

## 高3 化学総合 S～夏期講習会第2回～<解答>◆有機化合物②◆

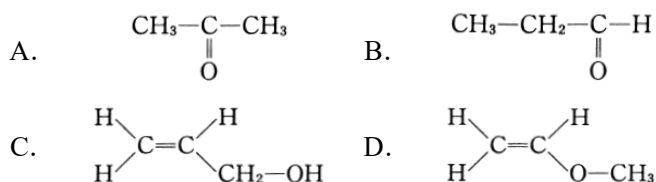
### <予習用問題>

【1】

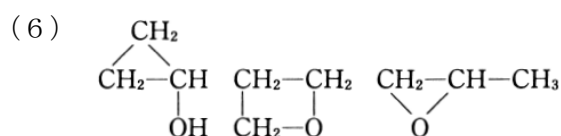
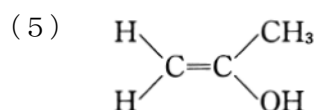
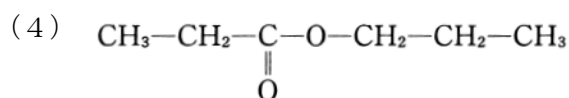
<解答>

(1) ア エーテル                      イ カルボニル

(2)



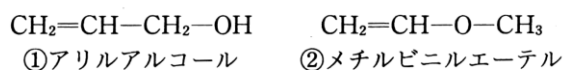
(3) エタノールはヒドロキシ基をもち分子間で水素結合をするため。(30字)



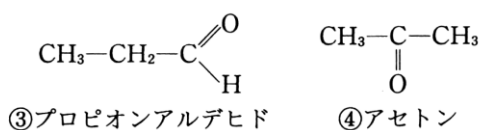
<解説>

分子式  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$  の鎖式化合物には、不飽和度が  $\frac{2 \times 3 + 2 - 6}{2} = 1$  より、次のような化合物が考えられる。

(A)  $\text{C}=\text{C}$  をもつアルコール・エーテル



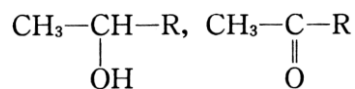
(B)  $\text{C}=\text{O}$  をもつアルデヒド・ケトン



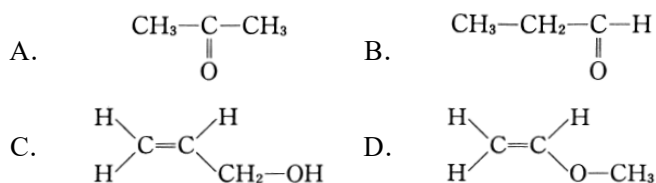
(1) 下線部①より最も沸点が高いのがアルコール，低いのがエーテルと考えられるので，A～Dで最も沸点の高いCがアルコールで，最も低いDがエーテルであり，残りA，Bはカルボニル基をもっている。

(ア) エーテル (イ) カルボニル

(2) ヨードホルム反応は，

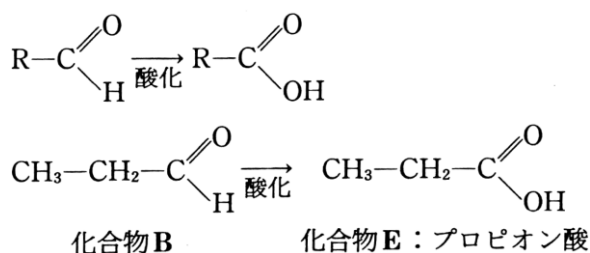


の構造をもつ化合物に塩基性溶液中でヨウ素を反応させるとヨードホルム  $\text{CHI}_3$  の黄色沈殿を生じる反応で，Aが陽性より，Aは  $\text{R}=\text{CH}_3$  のケトン④とわかる。銀鏡反応は，アルデヒド基の検出に用いられる反応で，Bが陽性より，③とわかる。

