

# 高3 化学総合 S～夏期講習会第1回～<解答>◆有機化合物①◆

## <予習用問題>

【1】

<解答>

(1)  $C_2H_2$  : アセチレン (エチン)       $C_3H_4$  : プロピン

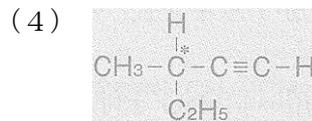
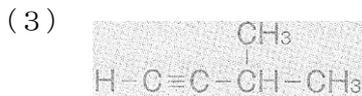
(2) (a) A の構造式 :  $CH_3-C\equiv C-CH_3$

B の構造式 :  $H-C\equiv C-CH_2-CH_3$

(b) E :  $CH_3-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-CH_2-CH_3$       F :  $H-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-CH_2-CH_2-CH_3$

E の反応 : イ      F の反応 : ア, オ

(c) ク, シ, ス,

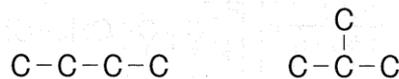


<解説>

(1) 炭素間三重結合を1つもつ鎖状の炭化水素をアルキン  $C_nH_{2n-2}$  という。アルキンの名称は、アルカン (alkane) の語尾「アン (—ane)」を「イン (—yne)」にする。

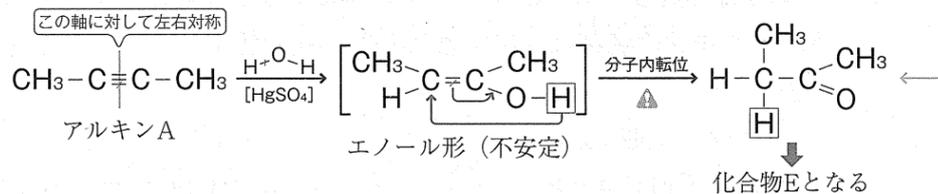
(2) (a)  $C_4H_6$  の不飽和度は、 $\frac{1}{2} \{4 \times 2 + 2 - 6\} = 2$  となり、A と B はアルキンなので

$C\equiv C$  の三重結合を1つもつ。C 骨格は  $C_4$  なので、

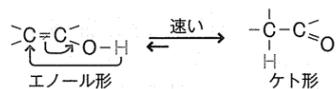


のいずれかとなる。実験1からアルキンAに水素を反応させて生成するアルケンCには幾何異性体が存在するので、三重結合が末端ではないことが分かる。

(b) 実験2より、アルキンAに触媒 (水銀塩) を用いて  $H_2O$  を付加させると化合物Eが得られる。

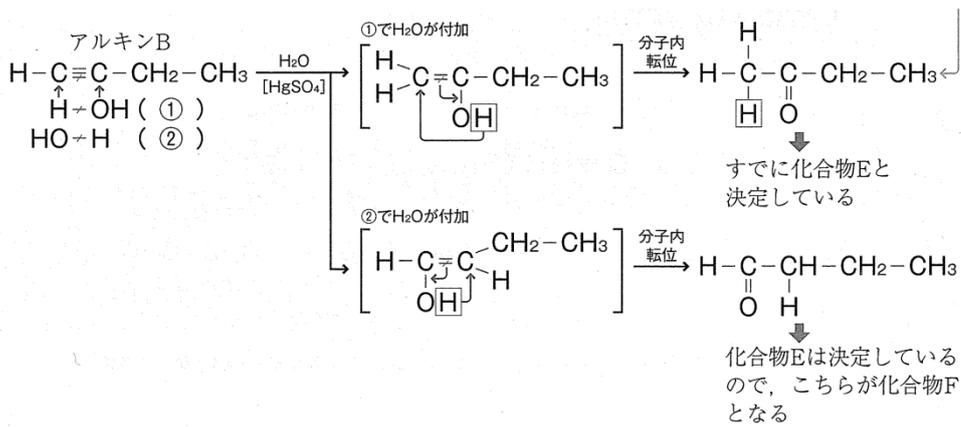


⚠ エノール形は不安定で、すぐにケト形に転位してしまう。

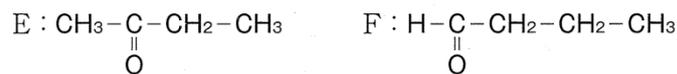


同じ構造式をもつ。  
 $CH_3-CH_2-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-CH_3$

