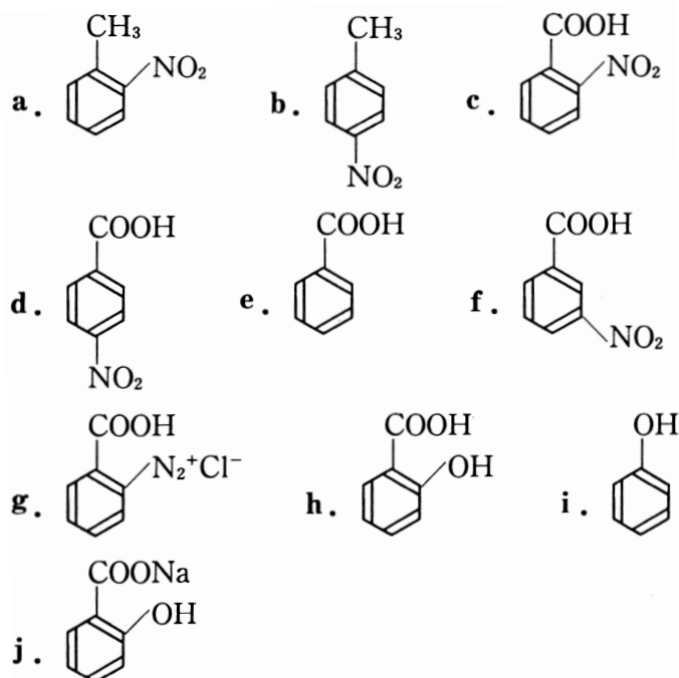


高3 化学総合S～夏期講習会第6回～<解答>◆まとめ演習◆

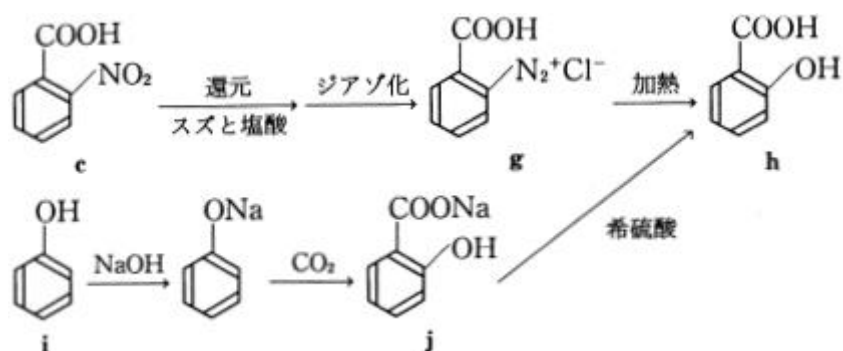
<予習問題>

【1】問1 下記のとおり。



トルエンはオルト・パラ配向性のメチル基をもつので、a・bは*o*-ニトロトルエンか*p*-ニトロトルエンである。過マンガン酸カリウムで酸化すると、c・dは*o*-ニトロ安息香酸か*p*-ニトロ安息香酸になる。hはサリチル酸であるので、cは*o*-ニトロ安息香酸とわかる。よって、dは*p*-ニトロ安息香酸。aは*o*-ニトロトルエン。bは*p*-ニトロトルエン。

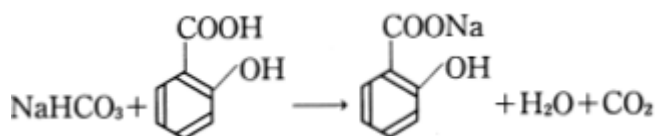
一方、eの安息香酸は、メタ配向性のカルボキシル基をもつので、fは*m*-ニトロ安息香酸である。



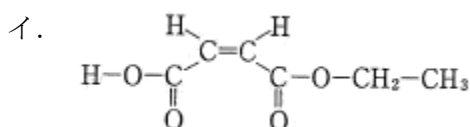
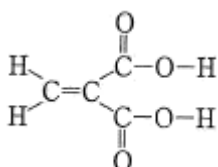
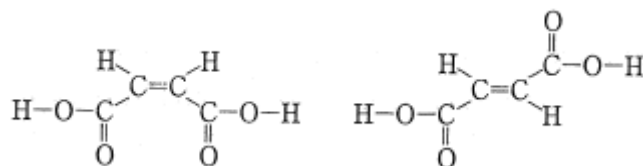
問2 炭酸水素ナトリウム水溶液をエーテル溶液に加えて振り混ぜる。

問3 酸の強さは、サリチル酸>炭酸>フェノールであるので、

炭酸ナトリウム水溶液を加えると、サリチル酸は塩をつくり水層に移るが、フェノールは変化なくエーテル層に残る。

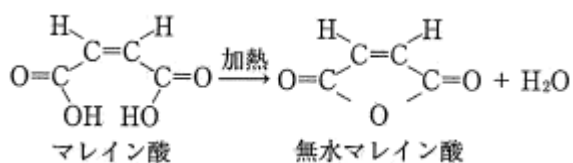


【2】(1)ア.



