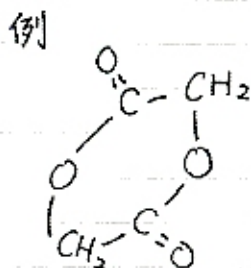
もし、同じものが鎖状でつながれば?



こうなるので、



こうなりたくなる!



(例) 分子量が116 たどわかっているとき、

もし (B)-X-(A)B-X-(A) ならば

↑  
-COOH  
 $12 + 32 + 1$   
 $= 45$

↑  
-C(=O)-  
 $= 32 + 12 = 44$

↑  
-OH  
 $= 16 + 1 = 17$

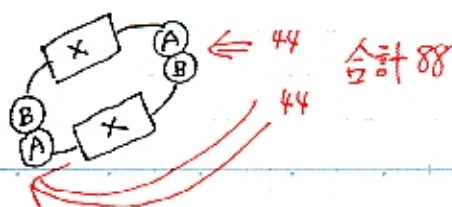
合計 106

116 から引くと

$116 - 106 = 10$

これだと、C が1つも  
入らないので矛盾する!

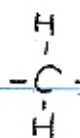
環状ならば



116 から引くと  $116 - 88 = 28$

$[X] = 14$

たどわか

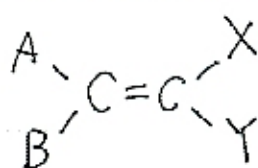


が考えられる。

5

幾何異性体や、不斉炭素原子を  
確かめよう!

① 幾何異性体があるための条件



で、

 $A \neq B$ 

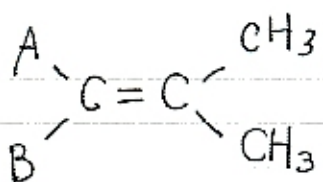
かつ

 $X \neq Y$ 

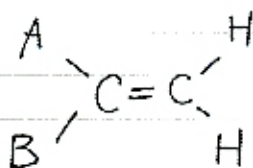
幾何異性体は、必ず  $C=C$  があるので、  
比較的わかりやすいですね。

でも、右か左に、バランスよく同じものが「つけば」、  
幾何異性体ではありません。

バランスがいいものは  
××!

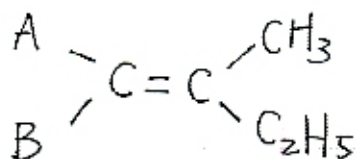


××



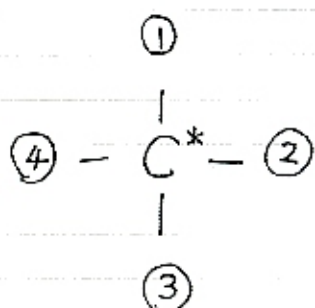
××

$A \neq B$   
かつ



○ オッケ-

② 不斉炭素原子がある  
 (光学異性体または鏡像異性体がある) ための条件



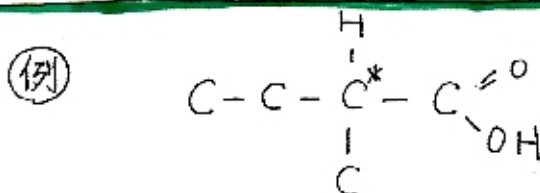
1つのCに  
 4種の  
 ちがうものがつく。

メンドウなので、略して\*と呼びます!

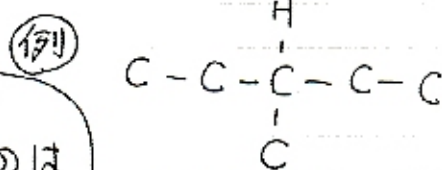
\*は、パッと見ただけでは、わかりづらいですネ。

でも、バランスよく同じものがついたものは\*ではありません。  
 (Hが2コ以上ついたものは論外!)

なので、アヤシなのは、Cが分枝したところですよ。



でも、たとえ分枝していても、  
 同じものがついたらダメなので、  
 直感的に、対称的でバランスのいいものは  
 ダメ! と、感じるようにしましょう。

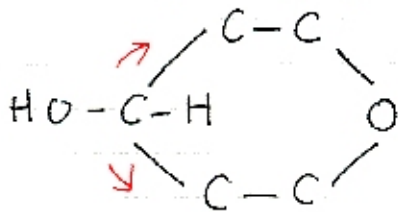


X 左右同じだから

ダメ 242

## ○ ひっかけやすい例

\* ではない。

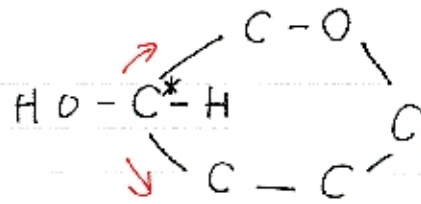


↑ こっち回り、

↓ こっち回りが同じ。

## 環状構造

\* である。

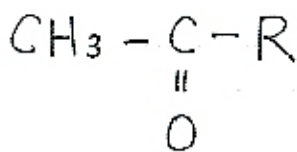


↑ こっち回り、

↓ こっち回りは違う。

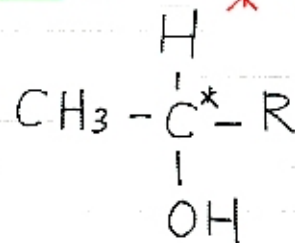
## ○ ヨードホルム反応をする時

\* を持たない



2重結合は  
論外!