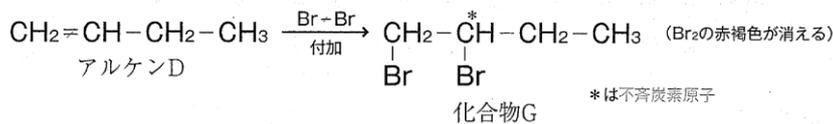
同様にアルキンBに  $H_2O$  を付加させると化合物EおよびFが生成するとあるので、次のようになる。



よって、E, Fの構造式は、

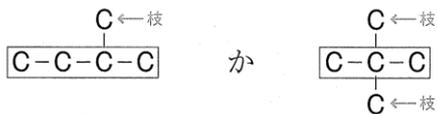


(c) 実験3より、実験1で得られたアルケンDに、Br<sub>2</sub>を付加させると化合物Gが得られる。

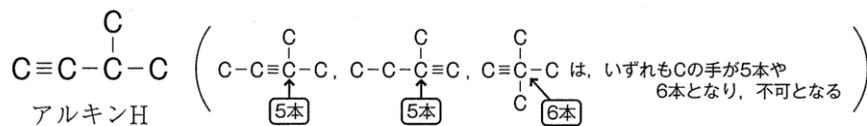


化合物Gは、不斉炭素原子が存在し(→(ク))、炭素骨格が直鎖状で(→(シ))、エチル基C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-がある(→(ス))。

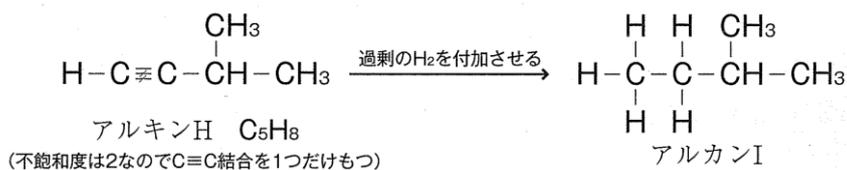
(3) C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>のアルキンHに過剰のH<sub>2</sub>を付加させて生成するアルカンIの炭素鎖に枝分かれが存在するため、Iの炭素骨格は、



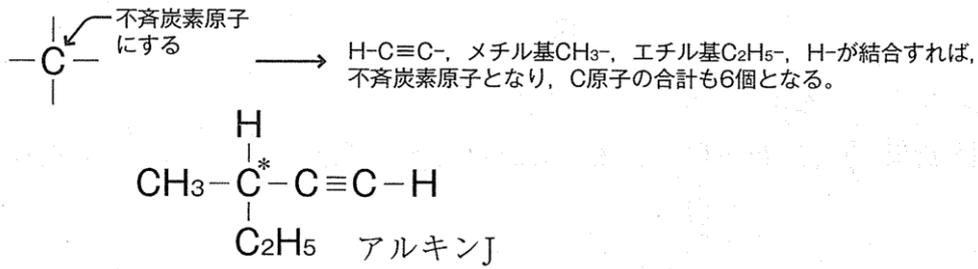
のいずれかと考え、H<sub>2</sub>を付加させても炭素骨格には変化はないので、アルキンHのもつ炭素骨格も上の2つのいずれかになる。また、アルキンは三重結合を1つ持つことから、アルキンHが決定できる。