(a)より、Aはジカルボン酸BとアルコールCのエステルと予想されるが、カルボキシル基が2つともエステル化されたものかどうかは不明である。(b)は、ヨードホルム反応を示し、酸化によりアセトアルデヒドが生成することから中性物質がエタノールであったことを示している。したがって、エステル部分の $-\text{COOC}_2\text{H}_5$ を分子式から抜き出せば $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2$ が残り、この原子数ではさらにエチルエステルの構造が考えられないので、カルボキシル基1個がエステル化されないままに化合物A中に存在することになる。よって、示性式は $\text{C}_2\text{H}_2(\text{COOH})\text{COOC}_2\text{H}_5$ となる。

これは、エチレン型の構造式をとり、幾何異性体が考えられるので、アの構造式は3種となる。(c)は、ジカルボン酸Bがシス型であり、次のように酸無水物ができることを示している。



したがって、Aはシス型のマレイン酸のモノエチルエステルである。

(2)ア・イ. 脂肪酸は1価のカルボン酸である。等しい物質量のNaOHと中和するから、Yのモル質量を $M_Y(\text{g/mol})$ とおくと、(b)の結果より

$$\frac{1.45\text{g}}{M_Y} = 1.0\text{mol/L} \times 5.1 \times 10^{-3}\text{L} \quad \therefore M_Y = 284\text{g/mol}$$

したがって、Yの分子量は284である。Yの示性式は $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$ で表されるから

$$14.0n + 46.0 = 284 \quad \therefore n = 17$$

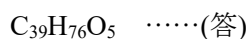
Yのナトリウム塩は $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COONa}$ であり、その式量は306.0である。ゆえに、

Yのナトリウム塩とグリセリンの物質質量比は

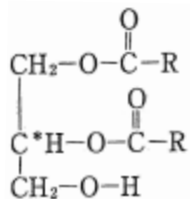
$$\frac{6.08\text{g}}{306.0\text{g/mol}} : \frac{0.94\text{g}}{92.0\text{g/mol}} = 0.0198\text{mol} : 0.0102\text{mol}$$

$$\doteq 2 : 1 \quad \dots\dots(\text{答})$$

よって、Xの示性式は $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})(\text{OCOC}_{17}\text{H}_{35})_2$ で表されるから Xの分子式は



ウ.



(a)だけの条件をもとに考えてみる。グリセリンのヒドロキシ基3個のうち、 x 個が飽和脂肪 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$ によってエステル化された物質を X と考えると



グリセリンは X と同物質量生じ、必要とする NaOH の質量は質量保存則により

$$6.08\text{g} + 0.94\text{g} - 6.24\text{g} = 0.78\text{g}$$

よって、次式が成り立つ。①

$$\frac{6.24\text{g}}{(14.0nx + 28.0x + 92.0)\text{g/mol}} = \frac{0.94}{92.0} \quad \dots\dots①$$

$$\frac{0.94\text{g}}{92.0\text{g/mol}} \times x = \frac{0.78\text{g}}{40.0\text{g/mol}} \quad \dots\dots②$$

②を解いて $x = 1.90$

x は整数でなければならないから $x \doteq 2$

これを①に代入して計算すると $n = 16.5$

n も整数であるから $n \doteq 17$

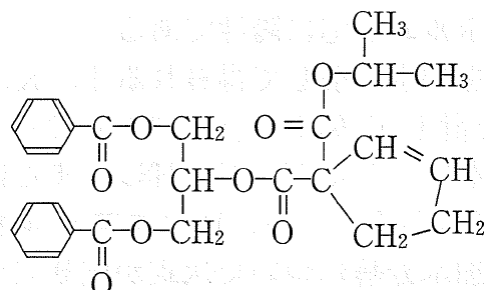
以上により、エステル X の示性式が得られ、これをもとにア～ウの解答が可能となる。しかし、文(a)中の Y の Na 塩 6.08g、グリセリン 0.94g は実験誤差を含むものであり、 $n \doteq 16.5$ から脂肪酸のアルキル基の炭素原子数を 17 と決めるには不確かである。

