

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

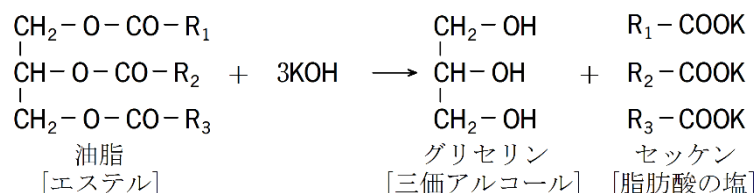
<解説>

- (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



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

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

- (ii) 生成するグリセリン (分子量 92) の質量は

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

セッケンの質量を x [g] とおく。質量保存の法則より

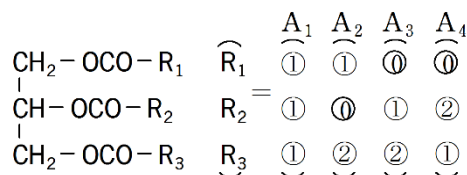
$$1.00 + 0.190 = 0.104 + x \quad x \div 1.09 \text{ [g]}$$

- (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) の物質質量について

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

- (4) 文中の脂肪酸を $C=C$ に注目して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 $92+282\times 3-18\times 3=884$ 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。

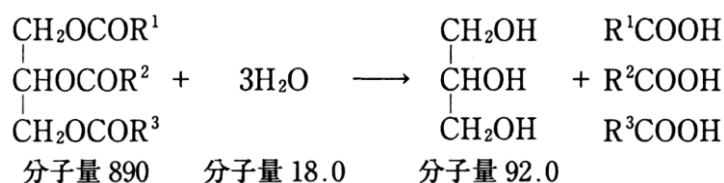
以上より、 $1+2+2+2=7$ [種類]

【2】〔I〕ア. 油脂 A 1mol に付加する水素を z [mol] とすると

$$\frac{132.9\text{mg}}{886\text{g/mol}} \cdot \frac{6.72\text{mL}}{22.4\text{L/mol}} = 1 : z \quad \therefore z = 2$$

したがって 二重結合のみならば 2個} ……(答)
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



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

$$\begin{aligned} x &= 89.0\text{mg} + \frac{89.0\text{mg}}{890\text{g/mol}} (3 \times 18.0\text{g/mol} - 92.0\text{g/mol}) \\ &= 85.2\text{mg} \quad \dots\dots(\text{答}) \end{aligned}$$

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 $886+2\times 2=890$ 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

$$890 + 3 \times 18.0 = 92.0 + 3M \quad \therefore M = 284$$

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 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$ として

$$12n + 2n + 1 + 45 = 284 \quad \therefore n = 17$$

よって $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$

すなわち、分子式は $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$ ……(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。

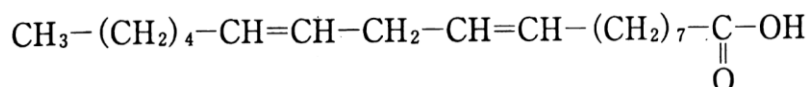
臭素との反応は付加反応。硫酸酸性の過マンガン酸カリウム水溶液との反応は、二重結合の開裂による脱色である。

