

高3 化学総合 S～夏期講習会第3回～<解答>◆有機化合物③◆

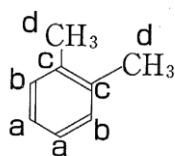
<予習用問題>

【1】

<解答>

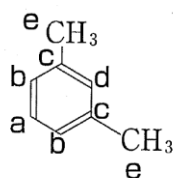
問1

o-キシレン



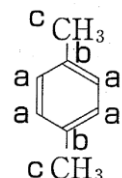
4種類

m-キシレン



5種類

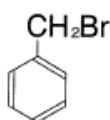
p-キシレン



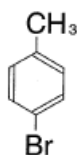
3種類

問2

H.



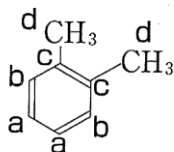
I.



<解説>

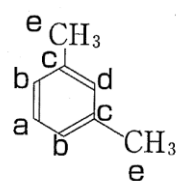
問1 エチルベンゼンの芳香族化合物構造異性体には次の *o*-キシレン, *m*-キシレン, *p*-キシレンが存在する。性質の異なる炭素原子を a, b, …のアルファベットで示す。

o-キシレン



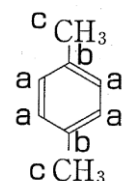
4種類

m-キシレン



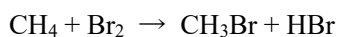
5種類

p-キシレン

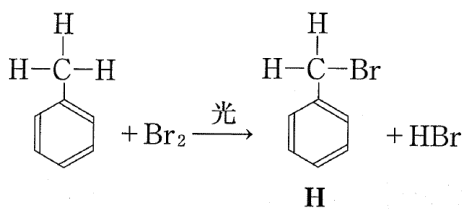


3種類

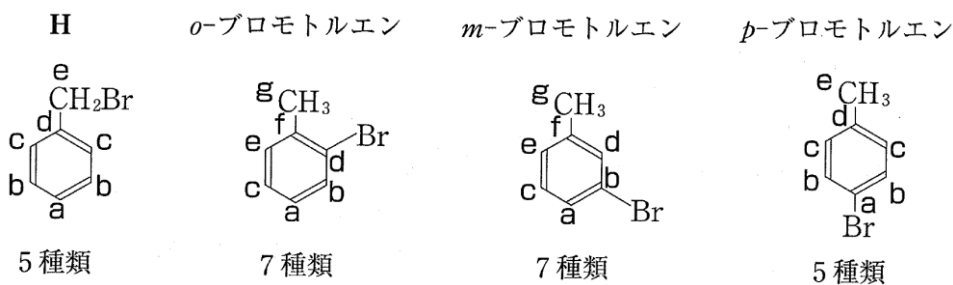
問2 メタンは臭素とともに光を照射すると、置換反応が起こる。



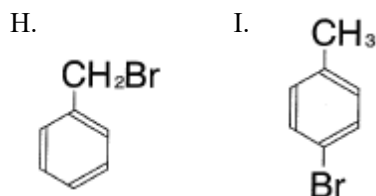
同様の反応がトルエンでも起こり、側鎖のメチル基の水素原子が置換される。



