高 3 化学総合 S~夏期講習会第 4 回~ < 解答>◆有機化合物④◆

<予習用問題>

[1]

<解答>

- (1) オレイン酸,シス形 (2) (i) 884 (ii) 1.09 g (3) 3 個
- (4)7種類

<解説>

(1) 炭素数nの鎖状アルキル基には最大2n+1(個)の水素原子が結合できる。 このとき、C=C は存在しない。飽和アルキル基からC=C が1つ増えるごとにHの数は2 個ずつ減っていく。

すなわち、 $C_nH_{2n+1}COOH: C=C$ なし、 $C_nH_{2n-1}COOH: C=C$ 1 つ $C_nH_{2n-3}COOH: C=C$ 2 つまたは $C\equiv C$ 1 つ

(2)油脂のけん化(塩基による加水分解)は

$$CH_2-O-CO-R_1$$
 CH_2-OH R_1-COOK $CH-O-CO-R_2$ + 3KOH \longrightarrow $CH-OH$ + R_2-COOK $CH_2-O-CO-R_3$ CH_2-OH R_3-COOK MIH MI

(i) 油脂の平均分子量を M とおく。KOH (式量 56) の物質量について

$$\frac{1.00}{M} \times 3 = \frac{190 \times 10^{-3}}{56}$$
 $M = 884.2 = 884$

(ii) 生成するグリセリン (分子量 92) の質量は

$$\frac{1.00}{884.2} \times 92 = 0.104 \text{ [g]}$$

セッケンの質量をx[g]とおく。質量保存の法則より

1.00+0.190=0.104+x x = 1.09 [g]

(3) 求める C=C の数を n [個]とおく。分子中の C=C 1 個につき, I_2 が 1 個付加するので, I_2 (分子量 254) の物質量について

$$\frac{100}{884.2} \times n = \frac{85.8}{254}$$
 $n = 3$ [個]

- (4) 文中の脂肪酸を C=C に注目して①, ①, ②と表記する。
 - (3) より、1分子中に計3つのC=Cがある組み合わせは

(2) の分子量より、①の脂肪酸としてパルミチン酸は不適。

(他のもの、例えば A_1 は $92+282\times3-18\times3=884$ で適当。) また、 A_2 、 A_3 、 A_4 には不斉炭素原子があり、光学異性体として 2 種類ずつ存在する。 以上より、1+2+2+2=7 [種類]

【2】[I] ア.油脂 A1mol に付加する水素をz [mol] とすると

$$\frac{132.9 \text{mg}}{886 \text{g/mol}}$$
 : $\frac{6.72 \text{mL}}{22.4 \text{L/mol}}$ =1: z $\therefore z$ =2
したがって 二重結合のみならば 2個\ 三重結合ならば 1個

イ. 下線部①はけん化したのち, 反応液を酸性にするので, 化学反応式を加水分解 の式で表すと

$$CH_2OCOR^1$$
 CH_2OH R^1COOH $CHOCOR^2$ + $3H_2O$ \longrightarrow $CHOH$ + R^2COOH CH_2OCOR^3 CH_2OH R^3COOH 分子量 890 分子量 18.0 分子量 92.0

生成する脂肪酸の全量をx [mg] とすると、質量保存の法則より

$$x = 89.0 \text{mg} + \frac{89.0 \text{mg}}{890 \text{g/mol}} (3 \times 18.0 \text{g/mol} - 92.0 \text{g/mol})$$

= 85.2 mg ······(答)

油脂 A の 2 個の二重結合に水素が付加したので、油脂 C の分子量は $886+2\times2=890$ となっている。

ウ. 条件:高級脂肪酸は疎水性であるから、水と混じり合わない無極性溶媒で、 沸点が脂肪酸と大きく異なっていること。

該当する化合物:ジクロロメタン,ジエチルエーテル,トルエン ジエチルエーテルは,折れ線形なので少し極性をもつが疎水性の物質を抽出する 最も代表的な有機溶媒である。

