

# 強者の戦略

こんにちは。研伸館の高3夏期講座といえば「有機化学分野」です。今回は、有機合成化学において非常に重要な反応をテーマにした有機化合物の合成実験に関する問題を紹介します。

現役生はもちろんですが、大学で有機合成を専門にしている人もぜひチャレンジしてみてください。特に、薬学部生。製剤学にも通じる基礎有機化学で非常に有名な反応です。大学入試問題ですから、非常に易しく感じるかもしれませんが、背景理論を思い出しながらこの問題を解いていくと、良い勉強になると思います。ポイントは「求核試薬」と「カルボニル基の立ち上がり」です。十分に思考して解答してくださいね。

では、解説編でまたお会いしましょう。

## 【問題】

必要ならば、原子量として以下の値を用いよ：H：1.00，C：12.0，O：16.0，Si：28，Cl：35.5，Ag：108。なお、水素、炭素、酸素は単一の同位体からなるとし、塩素は同位体<sup>35</sup>Cl(存在比率：76%)と<sup>37</sup>Cl(存在比率：24%)からなるとする。構造式は問題文中に現れる構造式にならって記せ。

次の文を読み、下記の問い(問1～問5)に答えよ。数値を解答する場合の有効数字のけた数は、特に指示がなければ、問題文にある条件をよく読んで適切なけた数で解答すること。

ベンズアルデヒド(構造式1)は、アーモンドの香りのする常温で液体の物質である。空気中では酸化されやすく、湿気のある空気中で保存すると安息香酸を生成し、純度が低下しやすい。この酸化反応をイオン反応式で表すと式(1)のように表すことができる。

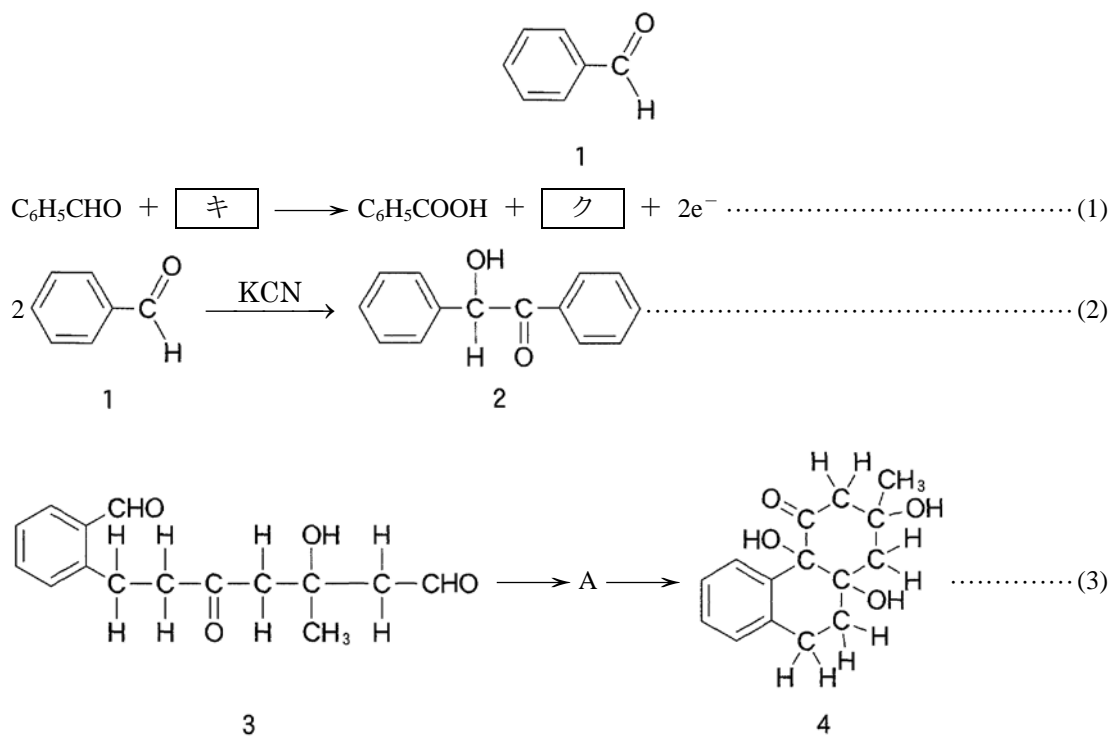
1832年、ドイツの化学者ウェーラーとリービッヒは、二分子のベンズアルデヒドからシアン化カリウムKCN触媒の作用で、アルデヒド炭素が結合したベンゾイン(構造式2)が生成することを発見した(式(2))。この反応は、ビタミンB<sub>1</sub>(チアミン)の生化学的作用に関係があり、有機化学的にも重要な反応である。塩基性条件で触媒としてチアミンを用いると、その他のアルデヒドでも同様な反応が起こる。二分子のアルデヒドからこの反応で生成する化合物を一般にアシロインと呼び、この反応はベンゾイン縮合と呼ばれる。