一方、触媒に鉄粉を用いると、ベンゼン環上で置換反応が起こる。問3と同様に、性質の異なる炭素原子を a, b, …のアルファベットで示す。



よって、Hは観測された炭素原子が5種類あるので、Iは炭素原子が同じ5種類である *p*-プロモトルエンである。

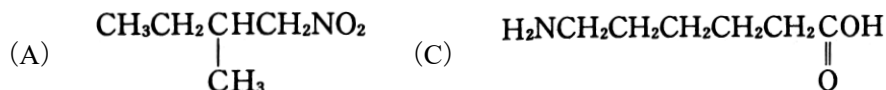


【2】

<解答>

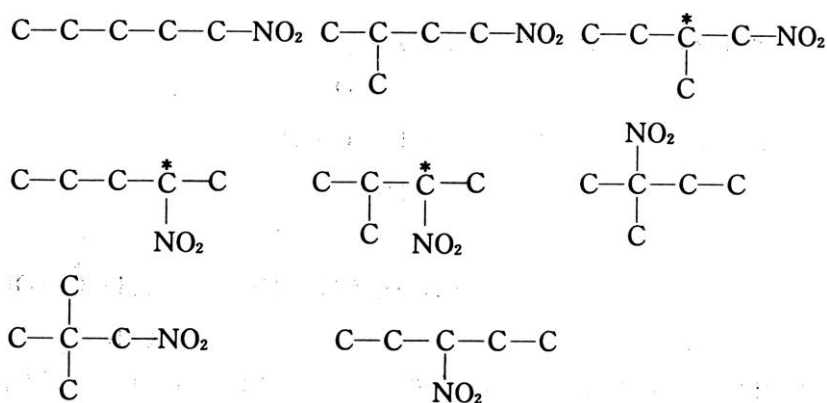
問1 (ア) $-C_nH_{2n+1}$ (イ) 8 (ウ) 3

問2



<解説>

問1 (イ) 構造異性体は次の8種類。



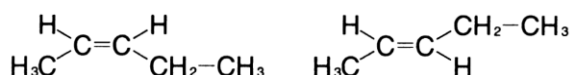
(ウ) (イ) の構造式のうち*印をつけた炭素原子が不斉炭素原子である。

問2

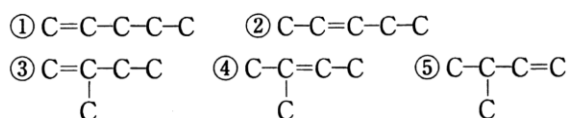
化合物 (A) : 問1 (イ) の構造異性体のうち、不斉炭素原子に NO_2 基のついていないのが (A) である。

化合物 (C) : (B) が加水分解して生じる (C) も炭素数は6で変わっていない。アミド結合が加水分解するから、(B) は環状構造をした (ϵ -) カプロラクタムである。

【3】問1

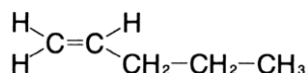


C_5H_{10} の不飽和数は1なので、鎖状化合物には $\text{C}=\text{C}$ が1個含まれる。その構造異性体には、次の①～⑤の5種類が考えられる(Hを省略して示す)。

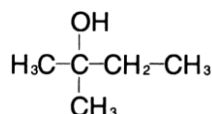


これらのうち、立体異性体である幾何異性体A1, A2が存在するのは②である。

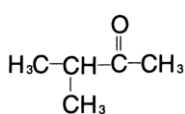
問2 B.



G.

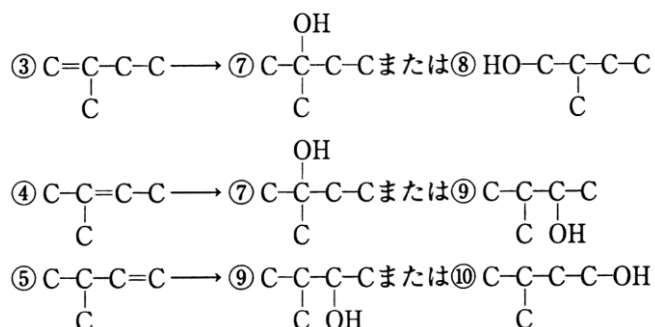


J.



