

高校化学プリント (過去問類似)

有機化合物 No.5

名前

得点

/10

問1 分子式 $C_4H_{10}O$ で表される化合物には、アルコールやエーテルの構造異性体が存在する。この分子式を持つ化合物の中で、酸化されるとケトンを生じる二級アルコールはどれか。 (2011年 全国公立入試 類似)

1. 1-ブタノール 2. 2-ブタノール 3. 2-メチル-1-プロパノール 4. 2-メチル-2-プロパノール

問2 エステルである化合物Aを水酸化ナトリウム水溶液で加熱して加水分解 (けん化) したのち、酸性にするとカルボン酸CとアルコールBが生成した。Bはヨードホルム反応を示し、Cは炭酸水素ナトリウム水溶液と反応して二酸化炭素を発生させた。このとき、化合物Aとして最も適切なものはどれか。 (2008年 全国公立入試 類似)

1. 酢酸エチル 2. ギ酸プロピル 3. 酢酸メチル 4. プロピオン酸メチル

問3 芳香族化合物の性質に関する記述として、最も適切なものを選び。 (2023年 全国公立入試 類似)

1. アニリンは塩基性を示すため、希塩酸に溶けて塩を生成する。 2. フタル酸を加熱すると、分子内で脱水して無水フタル酸を生成する。 3. アセチルサリチル酸はフェノール性ヒドロキシ基を持つため、塩化鉄(III)水溶液で紫色に呈色する。 4. ジクロロベンゼンには、オルト、メタ、パラの二種類の異性体が存在する。

問4 サリチル酸の構造と反応性に関する記述として誤っているものはどれか。 (2024年 全国公立入試 類似)

1. サリチル酸は分子内にカルボキシ基とヒドロキシ基を有しており、銀鏡反応を示すことはない。 2. サリチル酸メチルはサリチル酸とメタノールのエステル化反応によって生成される。 3. サリチル酸のヒドロキシ基は、グリコシド結合を形成する部位として機能する。 4. サリチル酸はフェノール性ヒドロキシ基を持つため、塩化鉄(III)水溶液を加えると紫色を呈する。

問5 エチレンを酸化してアセトアルデヒドを合成する反応において、触媒として用いられる物質の組み合わせとして正しいものはどれか。 (2024年 全国公立入試 類似)

1. 塩化パラジウムと塩化銅 2. 硫酸と水銀 3. 白金とニッケル 4. 酸化バナジウムと鉄

問6 フェノールを混酸と反応させてニトロ化を行う際、生成するモノニトロフェノールにおいて、置換基の位置関係に基づき存在し得る異性体の組み合わせとして正しいものはどれか。 (2022年 全国公立入試 類似)

1. オルト体とパラ体の2種類 2. オルト体とメタ体の2種類 3. オルト体、メタ体、パラ体の3種類 4. メタ体とパラ体の2種類

問7 エチレンからアセトアルデヒドを生成するワッカー法において、反応の化学量論的な全体反応式として正しいものを次から選べ。 (2012年 全国公立入試 類似)

1. $2C_2H_4 + O_2 \rightarrow 2CH_3CHO$ 2. $C_2H_4 + H_2O \rightarrow C_2H_5OH$ 3. $C_2H_4 + O_2 \rightarrow CH_3COOH$ 4. $C_2H_4 + 2O_2 \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O$

問8 次の有機化合物のうち、二重結合をもち、幾何異性体 (シス・トランス異性体) が存在するものはどれか。 (2012年 全国公立入試 類似)

1. 2-ブテン 2. 1-ブテン 3. 2-メチル-2-ブテン 4. エテン

問9 フェノール、アニリン、ニトロベンゼン、トルエンの混合物から、各成分を分離抽出する操作に関する記述として最も適切なものはどれか。 (2009年 全国公立入試 類似)

1. 水酸化ナトリウム水溶液を加えると、フェノールが水層に抽出される。 2. 希塩酸を加えると、ニトロベンゼンが水層に抽出される。 3. 炭酸水素ナトリウム水溶液を加えると、アニリンが水層に抽出される。 4. 水酸化ナトリウム水溶液を加えると、トルエンが水層に抽出される。

問10 芳香族化合物のニトロ化反応において、濃硫酸が果たす役割として最も適切な説明はどれか。 (2005年 全国公立入試 類似)

1. ニトロニウムイオン (NO_2^+) の生成を促進する触媒として働く 2. 反応系内の水分を除去してニトロ基の反応性を低下させる 3. ベンゼン環の炭素原子を還元して反応しやすくする 4. 反応温度を急激に下げて副反応を抑制する冷却剤として働く