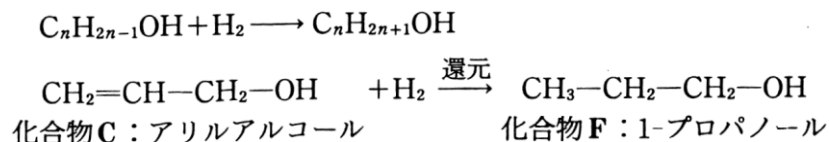


(3) エタノールはヒドロキシル基をもち分子間で水素結合をするため。(30字)

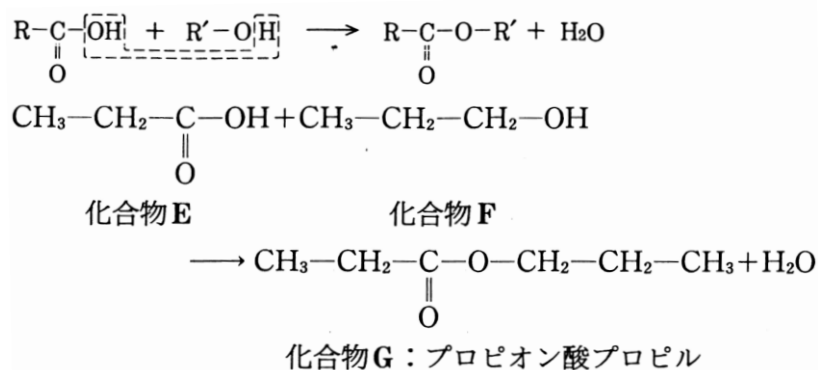
(4) アルデヒド基を酸化するとカルボン酸になる。



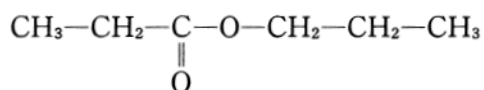
不飽和アルコールに水素を付加すると飽和アルコールになる。



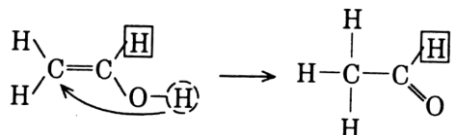
カルボン酸とアルコールの混合物に少量の濃硫酸を加え加熱するとエステルを生成する。



ゆえに構造式は

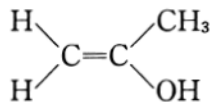


(5) ビニルアルコールは不安定で、水素が転位してアセトアルデヒドになる。



化合物 H が不安定で化合物 A に変化するので、上図中の  $\boxed{\text{H}}$  を  $-\text{CH}_3$  と考えれば、もとの化合物 H の構造が表せる。

ゆえに H の構造式は



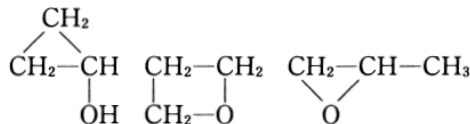
(6) 分子式  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$  の環式化合物は、次のように分けて考えていくとよい。

(A) C のみによる環をもつ  $\Rightarrow$  3 員環…アルコール

(B) C と O による環をもつ  $\Rightarrow$  C 3 個と O 1 個による 4 員環…エーテル

C 2 個と O 1 個による 3 員環…エーテル

求める構造式は下図。



【2】ア.  $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$

化合物 C の 12.2mg に含まれる成分元素の質量は

$$\text{C} : 30.8\text{mg} \times \frac{12.0\text{g/mol}}{44.0\text{g/mol}} = 8.40\text{mg}$$

$$\text{H} : 5.4\text{mg} \times \frac{1.0\text{g/mol} \times 2}{18.0\text{g/mol}} = 0.60\text{mg}$$

$$\text{C} : 12.2\text{mg} - (8.40 + 0.60)\text{mg} = 3.2\text{mg}$$

組成点を  $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$  とすると、

$$x : y : z = \frac{8.40\text{mg}}{12.0\text{g/mol}} : \frac{0.60\text{mg}}{1.0\text{g/mol}} : \frac{3.2\text{mg}}{16.0\text{g/mol}} = 7 : 6 : 2$$