A1, A2に水素が付加すると、飽和直鎖のF(⑥ $\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}$)が生成するが、他に水素付加によってFになるものに①があり、これがBと決まる。

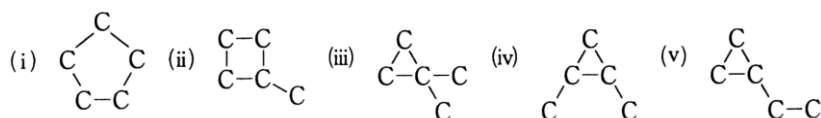
次に、③～⑤に水を付加するとそれぞれ次のようになる。



二クロム酸カリウムの希硫酸水溶液で酸化されない第三級アルコールGは⑦であり、酸化された物質Jが水酸化ナトリウムとヨウ素によって黄色結晶を生じるヨードホルム反応を呈するのは、⑨の $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-$ の構造が酸化されて $\text{CH}_3-\text{CO}-$ となった⑪ $\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ | \\ \text{C} \quad \text{O} \end{array}$ である。したがって、④がCであり、⑪がJと決まる。

問3 (ア) 幾何 (イ) ヨードホルム (ウ) 5

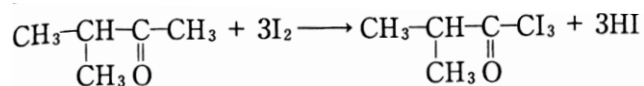
(ウ) 分子式が C_5H_{10} の環状炭化水素には、次の5種類が考えられる(Hを省略して示す)。



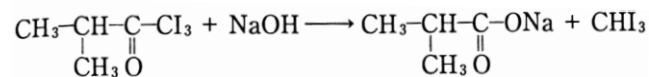
問4 (1) $\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{COONa}$ (2) CHI_3 ((1)・(2)は順不同)

Jのヨードホルム反応は次の3段階で進む。

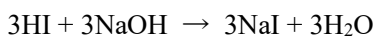
(i) CH₃のHとIの置換



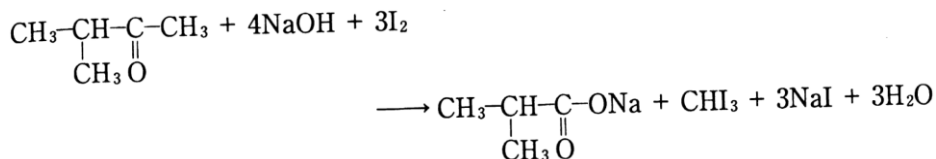
(ii) NaOHによるCHI₃の生成



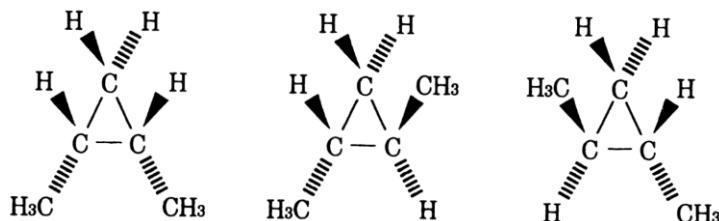
(iii) 酸HIの中和



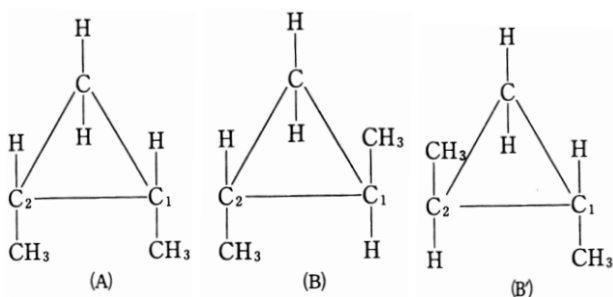
(i)+(ii)+(iii)より



問5

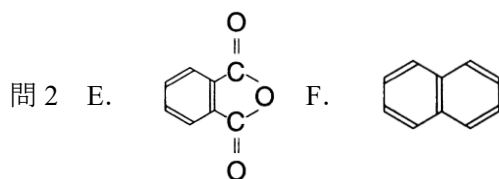


1, 2-ジメチルシクロプロパンの立体異性体として次の3種類が考えられる。



まず、環をつくったC-C単結合は回転できないので、2つのメチル基が環の平面に対して同じ側に固定されたシス形(A)と、反対側に固定されたトランス形(B)の異性体が存在する。ここで、(A)・(B)のC₁とC₂は共に不斉炭素原子である。(B)の鏡像である(B')は、(B)と重なり合わないため、(B)と(B')は互いに光学異性体の関係になっている。