\* を持つ



RがCH<sub>3</sub>  
で  
なければ



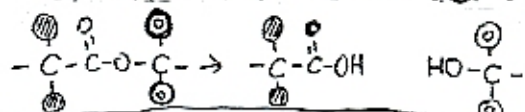
③

重要!

エステルAがB, C, Dに加水分解するとき、  
Aに\*も幾何異性体も存在しなければ、  
分解したB, C, Dにも存在しない。

まー、それそーでよね。

最初から、バランスよい、同じものがついていれば、  
分解してもついたままです。



こんなかんじ

こういうことは、  
問題文にないから  
忘れがちな!

ポンママの  
ワンポイント  
アドバイス



アヤシものを1つ、候補に挙げて、  
\*を調べてみたら... 矛盾して、

アア〜!

となって、また1つ候補を  
挙げて... 。よくあります。

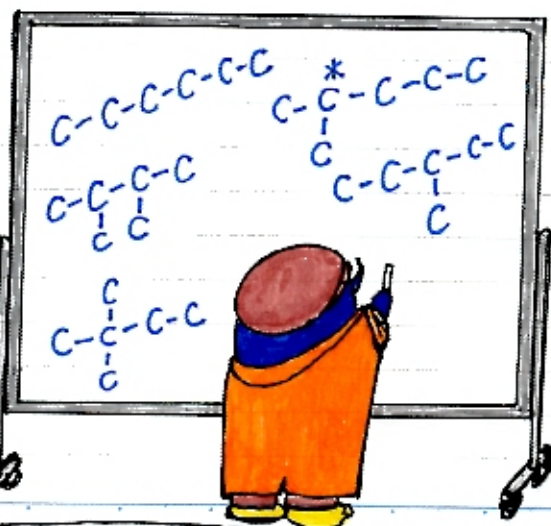
それよりは、

あらかじめアヤシものを  
ポンポン書いていて、

\*をポンポンつけて、

合っているものを選ぶ...

という方が、早いかもしれませんよ!



6

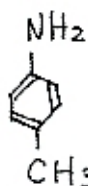
その他

Date

No.

- ① アレ～ この製法でできる物質なんだから??  
と、ならないように、  
製法は覚えておくようにしましょう!

例えば、アニリンのちょっと変形、とか 出たことがあります。



← よけいなものが  
くっついてるだけ。

丸暗記ではなく、ちょっとフェイントにも  
対応できるようにしておこう!

- ② 初めて聞くような反応も出てきます!

その場合は、解説があります。  
理解力も必要。

- ③ 東北大は、エステルをよく出します!

でも、「やった～、いつものエステルだ～！」

と、喜ぶのは まだ早い!

毎年、よくこんな いろいろ 考えるな というくらい、  
同じエステル問題でも、いろんなバリエーションがあります。  
エステルが出ない年の方が、難易度低め たちりしますヨ。  
(エステルじゃなくてしかもムズい、鬼畜な年もありましたが!)

オマケの  
オマケ

2019年 東北大、  
おもしろい問題ができました!

解き方の  
実況中継 しちゃいます!!

おおっと  
ここで、  
不飽和度  
をだすから!?



④は、分子式  $C_7H_{12}O$  で、ケトンである。  
↓

まず、不飽和度を出してみる。

$$\frac{7 \times 2 + 2 - 12}{2} = 2$$

ケトン  $C-\overset{O}{\parallel}C-C$  で ① 使っているの、残りは ①。

もしかして環状か?

という考えも、頭をよぎりますが、



↓  
そこで、手がかり

バイヤ-ヒリガ-酸化すると、化合物(H)が主に得られた。それをけん化させたら、化合物(I)のナトリウム塩(のみ)が得られた。

(バイヤ-ヒリガ-酸化については説明がある。  
 $\overset{O}{\parallel}C$  の横に O を入れて、エステルにする反応。)

①のみが得られた。  
というのが、  
わざとらしく  
ひっかかります。

鎖状だったら、



ちぎ-んと  
切るの、  
2種類のものが  
できます。  
→ P240

左と右が同じもの、というパターンもありますが、この場合は片方に  $C=C$  があるし、両側に  $-OH$ ,  $-COOH$  がないとダメなので、ありえません。

環状なら、

できるのは  
1種類。

環状だっ

そうか!