したがって、化合物 C の組成式は  $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$

イ. 凝固点降下度を  $\Delta t$  [K], 溶液の質量モル濃度を  $m$  [mol/kg], 溶媒のモル凝固点降下を  $K_f$  [K · kg/mol] で表すと  $\Delta t = K_f \cdot m$  の関係がある。

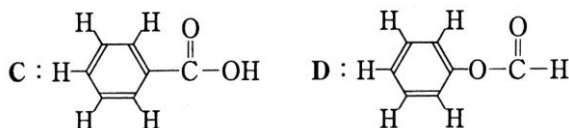
化合物 C のモル質量を  $M_C$  [g/mol] とすると、

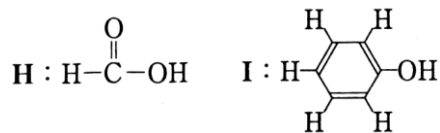
$$1.00\text{K} = 3.90\text{K} \cdot \text{kg/mol} \times \frac{0.25\text{g}}{M_C} \times \frac{1000}{8.00} \text{kg}^{-1}$$

$$\therefore M_C = 121.8\text{g/mol} \approx 122\text{g/mol}$$

よって分子量 = 122 ……(答)

ウ.





化合物 C の分子式は、エの結果より

$$(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2)_n = 122.0n = 122 \quad \therefore n = 1$$

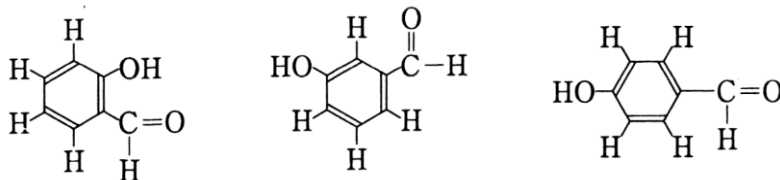
よって、C~G の分子式はいずれも  $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$

実験 3 より、C にはカルボキシル基が存在すると考えられるので、C は安息香酸で、示性式は  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$

実験 4 より、D は水酸化ナトリウム水溶液中で加熱後、反応液を酸性にすると H と I を生じたのでエステルと思われる。H, I はカルボン酸またはアルコールとなる。

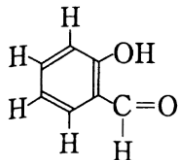
実験 5 より、H には還元性があるのでギ酸  $\text{HCOOH}$  と決まる。すると、D は  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCOH}$  (ギ酸フェニル) ということになり、I は  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  (フェノール)

エ.



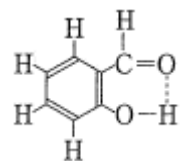
実験 6 より、E, F, G はともにフェノール類で、 $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CHO}$  の *o*-, *m*-, *p*-異性体ということになる。

オ.

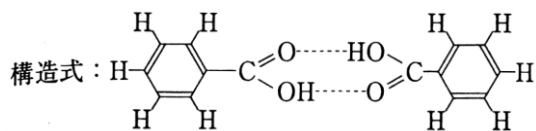


理由：分子内でヒドロキシ基とアルデヒド基が近くにあり、分子内で水素結合が形成されるため。(41 字)

*o*-異性体では分子内で  $-\text{OH}$  と  $-\text{CHO}$  の間に水素結合が形成され、分子間の引きあう力は弱く、沸点は低くなる。他の異性体では、分子間に水素結合が形成されるので沸点が高くなる。



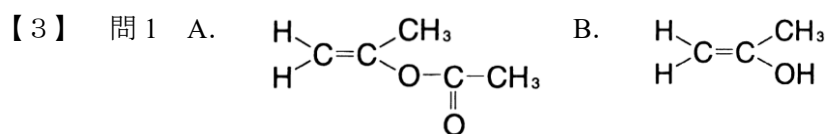
カ. (d)