【4】問1 C₇H₉O₂



問3 (ア) ホルムアルデヒド (イ) ギ酸 (ウ) カルボキシル (エ) アルデヒド

題意より、A はジエステルで、加水分解によりアルコールB、C と芳香族ジカルボン酸D が得られることから、それらが脱水縮合して形成されるエステルであることが推定される。A の組成式を C_xH_yO_z とすると、A の 20.7mg 中に含まれる構成元素の質量は

$$C : 51.0\text{mg} \times \frac{12.0\text{g/mol}}{44.0\text{g/mol}} = 13.90\text{mg}$$

$$H : 13.4\text{mg} \times \frac{1.0\text{g/mol}}{18.0\text{g/mol}} = 1.48\text{mg}$$

$$O : 20.7\text{mg} - (13.90 + 1.48)\text{mg} = 5.32\text{mg}$$

$$x : y : z = \frac{13.9\text{mg}}{12.0\text{g/mol}} : \frac{1.48\text{mg}}{1.0\text{g/mol}} : \frac{5.32\text{mg}}{16.0\text{g/mol}}$$

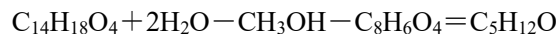
$$= 1.15 : 1.48 : 0.33 \approx 7 : 9 : 2$$

したがって、A の組成式は C₇H₉O₂ である。

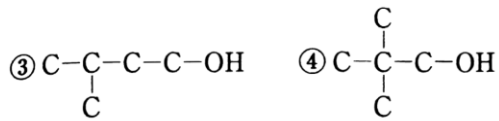
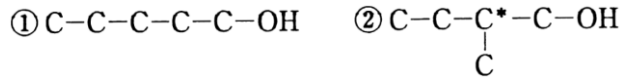
芳香族炭化水素 F(C₁₀H₈ : ナフタレン) を V₂O₅ 触媒を用いて空気酸化すると芳香族酸無水物 E(無水フタル酸) が得られることから、D はフタル酸(C₈H₆O₄) で、その分子内脱水反応で E が生成したと考えることができる。よって、ジエステル A は分子中に O 原子を少なくとも 4 個含むことになるので、分子式は組成式を 2 倍した C₁₄H₁₈O₄ になると推定される。

一方、B は水によく溶けるアルコールで、酸化されて(ア)を経て酸性の G になる。G は還元剤として働き、硫酸酸性の過マンガン酸カリウムと酸化・還元を行うのでギ酸ということになる。したがって、B は CH₃OH、(ア)は H-CHO と決まる。ギ酸は分子中に -COOH をもつため酸性を示し、また -CHO ももつため還元性を示す。

A は分子式が C₁₄H₁₈O₄ と推定され、その加水分解で CH₃OH、C と C₈H₆O₄ が生成することから、C の分子式は



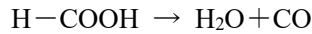
また、C は穏やかに酸化すると銀鏡反応を示す H になるので、H はアルデヒドであり、C は第一級アルコールということになる。さらに、H の分子中に存在する不斉炭素原子は C 中に存在していたものを指すことになると考えられるので、次の 4 種のアルコールのうち②が C ということになる。



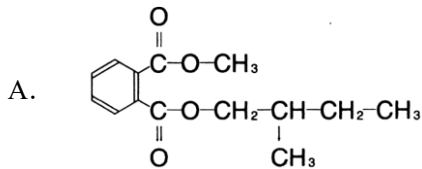
(H原子は省略, C*は不斉炭素原子)