カ. 化合物 H について、組成式を $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ とすると

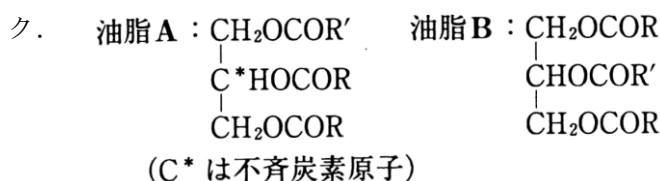
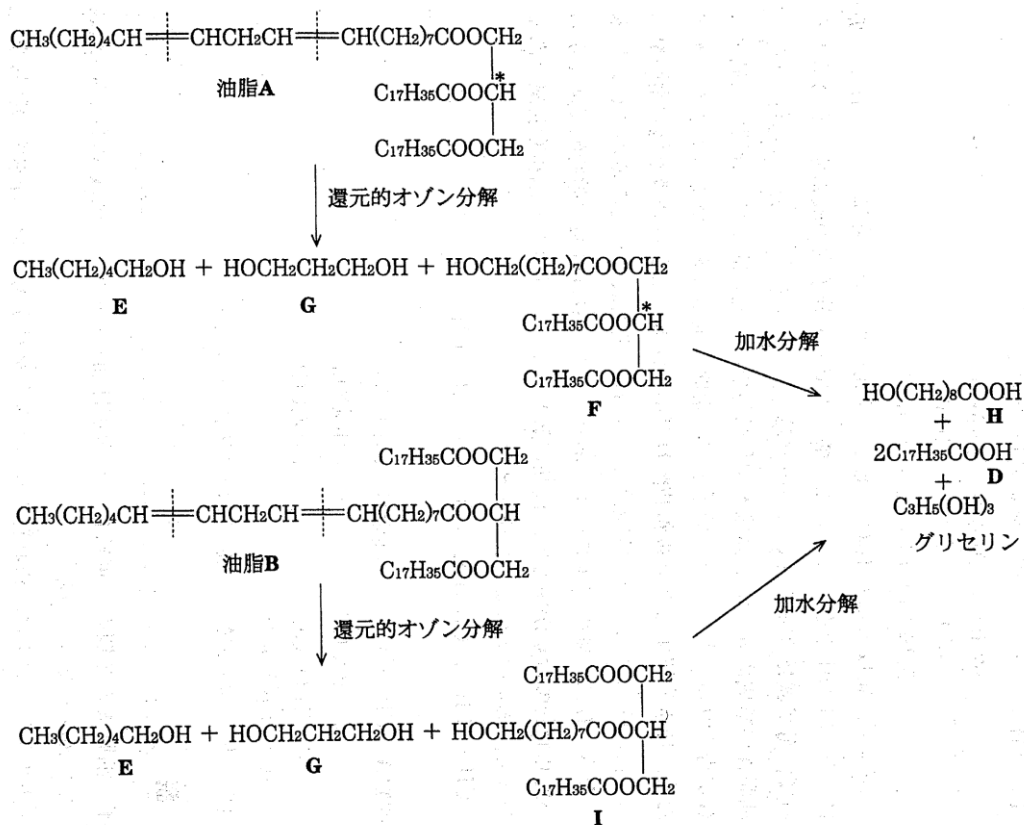
$$x : y : z = \frac{62.0\%}{12.0} : \frac{10.4\%}{1.0} : \frac{27.6\%}{16.0} = 5.16 : 10.4 : 1.72 \approx 3 : 6 : 1$$

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)

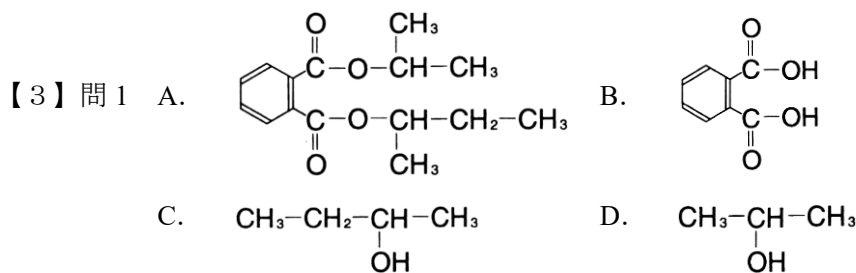
キ. 油脂Aの構成成分である高級不飽和脂肪酸は、還元的オゾン分解で二価アルコールGが得られることから、1分子内に炭素間二重結合を2個もつ。また、水素付加した後加水分解すると高級脂肪酸Dが得られることから高級不飽和脂肪酸の分子式は $C_{18}H_{32}O_2$ である。Eの炭素数は6、Hの炭素数は9であるのでGの炭素数は3となる。Gは二価のアルコールであり、また、Dは直鎖の脂肪酸であるから、高級不飽和脂肪酸はGが中心で、両端にEとHがくる直鎖の不飽和脂肪酸である。したがって、構造は次のように決まる。



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

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

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

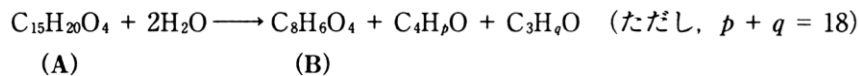
$$O : 33.2\text{mg} - (19.22 + 1.21)\text{mg} = 12.77\text{mg}$$

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

B の組成式は $C_4H_3O_2$ となる。ここで、B の分子量は 166 であるので、

B の分子式は $C_8H_6O_4$ 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。



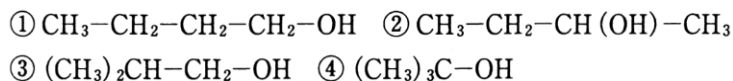
第二級アルコールは 1 分子中の炭素原子の数が 3 以上の場合に存在するので、

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°C で脱水するとアルケン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。



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、 C_3H_8O のアルコールとしての構造異性体は 2 種存在する。