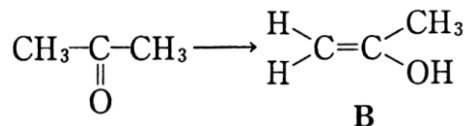
ベンゼン溶液中では、安息香酸 2 分子が互いのカルボキシル基の間で水素結合を形成して会合分子(二量体)になる。したがって、ラウリン酸溶液の場合に比べて

見かけの分子量が約 2 倍に、質量モル濃度が約  $\frac{1}{2}$  になるので凝固点効果度は

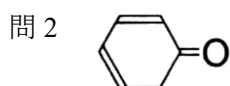
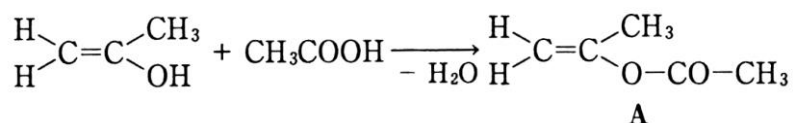
約 0.5 倍になる。




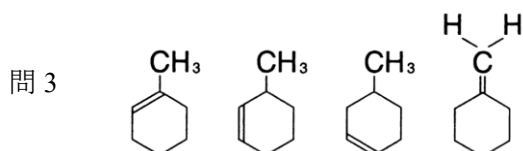
異性化の結果、アセトン  $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$  が生成しているのを、逆にケト形→エノール形の変化をたどれば B が得られる。



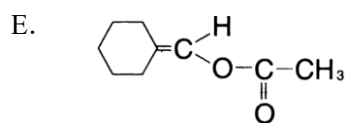
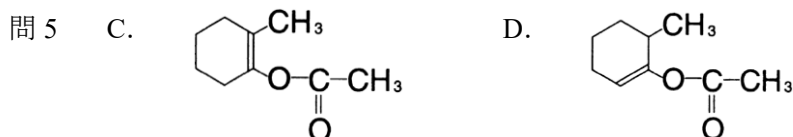
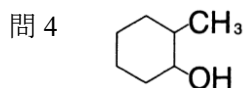
A はアルコール B と酢酸のエステルであるから、これも問題文中の(3)式を逆にたどれば A の構造が求められる。



ベンゼン環は、一般に  記号で表されるが、実際は炭素原子間の単結合と二重結合が一つおきに結びついて六員環をつくっているのではなく、その中間的な等価の炭素原子間の結合で6個の炭素原子が結びついて安定な構造となっている。したがって、フェノールは単純なエノール形化合物ではなく、すぐケト形に異性化しない。