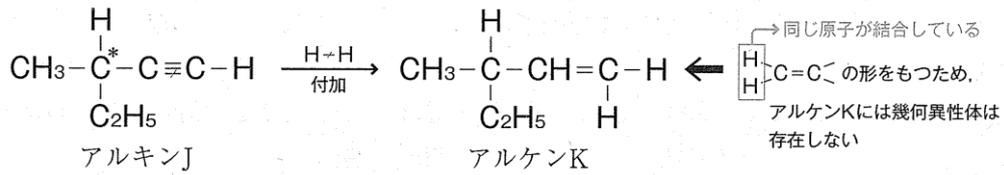
よって、



(4) C<sub>6</sub>H<sub>10</sub> のアルキン J は光学異性体が存在するので不斉炭素原子をもつ。



また、アルキン J に H<sub>2</sub> を付加させて得られるアルケン K には幾何異性体が存在しない。



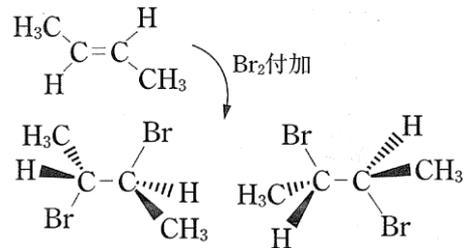
【2】

<解答> ウ

<解説>

右図参照。

二つの生成物は同じで、(ウ) と一致する。



【3】

<解答>

問1 ア 4      イ 空間的      ウ 1      エ できない      オ 生理作用  
カ 必須アミノ酸

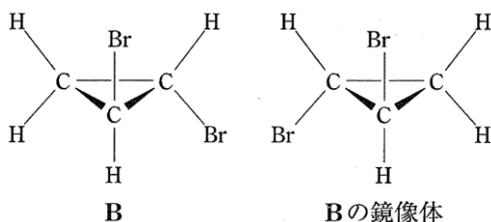
問2 B      問3 A

問4 H<sub>ア</sub>:なし      H<sub>イ</sub>:2      H<sub>ウ</sub>:2      問5 H<sub>ア</sub>, H<sub>カ</sub>, H<sub>キ</sub>

<解説>

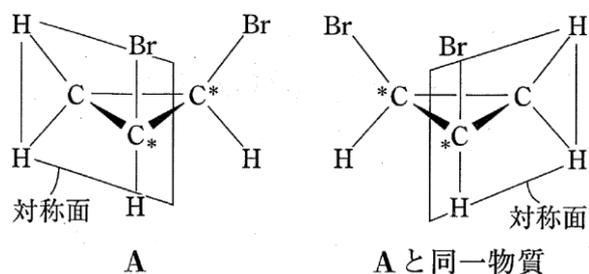
問1 不斉炭素原子は、互いに異なる4種類の原子または原子団が結合している炭素原子である。不斉炭素原子をもつ化合物には光学異性体が存在する。アミノ酸のカルボキシ基の結合した炭素原子を $\alpha$ 炭素原子といい、この炭素原子にアミノ基が結合したものを $\alpha$ -アミノ酸という。天然のタンパク質は20種類の $\alpha$ -アミノ酸からなる。このうちグリシン以外のアミノ酸の $\alpha$ 炭素原子は不斉炭素原子であるので、光学異性体が存在する。