よって, Hは $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CHO}$ と決まる。

問4 一酸化炭素



問5 H. $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{H}$



Aはフタル酸とメタノール, 2-メチル-1-ブタノールとのエステルである。

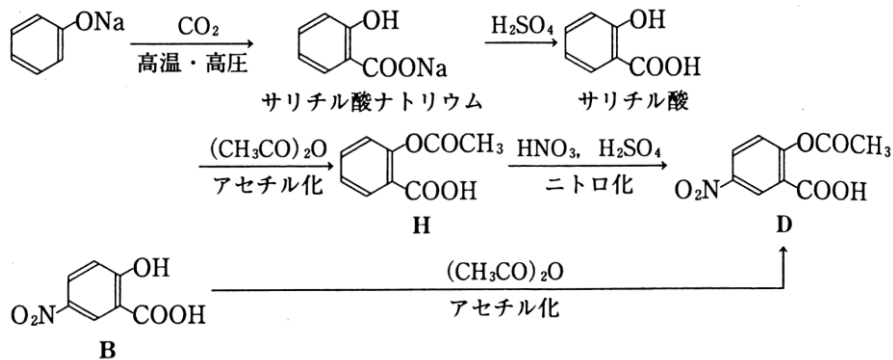
<演習問題>

【1】B, Cの構造に関することを問題文から抜き出してまとめると, 次のようになる。

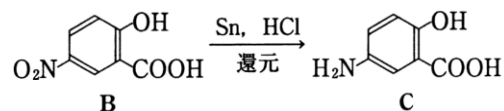
[Bの構造]・ナトリウムフェノキッドを CO_2 と反応させてサリチル酸ナトリウムとし, 希硫酸を加えてサリチル酸を遊離させ, アセチル化して得られるアセチルサリチル酸が H である。

・Hをニトロ化すると, Dが得られる。

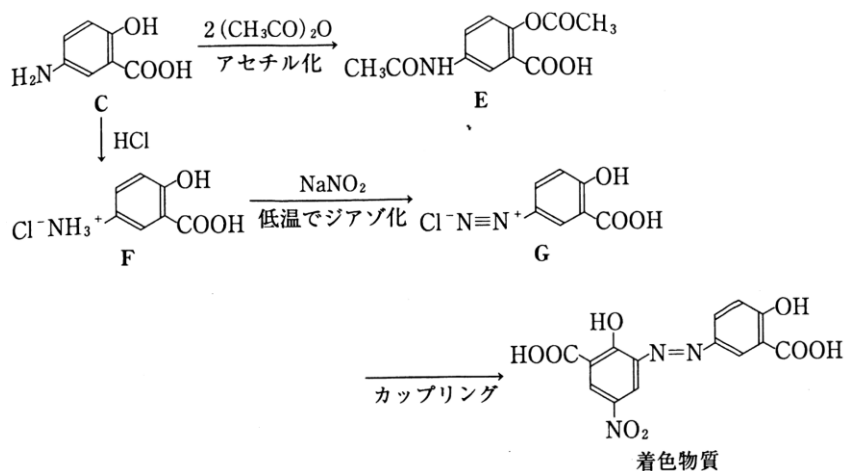
・Dは, Bの-OHをアセチル化してつくられた。



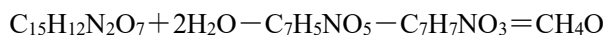
[Cの構造] Bをスズと塩酸で還元すると, Cになる。すなわち, Bの $-\text{NO}_2$ が $-\text{NH}_2$ に変わったものがCである。



[Cの誘導体] Cの1molは2molの無水酢酸と反応し、-OH、-NH₂がともにアセチル化されてEになる。また、Cに塩酸を加えると-NH₂が塩酸塩となってFが生成する。Fを冷やしながらかジアゾ化するすると、ジアゾニウム塩Gが生じる。GはBとカップリング反応により着色物質となる。