一般に、ベンゾイン縮合には選択性がないので、異なる二種類のアシロイン化合物が生成する可能性がある。例えば、との1段階のベンゾイン縮合では、光学異性体を含めて炭素原子数2～4個の種類のアシロイン化合物が生成する可能性がある。しかし、生体内で起こる酵素存在下の反応では、選択的に単一の生成物が得られる可能性がある。現在の植物が行う光合成反応はベンゾイン縮合ではないが、生命誕生以前の地球ではの無生物的なベンゾイン縮合が糖物質の生産蓄積に関与していたのではないかと考えられている。例えば、フルクトースのようなケトースではその過程は単純ではないが、リボースやグルコースのようなはの選択的で連続的なベンゾイン縮合で生成すること

# 強者の戦略

が期待される。また、ケトンもアルデヒドとベンゾイン縮合を起こすことができるが、生成物においてヒドロキシ基が結合している炭素原子がケトンのカルボニル基由来の炭素原子となる。最近、①チアミンと類似した化合物を触媒に用いて、化合物 3 の 2 段階のベンゾイン縮合(式(3))により、選択的に 4 のような生成物が得られることが報告された。

化学者ウェーラーの別の業績として、シアン酸カリウムとアンモニアという無機物から尿素という有機物を初めて人工的に合成したことが知られているが、二価の無機酸である **オ** がアンモニアと単純に脱水縮合した形の **カ** である尿素は有機物の定義に入らないのではないかという意見もある。また、化学者リービッヒは、ガラス製実験器具であるリービッヒ冷却器にその名を残している。リービッヒ冷却器は蒸留操作に用いられる(図 1)。



# 強者の戦略

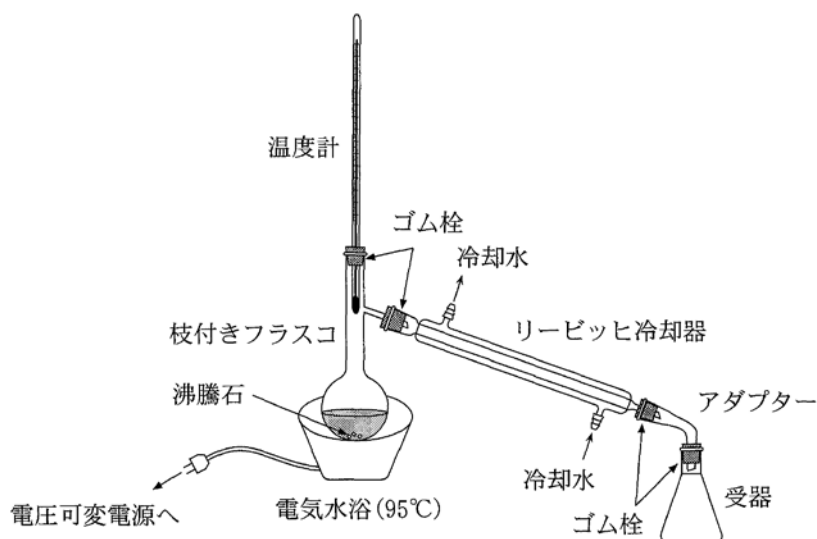


図1 エタノールの蒸留装置

問1 空欄  ~  に入る適切な物質名や分類名称あるいは数字を答えよ。

問2 式(1)の空欄  ・  に入る適切な化学式を答えよ。

問3 古くなって白色固体が析出したベンズアルデヒド 0.400g を 30.000g の清浄なガラス製フラスコに測りとり、エタノールに溶解した後、十分な量のアンモニア性硝酸銀水溶液を加えて加熱した。反応後の無色の溶液を捨て、フラスコ内をエタノールおよび純水で洗浄した後、乾燥したところ、フラスコの質量は 30.648g であった。以下の問い[1][2]に答えよ。ただし、試料のベンズアルデヒドの純度は、購入時 100%であったものとする。

[1] 乾燥したフラスコの内壁はどのように変化しているか。15文字以内で説明せよ。

[2] この実験で用いたベンズアルデヒドの純度を質量%で答えよ。

問4 下線部①の反応における第1段階のベンゾイン縮合生成物 A の構造式を記せ。ただし、立体異性体を区別して考える必要はない。

問5 図1のような実験装置を用いるエタノール(沸点 78°C)の蒸留は、図1の実験装置に大きな誤りがあるので、そのまま用いるのは非常に危険である。図1の実験装置の誤りを 40文字以内で答えよ。