問2 不斉炭素原子C\*をもつ化合物A, Bの鏡像体を描いてみて、互いに重なり合うかどうかを調べる。化合物Bの鏡像体は重なり合わないので、光学異性体が存在する。

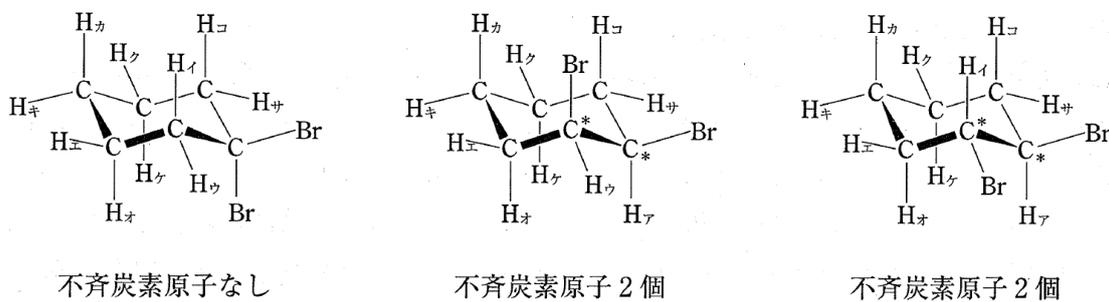


化合物Bは分子内に対称面をもたないので、光学異性体が存在すると考えてもよい。

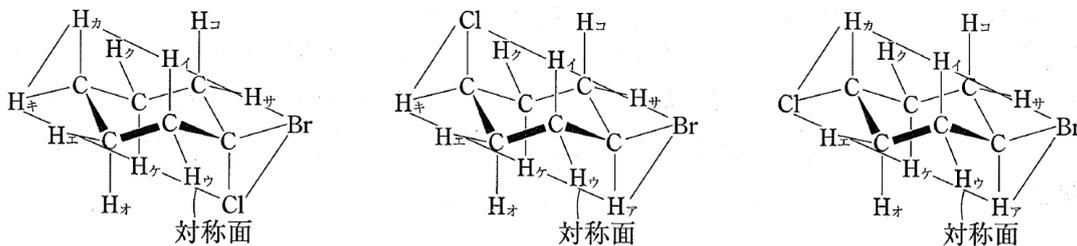
問3 化合物Aは2個の不斉炭素原子C\*をもつが、その鏡像体は180°回転させると同一とわかる。分子内に対称面をもつため分子内で旋光性が打ち消されて、光学不活性になる。化合物Aは、化合物Bとは立体異性体の関係にあり、化合物Cとは構造異性体の関係にある。



問4 次図のC\*は、不斉炭素原子を表す。



問5 次の構造をとると分子内に対称面があるので、不斉炭素原子をもたない。



【4】ア. 炭酸水素ナトリウム水溶液を加えると、安息香酸と反応して二酸化炭素ガスが発生するので、分液漏斗内の圧力が高くなりすぎないように頻りに活栓を開け、ガス抜きを行うこと。

イ. フラスコ2にとった水溶液に、希塩酸を加えるとフェノールが析出するので、これを分液漏斗に入れエーテルを加えて振り混ぜ、静置した後エーテル層を別のフラスコにとり、エーテルを蒸発させる。

ウ. 逆にすると、生成した H<sub>2</sub>O と CO<sub>2</sub> の両方が吸収され、質量を別々に測定できないから。

エ. U字管 A は H<sub>2</sub>O を、B は CO<sub>2</sub> を吸収するから、化合物 X 21.3mg 中の炭素と水素の質量は

$$C : 24.6\text{mg} \times \frac{12.0}{44.0} \approx 6.71\text{mg}$$

$$H : 2.5\text{mg} \times \frac{2.0}{18.0} \approx 0.278\text{mg}$$

これらの原子数の比は

$$C : H = \frac{6.71\text{mg}}{12.0} : \frac{0.278\text{mg}}{1.0} = 0.559 : 0.278 \approx 2 : 1$$

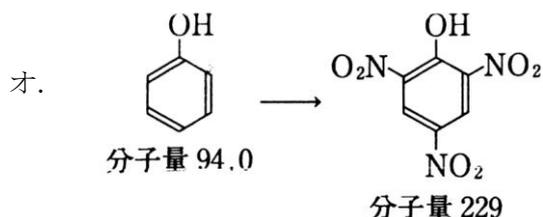
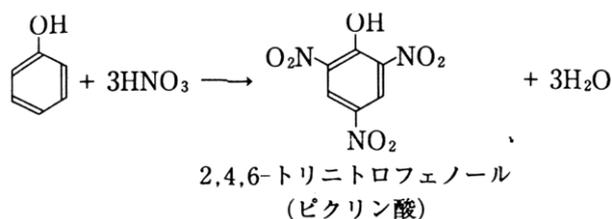
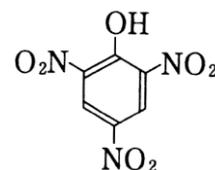
フェノールを出発物質とし、ニトロ化を行っても新たに炭素原子が加わることはないので、化合物 X を構成する炭素原子は 6、水素原子は 3 である。よって、X の分子式は C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub> とわかる。