エ. イの反応式で表した高級脂肪酸が単一であったことから、その分子量をMとすると $890+3\times18.0=92.0+3M$ $\therefore M=284$

このとき、高級脂肪酸 D は飽和脂肪酸となっているから、示性式を $C_nH_{2n+1}COOH$ として

$$12n+2n+1+45=284$$
 ∴ $n=17$
よって $C_{17}H_{35}COOH$
すなわち、分子式は $C_{18}H_{36}O_2$ ······(答)

- [Ⅱ] オ. ①臭素の四塩化炭素溶液を加えると、その赤褐色が消失する。
 - ②硫酸酸性の過マンガン酸カリウム水溶液を加えて振ると、その赤紫色が消失する。 臭素との反応は付加反応。硫酸酸性の過マンガン酸カリウム水溶液との反応は、 二重結合の開裂による脱色である。
 - カ. 化合物 H について、組成式を C_xH_yO_zとすると

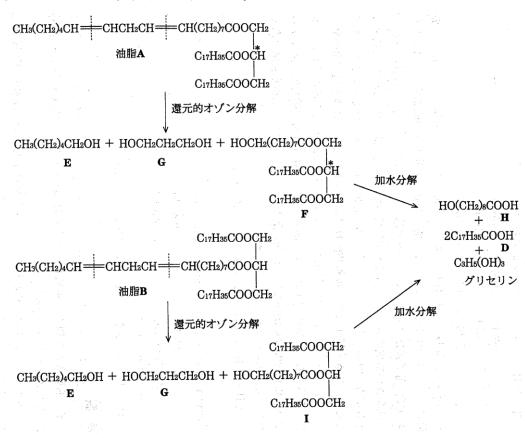
$$x: y: z = \frac{62.0\%}{12.0}: \frac{10.4\%}{1.0}: \frac{27.6\%}{16.0} = 5.16: 10.4: 1.72 = 3:6:1$$

したがって、組成式は C_3H_6O である。還元的オゾン分解による-OH と、加水分解による-COOH をもつヒドロキシ酸なので、1 分子内の酸素原子数は 3 となる。よって、分子式は $C_9H_{18}O_3$ ……(答)

キ.油脂 A の構成成分である高級不飽和脂肪酸は,還元的オゾン分解で 二価アルコール G が得られることから,1 分子内に炭素間二重結合を 2 個もつ。 また,水素付加した後加水分解すると高級脂肪酸 D が得られることから 高級不飽和脂肪酸の分子式は $C_{18}H_{32}O_2$ である。 E の炭素数は 6,H の炭素数は 9 であるので G の炭素数は 3 となる。 G は二価のアルコールであり,また,D は 直鎖の脂肪酸であるから,高級不飽和脂肪酸は G が中心で,両端に E と H がくる 直鎖の不飽和脂肪酸である。 したがって,構造は次のように決まる。

$$CH_3-(CH_2)_4-CH=CH-CH_2-CH=CH-(CH_2)_7-C-OH$$

反応をまとめると,以下のようになる。



〔注〕 $R-はC_{17}H_{35}-$, $R'-はC_{17}H_{31}-$ を表す。

まずBの分子式を決める。Bの33.2mgに含まれる構成元素の質量は

$$C: 70.5 mg \times \frac{12.0 g/mol}{44.0 g/mol} = 19.22 mg$$

$$H: 10.9 mg \times \frac{1.0g/mol}{18.0g/mol} = 1.21 mg$$

O: 33.2mg - (19.22 + 1.21)mg = 12.77mg

よって、C:H:O=
$$\frac{19.22}{12}$$
: $\frac{1.21}{1}$: $\frac{12.77}{16}$ =1.60:1.21:0.798=2:1.5:1=4:3:2