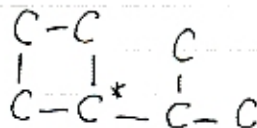
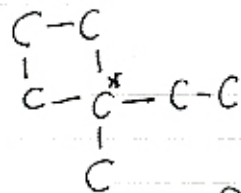
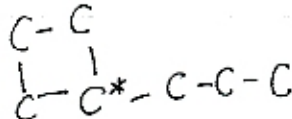
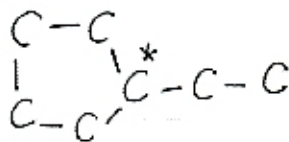
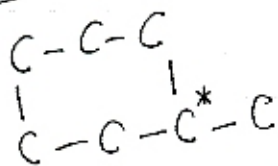
まず、環状だとわかりました。



では、何員環か? どんな形をしているのか?

手がかり?

①は、3つ以上の炭素原子と結合している炭素原子を1つのみもつ。  
それは \* である。

より、**C\*** は、分枝しているところにあるな! と思うので、ありそうなものを、  
ポンポン書いてみた!

3員環は、さすがにないかな... とい。

では、 $\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{matrix}$  はどこにあるのかな？

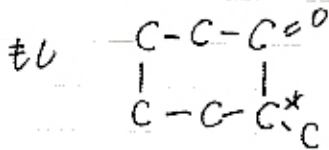
手がかり3

バイヤー・ヒリガー酸化の説明に、

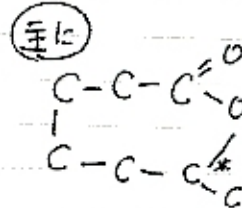
$\text{O}$  は、主により多くの枝分かれをもつ  $\text{C}$  原子と  $\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{matrix}$  の間に入りこむ。

と、あります。

つまり、

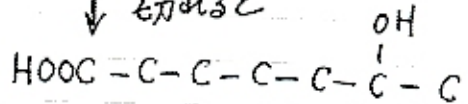


と、したら、

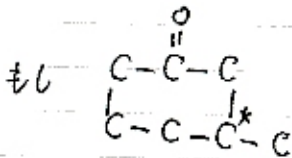


こうなる。

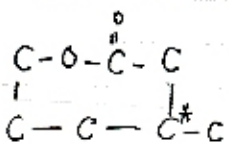
↓ 切れると



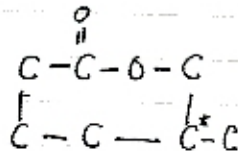
こうなりますが、



と、したら、



か、

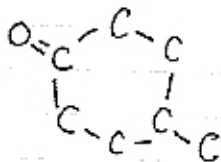


か、

同じくらいの割合でできます。

⇒ それぞれが切れたら、 $1$ 種類  $\times$   $2$  =  $2$ 種類のものでできるので、 $\text{I}$ のみができた、という条件に合いません。

また、もし



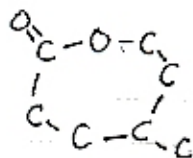
と、したら、

できるのは  $1$ 種類ですが、

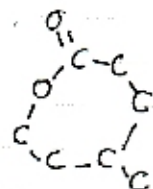
$\text{C}^*$  ではなくなってしまう。

また、酸化すると  $\text{H}$  が  $\text{主}$  に得られるとありましたが、

酸化したら



も



ひっくりかえしたのも同じものなので、 $\text{主}$  にも  $\text{主}$  にも、 $1$ 種類しかできません。

こういうアバジ表現を読むのも、参考材料になりますよ。



めでたい、めでたいと思ったら...



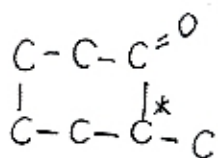
でも、さてよ!



なるにゃ!?

もしかして、先にヨードホルム反応に気づいていれば、こんなまどろっこしい事しなくて良かったんじゃないか!?

だって、エステルができておいて、 $\text{CH}_3-\overset{\text{H}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}^*}}-\text{R}$  こんなになるのは、



これしかないですもんネ。

最初から気づいた人は、エライ!

でもネエ〜、ふつうは、順番通りに手がかり考えますヨ...  
まあ、正解にたどりつければ、いいんじゃないかと。

コツを  
まとめると

- (主) とか (み) とか、わざとらしい表現は注意!
- 分枝するものや、対称形でないバランスの悪いものは、カギとなりやすいので注意! 環状も注意
- 関係ありそうなものをポンポン書きたそう!
- 手がかりは、すべて気を配ろう!