答え合わせ・解説 No.5

問1	答え 2 2-ブタノール	二級アルコールは、ヒドロキシ基が結合している炭素原子に、二つの炭化水素基と一つの水素原子が結合している構造を持つ。酸化されるとケトンを生じるのが特徴である。C ₄ H ₁₀ Oのアルコール異性体のうち、2-ブタノールはヒドロキシ基が中央の炭素に結合しており、酸化によってメチルエチルケトン（2-ブタノン）を生成する。他の選択肢のうち、1-ブタノールは一級アルコールであり、2-メチル-2-プロパノールは三級アルコールである。
問2	答え 1 酢酸エチル	ヨードホルム反応を示すアルコールBは、構造中にCH ₃ CH(OH)-基を持つエタノールであると推測される。また、炭酸水素ナトリウムと反応するカルボン酸Cは、酢酸であると考えられる。これらから、Aは酢酸とエタノールから生成されるエステルである酢酸エチル（CH ₃ COOCH ₂ CH ₃ ）であると導かれる。ギ酸プロピルや酢酸メチル、プロピオン酸メチルでは、加水分解生成物の組み合わせが条件と一致しない。
問3	答え 1 アニリンは塩基性を示すため、希塩酸に溶けて塩を生成する。	アニリンはアミノ基を持つ弱塩基であり、酸と反応して塩を生成し水に溶ける。フタル酸の加熱による無水物生成はオルト位のカルボキシ基同士で起こるが、選択肢の記述はアニリンの性質として最も一般的である。アセチルサリチル酸はエステル化によりフェノール性ヒドロキシ基が保護されているため塩化鉄(III)と呈色反応を示さない。ジクロロベンゼンはオルト、メタ、パラの三種の異性体が存在する。
問4	答え 3 サリチル酸のヒドロキシ基は、グリコシド結合を形成する部位として機能する。	サリチル酸自体はフェノール性ヒドロキシ基を持つが、糖と結合してグリコシド結合を形成するのはサリチルアルコールなどの配糖体（サリシンなど）である。サリチル酸はカルボキシ基とヒドロキシ基を持つが、アルデヒド基を持たないため銀鏡反応は示さない。また、サリチル酸メチルはエステル化により生成し、塩化鉄(III)による呈色反応はフェノール性ヒドロキシ基の存在を示すものである。
問5	答え 1 塩化パラジウムと塩化銅	ワッカー酸化において、塩化パラジウム(II)はエチレンを酸化してアセトアルデヒドを生成する際に還元されてパラジウム(0)となる。このパラジウム(0)を再び酸化して触媒サイクルを回すために、塩化銅(II)が酸化剤として機能する。この触媒系は工業的なアセトアルデヒド合成の根幹をなすものである。
問6	答え 1 オルト体とパラ体の2種類	フェノール基(-OH)はオルト・パラ配向性を持つ置換基である。そのため、ニトロ化反応においてニトロ基(-NO ₂)はオルト位またはパラ位に導入されやすく、メタ位への導入はほとんど起こらない。したがって、モノニトロフェノールとしては2-ニトロフェノール（オルト体）と4-ニトロフェノール（パラ体）の2種類が主な生成物となる。
問7	答え 1 2C₂H₄ + O₂ → 2CH₃CHO	ワッカー法は、エチレンを酸素によって直接酸化し、アセトアルデヒドを生成する反応である。化学反応式は 2C ₂ H ₄ + O ₂ → 2CH ₃ CHO となる。エタノール生成は水との付加反応であり、酢酸生成はアセトアルデヒドをさらに酸化した場合の生成物であるため、この反応経路とは異なる。
問8	答え 1 2-ブテン	幾何異性体が存在するためには、二重結合の両端の各炭素原子に、それぞれ異なる2つの基が結合している必要がある。2-ブテン（CH ₃ -CH=CH-CH ₃ ）は、二重結合の両端の炭素にそれぞれ水素原子とメチル基が結合しているため、シス体とトランス体の幾何異性体が存在する。他の選択肢は、二重結合の一方の炭素に同一の基が2つ結合しているため、幾何異性体は存在しない。
問9	答え 1 水酸化ナトリウム水溶液を加えると、フェノールが水層に抽出される。	フェノールは弱酸性を示すため、強塩基である水酸化ナトリウム水溶液と反応して水溶性のナトリウムフェノキシドとなり、水層へ移動する。一方、アニリンは塩基性を示すため希塩酸と反応して塩となり水層へ移動するが、ニトロベンゼンやトルエンは酸や塩基と反応せず有機層にとどまる。炭酸水素ナトリウムは弱酸であるフェノールを遊離させることはできないため、抽出には適さない。
問10	答え 1 ニトロニウムイオン（NO₂⁺）の生成を促進する触媒として働く	ニトロ化反応において、濃硫酸は濃硝酸から親電子試薬であるニトロニウムイオン（NO ₂ ⁺ ）を生成させるための触媒として作用する。このニトロニウムイオンがベンゼン環を攻撃することで置換反応が開始される。濃硫酸は脱水作用を持つだけでなく、酸触媒として反応の進行に不可欠な役割を担っている。