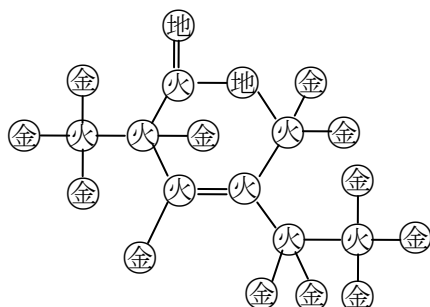


強者の戦略

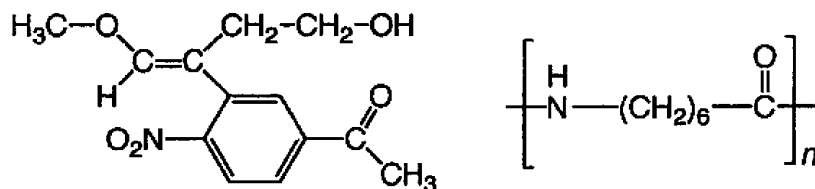
では、パズルの解答です。次のように手をつないでいました。このパズルについての解説は、後に示す原題の解説をもって代えさせていただきます。



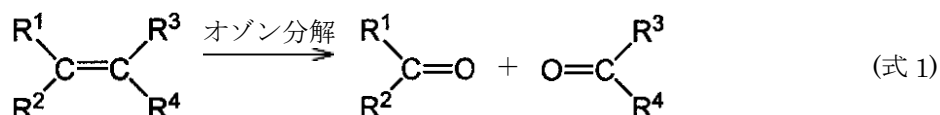
なお、参考にした構造決定問題は 2012 年の徳島大学後期の問題で、使わせてもらったのはその一部です。もとは以下のような問題でした。

〔実験 1〕～〔実験 12〕の結果から推定される化合物 A～L の構造式を記せ。なお、光学異性体が存在する場合、立体的な構造を示す必要はない。有機化合物の構造式は図 1 に示す例にならって表すこと。

図 1 構造式の例



分子内にアルケン部をもつ構造未知の化合物 A(C₁₀H₁₂O), B(C₆H₁₀), C(C₈H₁₂O₂)について次の実験を行った。なお、アルケンの二重結合はオゾン分解によって切断され、アルデヒドまたはケトンが得られる(式 1)。



R¹～R⁴は炭化水素基もしくは水素原子

強者の戦略

(中 略)

化合物 C に関する実験

- [実験 8] 化合物 C に水酸化ナトリウム水溶液を加えて加熱した後、希塩酸を加えて酸性にしたところ、化合物 I($C_8H_{14}O_3$)が生じた。
- [実験 9] 化合物 I をオゾン分解したところ、化合物 J($C_4H_6O_3$)と化合物 K($C_4H_8O_2$)が得られた。
- [実験 10] 化合物 J を酸化すると、二価カルボン酸 L($C_4H_6O_4$)が得られた。
- [実験 11] 化合物 K はフェーリング反応やヨードホルム反応を起こさなかった。
- [実験 12] 化合物 C, I, J は光学異性体を持っていたが、化合物 K, L は光学異性体を持たなかった。

こういう問題は、まず不飽和度を考えましょう。化合物 C は不飽和度が 3 ですので、環状構造や二重結合があわせて 3 個あることが分かります。また、化合物 C は実験 8 より加水分解されていることが分かり、また酸素を 2 個しかもたないため、化合物 C はエステル結合をもつことが分かります。このエステル結合の中に C=O 二重結合があります。また本文の記述より、化合物 C は C=C 二重結合をもちます。残る不飽和度 1 ですが、実験 8 で加水分解しても 1 種類の物質しか生じなかったことから、環状構造を形成していたことが分かります。

この環のうちの 2 か所(エステル結合部分と C=C 二重結合部分)の切断により、化合物 J と化合物 K が出来たことがわかります。これらの物質が含む酸素数から、化合物 J はエステル結合の加水分解によるカルボキシ基と、オゾン分解によるカルボニル基をもち、化合物 K はエステル結合の加水分解によるヒドロキシ基とオゾン分解によるカルボニル基をもつことが分かります。

このように構造決定問題を解く際は、まずはどのような構造が各物質の中に含まれているかを考えるのが、解答速度アップにつながります。大づかみに特徴を捉えるわけです。その後、細部まで詰めていきます。

化合物 J には光学異性体が存在することから、不斉炭素原子をもつことが分かります。既に化合物 J はカルボキシ基とカルボニル基をもつことがわかっており、3 個の炭素の所在が分かっています。残る炭素は 1 個ですが、これは不斉炭素原子にメチル基として結合しているはずですが、(でない和不斉炭素原子とはなりません。)したがって、化合物 J は、不斉炭素原子に、カルボキシ基、アルデヒド基、メチル基、水素が結合した物質であると分かります。

化合物 K は、フェーリング反応しませんでしたので、アルデヒド基をもちません。したがって、カルボニル基に水素は結合していません。また、ヨードホルム反応もしませんでしたので、メチルケトンでもありません。したがって、カルボニル基にメチル基も結合していません。つまり、カルボニル基の両側には炭素が少なくとも 1 つ結合し、その先に何か繋がった構造をしています。化合物 K がもつ残りの炭素は 3 個です