また、分子量は化合物 X 21.3mg が炭素原子の  $\frac{0.59}{6}$  mmol に当たるので

$$\frac{21.3\text{mg}}{\frac{0.59}{6}\text{mmol}} = 228.6 \approx 229\text{g/mol}$$

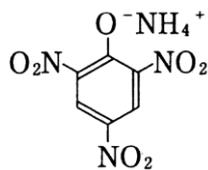
これは、水素原子の数 3 から推定されるフェノールのニトロ基による 3 置換体 (ピクリン酸) の分子量に一致する。

X の構造式：右図。



$$\frac{18.2\text{g}}{229\text{g/mol}} \div \frac{9.5\text{g}}{94.0\text{g/mol}} \times 100\% = 78.63\% \approx 78.6\% \quad \dots\dots (\text{答})$$

カ. 右のようなピクリン酸の塩が生成する。



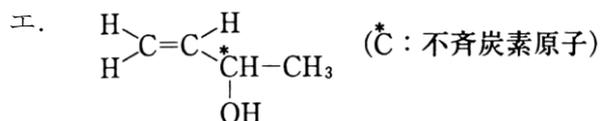
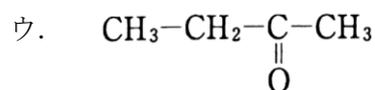
ピクリン酸のヒドロキシ基は、電子求引性の3つの $-\text{NO}_2$ により、フェノールよりもかなり強い酸性基であるのでアンモニアと塩をつくる。

### <演習問題>

#### 【1】

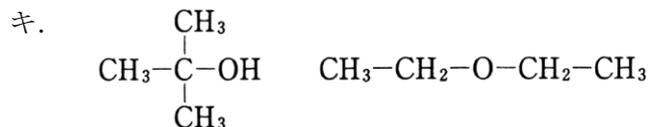
ア. アルコールのヒドロキシ基間に生じる水素結合

イ. 4種類, (い)



オ.  $T_C > T_A > T_B$

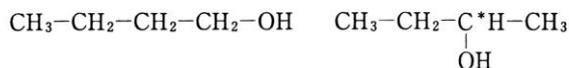
カ. 13種類



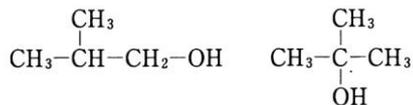
#### <解説>

分子式  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$  の異性体には5種(光学異性体を含む)のアルコール  $\text{A}_1 \sim \text{A}_5$  と3種のエーテル  $\text{A}_6 \sim \text{A}_8$  がある。構造は以下のとおりである(C\*は不斉炭素原子)。

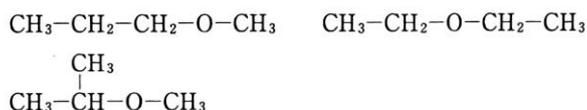
(アルコール: 5種)



(光学異性体が存在する)



(エーテル: 3種)



沸点は水素結合を形成するアルコールの方がエーテルよりも高い。アルコールの中では枝分かれの少ない炭素鎖をもつものほど沸点が高く、沸点の等しい  $\text{A}_3$  と  $\text{A}_4$  が互いに光学異性体である2-ブタノールと考えられる。実験1の操作で沸点の変化がなく  $\text{B}_1 \sim \text{B}_8$  の中で最も沸点の高いものは、酸化されないアルコール  $\text{A}_5$ (すなわち  $\text{B}_5$ )の