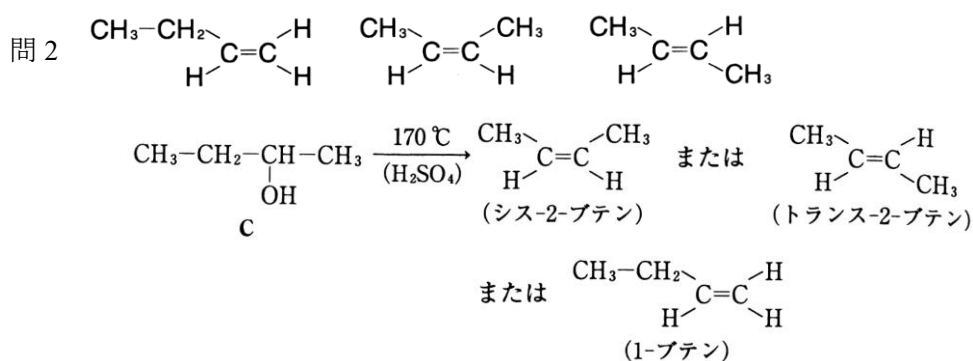
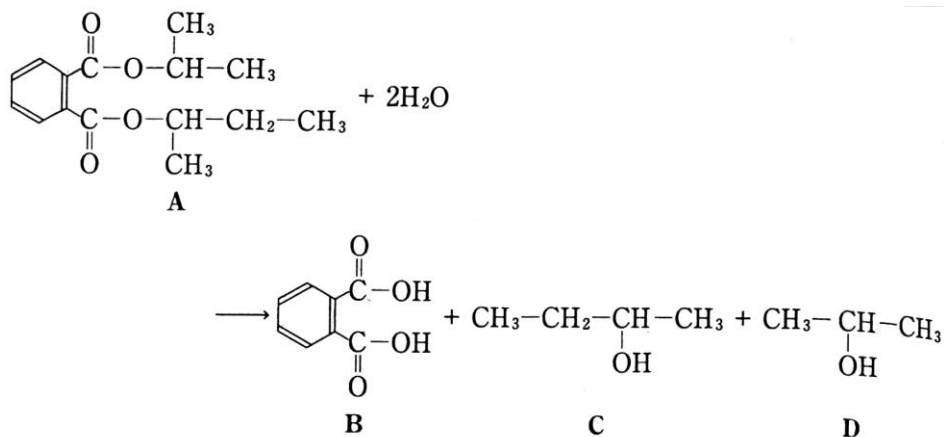


このうち、第二級アルコールは⑥であるので、D は⑥の 2-プロパノールと決まる。

(沸点は、2-プロパノールが 82.4°C 、2-ブタノールが 99.5°C 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。



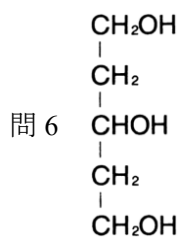
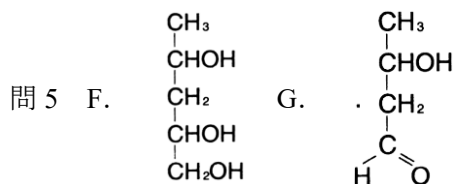
2-ブタノールを170℃で脱水すると，主に2-ブテンの幾何異性体の混合物が生成するが，多少の1-ブテンも生成するので，それらの混合物が得られる。

問 3 E. HIO_3 酸化数：+5

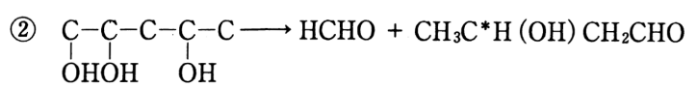
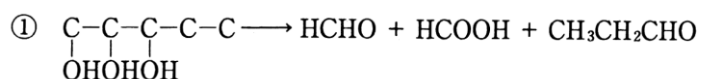
(1)，(2)式それぞれについて，各原子の個数が反応によって変化しないことに

$$+1 + x + (-2) \times 3 = 0 \quad \therefore x = +5$$

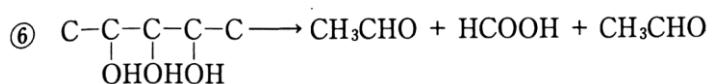
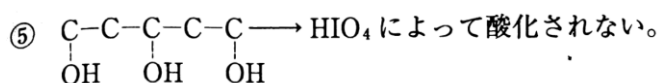
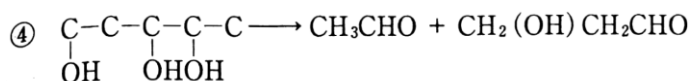
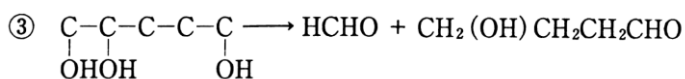
問 4 6



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。



(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 $\text{CH}_3\text{C}^*\text{H}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CHO}$ 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、 $-\text{OH}$ のつく炭素原子が隣接していない⑤ということになる。