B の組成式は C₄H₃O₂ となる。ここで, B の分子量は 166 であるので,

B の分子式は C₈H₆O₄ となる。

題意より、C、D は第二級アルコールであり、また、A の分子式 $C_{15}H_{20}O_4$ に O が 4 原子含まれるから、A はジエステル、B はジカルボン酸であると推定 される。よって、A の加水分解は次式で示される。

$$C_{15}H_{20}O_4 + 2H_2O \longrightarrow C_8H_6O_4 + C_4H_pO + C_3H_qO$$
 (ただし, $p + q = 18$)
(A) (B)

第二級アルコールは 1 分子中の炭素原子の数が 3 以上の場合に存在するので、C と D の炭素原子の数の合計が 7 であれば、一方は C_4 、他方は C_3 と決まる。また、 C_4 であれば水素原子は最大 10、 C_3 であれば水素原子は最大 8 であるから、p+q=18 の条件より、C、D の分子式は $C_4H_{10}O$ 、 C_3H_8O のいずれかと決まる。沸点は分子量の大きいほうが高いこと、さらに、C を 170 で脱水するとアルケンの混合物が得られることから、C は $C_4H_{10}O$ 、D は C_3H_8O と決まる。 $C_4H_{10}O$ のアルコールとしての構造異性体は次の 4 種である。

- ① CH₃-CH₂-CH₂-CH₂-OH ② CH₃-CH₂-CH (OH) -CH₃
- ③ (CH₃)₂CH−CH₂−OH ④ (CH₃)₃C−OH

ここで,第二級アルコールは②だけであるから,C は②の 2 - ブタノールと決まる。 また,C₃H₈O のアルコールとしての構造異性体は 2 種存在する。

⑤ CH₃-CH₂-CH₂-OH ⑥ CH₃-CH (OH) - CH₃ このうち,第二級アルコールは⑥であるので, D は⑥の 2 - プロパノールと決まる。 (沸点は, 2 - プロパノールが 82.4℃, 2 - ブタノールが 99.5℃である。)

ジカルボン酸 B は分子式が $C_8H_6O_4$ で、示性式は $C_6H_4(COOH)_2$ となり、不飽和度が高いが臭素水を脱色しないので芳香族化合物と推定される。さらに、加熱によって脱水されて分子量 148 の酸無水物が得られることから、B はフタル酸と決まる。

以上より、Aとその加水分解生成物はそれぞれ次のように決定される。

$$\begin{array}{c}
O & CH_{3} \\
C-O-CH-CH_{3} \\
C-O-CH-CH_{2}-CH_{3} \\
O & CH_{3} \\
A
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
O \\
C-OH \\
C-OH \\
C-OH \\
C-OH
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
C \\
C-OH \\
C-OH \\
C-OH
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
C \\
C-CH-CH_{3} \\
C-CH-CH_{3} \\
C-CH-CH_{3}
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
CH-CH_{3} \\
CH-CH_{3}
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
CH-CH_{3} \\
CH-CH_{3}
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
CH-CH_{3} \\
CH-CH_{3}
\end{array}$$

2 - ブタノールを 170 $^{\circ}$ で脱水すると、主に 2 - ブテンの幾何異性体の混合物が 生成するが、多少の 1 - ブテンも生成するので、それらの混合物が得られる。

問 3 E. HIO₃ 酸化数:+5

(1), (2)式それぞれについて、各原子の個数が反応によって変化しないことに 基づいて E の分子式を決めればよい。 HIO_3 のョウ素原子の酸化数をxとすると $+1+x+(-2)\times 3=0$ $\therefore x=+5$

問4 6

炭素の直鎖状骨格とヒドロキシル基だけで $C_5H_{12}O_3$ の構造異性体を書くと、次の①~⑥の 6 種になる。そして、それぞれの酸化生成物を示す。

②
$$C-C-C-C-C \longrightarrow HCHO + CH_3C*H(OH)CH_2CHO$$

OHOH OH

(C*は不斉炭素原子)