$\text{C}_7\text{H}_{12}$  の不飽和度は2なので、六員環構造と二重結合が1個ずつ存在する。

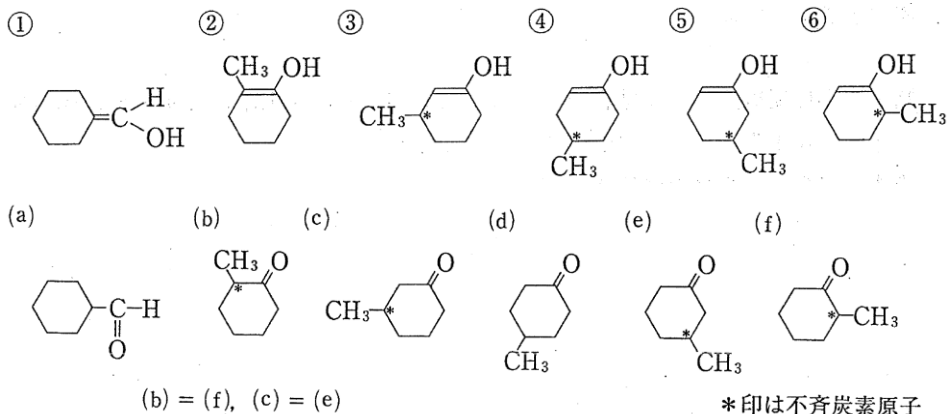


<解説>

酢酸エステル C, D, E(分子式  $C_9H_{14}O_2$ )の加水分解生成物 F, G が異性化する前のアルコールを F', G' とすると



の反応式より F', G' とも不飽和数は 2 であり, エノール形と考えられるので次の①~⑥のいずれかである。①~⑥が異性化して生じるケト形を(a)~(f)で示した。



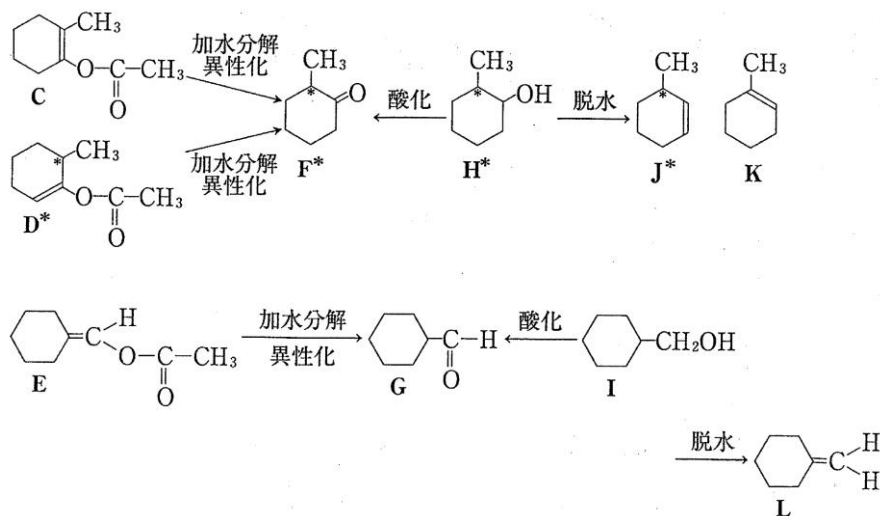
C は不斉炭素原子をもたないエノール形アルコールの酢酸エステルであり, 加水分解後そのアルコールは不斉炭素原子を含むケト形に変わるので, それが異性化して生じる F は (b) と決まる。よって, C は②の酢酸エステルということになる。

D は, アルコール部に不斉炭素原子があり, 加水分解後のケト形にも不斉炭素原子が存在する。しかも, そのケト形は (b) と同一であるという条件から, エステルであることがわかる。

E は, 加水分解後のケト形にアルデヒド基が存在することから, ①の酢酸エステルであり, (a) が G に相当することがわかる。

H は酸化(脱水素)により (b) の F に変化しているので, (b) に 2 原子の H を付加させて第二級アルコールにすればよい。

I は, 酸化した結果アルデヒドを生じているので, ①に 2H を付加させて第一級アルコールにすればよい。以下に反応経路図を示す。



<演習問題>

【1】ア.  $C_{12}H_{14}O_2$

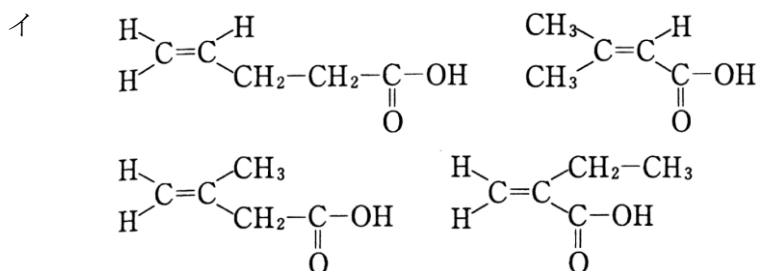
化合物 A 中の各元素の原子数の比は、求める分子式を  $C_xH_yO_z$  とすると

$$x = 190 \text{g/mol} \times 0.7579 \times \frac{1}{12.0 \text{g/mol}} \doteq 12$$

$$y = 190 \text{g/mol} \times 0.0737 \times \frac{1}{1.0 \text{g/mol}} \doteq 14$$

$$z = 190 \text{g/mol} \times 0.1684 \times \frac{1}{16.0 \text{g/mol}} \doteq 2$$