<演習問題>

【1】

<解答>

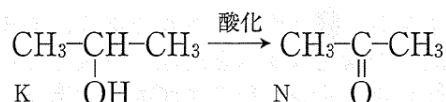
問1 J: 安息香酸 L: グリセリン 問2 ウ, オ 問3 24 g
問4



<解説>

問1 一価カルボン酸 J はトルエンを空気酸化しても得られるので安息香酸である。また L は油脂を構成するアルコールなので、グリセリンである。

問2 分子式 C_3H_8O の K を酸化して得られるカルボニル化合物 N は中性で、フェーリング液による反応に陰性であるから、K は第二級アルコール、N はケトンである。



(ア) K (C_3H_8O) の完全燃焼で生成する CO_2 と H_2O は 3 : 4 で、N (C_3H_6O) の完全燃焼で生成する CO_2 と H_2O は 1 : 1 である。(誤)

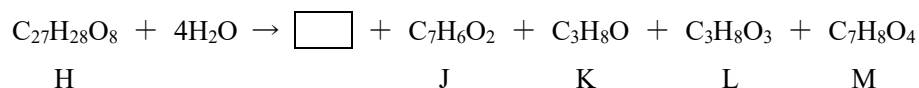
(イ) K はアルコールなので、ナトリウムと反応して水素を発生するが、炭酸水素ナトリウムとは反応しない。(誤)

(ウ) 構造異性体の関係にあるアルコールとエーテルでは、ヒドロキシ基をもつアルコールの方が沸点が高い。(正)

(エ) K は中性を示すが、アニリン塩酸塩は強酸と弱塩基からできた塩なので加水分解により酸性を示す。よって、これらの混合水溶液は酸性を示す。(誤)

(オ) K は $CH_3CH(OH)R$ 、N は CH_3COR の構造をもつので、ともにヨードホルム反応に陽性である。(正)

問3 H (炭素数 27) を加水分解して得られる J, K, L, M の炭素数を合計は 20 であり、H より 7 少ない。一方、H はエステル結合を 4 個もつので、加水分解について次式が成り立つ。

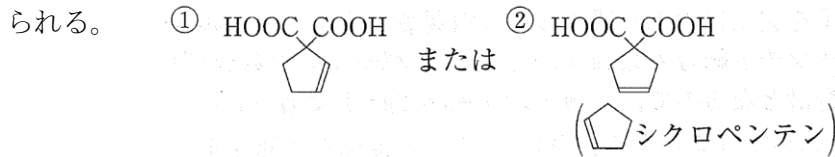


よって、 $\square = C_7H_6O_2$ となり、H は J を 2 個含むことがわかる。

H (分子量 480) 1 mol より J (分子量 122) 2 mol が生成するので、求める J の質量は、

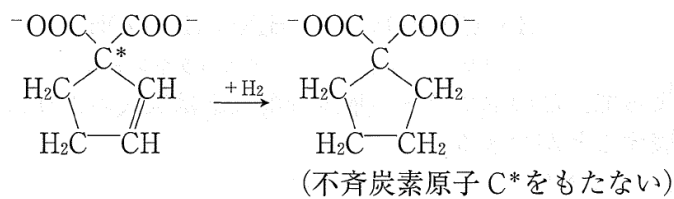
$$\frac{48.0}{480} \times 2 \times 122 \div 24 \text{ [g]}$$

問4 分子式 $C_7H_8O_4$ の M は、同一炭素に 2 個の $-COOH$ が結合し、これを 2 個とも $-H$ に置き換えるとシクロペンテンになるので、次の①または②の構造が考えられる。

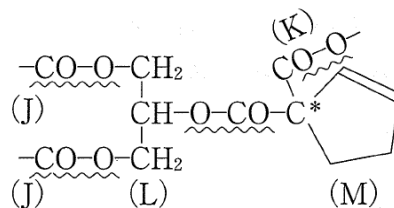


一方、不斉炭素原子 1 個をもつ H (分子式 $C_{27}H_{28}O_8$) には 1 分子の H_2 が付加して不斉炭素原子をもたない I (分子式 $C_{27}H_{30}O_8$) になる。このような変化では、H 内でエステル結合 J, K, L, M のうち、M にしか起こり得ない。これより、M は非対称形の①と決まる。

H 内でエステル結合した M



以上より、H 内の 4 個のエステル結合は次のように配置される。(M の部部以外には不斉炭素原子をもたないことに注意)



配点：

【1】問1 3点×10 問2 4点 問3 5点 合計 39点

【2】(1) 5点×4 (2) 5点×3 合計 35点

【1】問1 5点×2 問2 完答 5点 問3 5点 問4 6点 合計 26点