反応生成物のうちで不斉炭素原子をもつ G は $CH_3C^*H(OH)CH_2CHO$ である。 したがって、F は②となる。また、 HIO_4 とまったく反応しないのは、-OH のつく 炭素原子が隣接していない⑤ということになる。

<演習問題>

【1】問1 Z

問 2 X. C₂H₂O₄ Y. C₃H₆O₃ Z. C₄H₁₀O₂

問 3 X. HOOC-COOH Y. CH₃-CH-COOH OH

Z. CH₃-CH-CH₂-CH₂-OH
OH

問 4 1.46×10²

B. CH₃-CH-CH₃ C. CH₃-(CH₂)₃-OH

(A) (1), (2)より, C, H, O だけから構成される X, Y はいずれも NaHCO₃ と 反応するので, -COOH(式量 45.0)を 1 個以上もつ。

 $-\text{COOH} + \text{NaHCO}_3 \rightarrow -\text{COONa} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$

(3)より、Zは-OHを2個もつ2価のアルコールである。

 $R(OH)_2 + 2Na \rightarrow R(ONa)_2 + H_2 \uparrow$

(4) 13 C は自然界で均一に分布しているから、1 分子中の炭素原子の個数は X < Y < Z である。

ここまでの情報でX, Y について考えてみる。分子量 90.0 から-COOH(45.0)を 差し引くと,他の部分の式量は 45.0 となり,-COOH と $-C_2H_5O$ の 2 種が 考えられる。

炭素原子の数は X < Y であるから、X が HOOC-COOH(シュウ酸)であれば、Y は次の 3 つのいずれかとなる。

 $3CH_3-C*H(OH)-COOH$

ここで、Xには不斉炭素原子 C*がないので、(5)より Y は Z とともに必ず C*をもつことになるので、C*を含む③(乳酸)となる。

Z は-OH を 2 個もつので他の部分の式量は 56.0 である。式量 56.0 を構成するものとして C_4H_8 , C_3H_4O が考えられるが,炭素原子数が Y < Z であることから C_4H_8 ということになり,考えられる構造として次の $(a) \sim (f)$ の 6 種がある

(-OH 以外の H は省略)。

$$(a)C-C-C^*-C \qquad (b)C-C^*-C-C \qquad (c)C-C-C-C \\ OH OH \qquad OH OH OH OH OH OH \\ (d)C-C^*-C^*-C \qquad (e)HO-C-C-C-OH \qquad (f)C-C-C-OH \\ OH OH \qquad C \qquad C$$

- (6)より、(a)にはエチル基があるので不適(c)・(e)・(f)は不斉炭素原子が含まれないので不適、(d)は不斉炭素原子を 2 個含むので不適。以上より、Z は(b)の 1、3 ブタンジオールということになる。
- (B) ベンゼンからクメン法で得られる 2 つの最終生成物はフェノールとアセトンであるが、 $KMnO_44$ による酸化で生成するものなので E はアセトンと考えられる。したがって、B は 2 プロパノールということになる。

C はおだやかな酸化によってアルデヒドを生成し、脱水反応によって1-ブテンを生成するので、第一級アルコールの1-ブタノールであろうと推定される。

D の 1 mol は、B、C の各 1 mol のアルコールと縮合(エステル化)して A(エステル)をつくる直鎖カルボン酸であり、またヨウ素と反応しないから、炭素間に二重結合の存在しない直鎖状のジカルボン酸であることがわかる。D のモル質量を $M_D(g/mol)$ とすると

$$\frac{0.200 \text{g}}{M_{\rm D}} \times 2 = 0.100 \text{mol/L} \times 27.4 \times 10^{-3} \text{L}$$

∴ $M_{\rm D} = 145.9 {\rm g/mol} = 1.46 \times 10^2 {\rm g/mol}$ よって HOOC $-({\rm CH_2})_n - {\rm COOH} = 14.0 n + 90.0 = 146$

 $\therefore n=4$

したがって、Dはアジピン酸であり、Aの構造が決まる。