したがって、A の分子式は  $C_{12}H_{14}O_2$

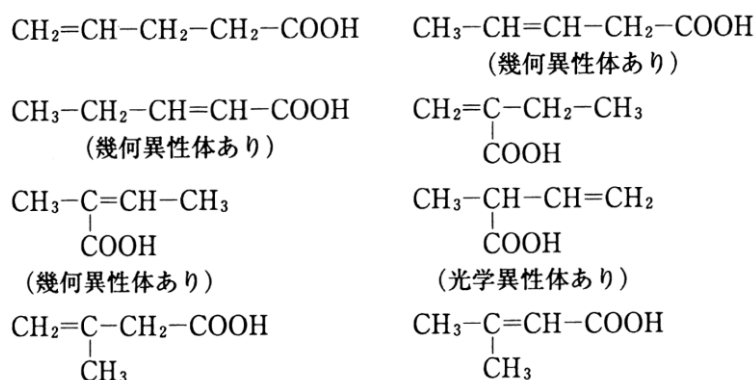


操作(b)・(c)および(d)から、化合物 A はエステルであり、化合物 B は炭酸水素ナトリウム水溶液に溶けることから、炭酸よりも強いカルボン酸と推測できる。また(c)より、完全燃焼させると二酸化炭素と水が物質質量比 5 : 4 で生成したから、炭素と水素の原子数比がわかる。

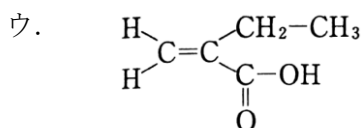
$$C : H = 5 : 4 \times 2 = 5 : 8$$

$C_5H_8$  の式量がすでに 68 であり、化合物 B の分子量が 100 で  $68 \times 2$  未満であるから、B の示性式は  $C_4H_7COOH$

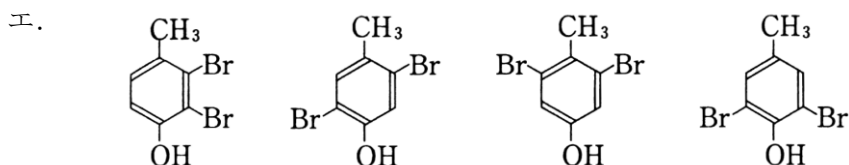
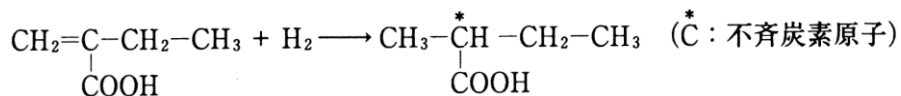
よって、B として次のような構造が考えられる。



ここでは、幾何異性体も光学異性体も存在しない 4 種を答える。

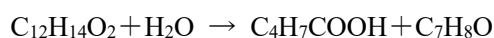


水素を付加させて不斉炭素原子をもつ化合物となるのは次の1種のみである。



A の分子式中に酸素は2原子含まれるから A はモノエステルである。

したがって、A の加水分解反応は次のようになり、C の分子式は  $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$  とわかる。



(f)の記述からフェノール類であることがわかるので、C は  $\text{CH}_3-$  をもつフェノール

類のクレゾールである。鉄粉の存在下で臭素と反応させて2個の臭素が置換した

化合物 D の異性体数は4種であるから、*o*-クレゾール

*m*-クレゾール

の場合のみが4種であることからCの構造が決まる。また、Aの構造式は次のように

決まる。