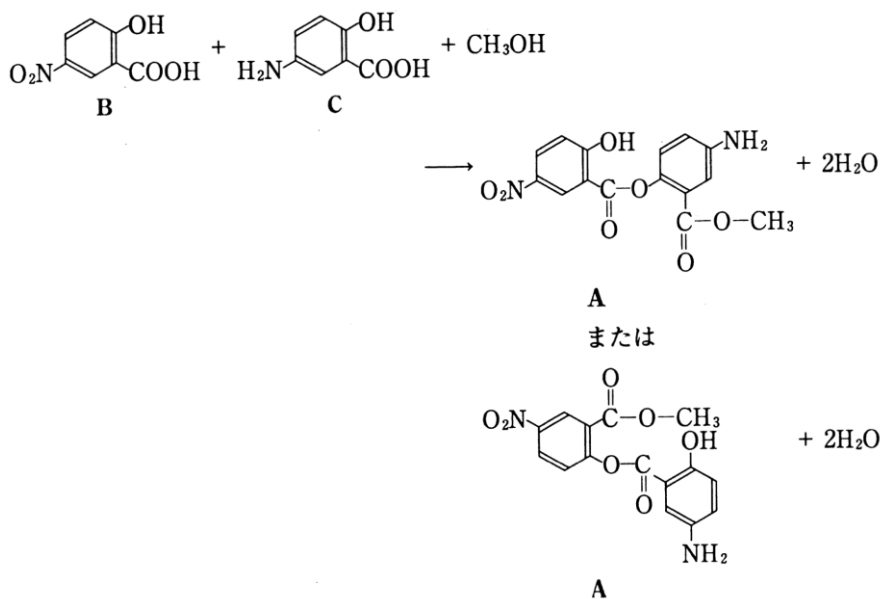


AはC₁₅の化合物であり、B、CはともにC₇の化合物であるから、Aを構成していたB、C以外の物質は、Aが2個のエステル結合を含むことから、次のように求められる。

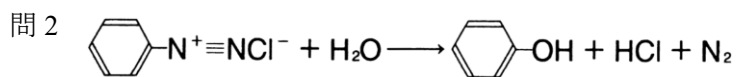


CH₄Oは分子式から考えてメタノールCH₃OHということになる。

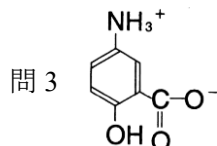
以上より、AはBとCがそれぞれの-OHと-COOHを用いて1個目のエステル結合をつくり、残りの-COONとCH₃OHとが2個目のエステル結合をつくった物質ということになる。よって、Aの異性体は2種類存在する。



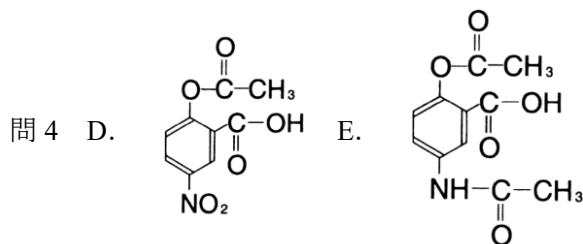
問1 ジアゾニウム



下線部の反応(ジアゾ化)は低温(5°C以下)で行わないと、反応生成物が分解する(アニリンをジアゾ化した場合は不安定な塩化ベンゼンジアゾニウムが生成するが、加水分解すると、窒素ガスを発生しフェノールと塩酸になる)。



CO₂水溶液の酸性は、-COOHより弱く、-OHより強い。したがって、-OHは電離せず、-COOH → -COO⁻ + H⁺の電離は進む。-NH₂は塩基性の基であるから H⁺ + -NH₂ → NH₃⁺のように H⁺を受け取る。Cは酸性の基、塩基性の基の両方をもつ両性物質である。



Cの-NH₂とアミド結合を、-OHとエステル結合をつくるので、C1molに2molの無水酢酸が反応してEが生成する。

問5 2種類