

## 国公立大理系化学～直前講習会第3回～＜解答＞◆有機・高分子◆

### <予習用問題>

#### 【1】

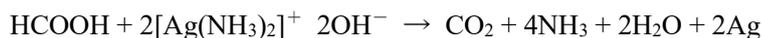
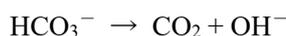
<解答>

問1 d      問2 f      問3 k      問4  $C_{14}H_{10}O_4$       問5 p

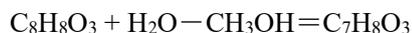
<解説>

問1 B, C, Dは水酸化ナトリウム水溶液に塩をつくって溶けたことから、酸性の基をもつ。下線部(1)から、ナトリウム塩の水溶液に二酸化炭素を通じるとCのみが遊離したことから、問題文の最後にあるクメン法の記述から、Cはフェノールと決まる。また、B, Dはカルボン酸と推定できる。

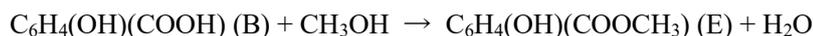
問2, 3 Dは下線部(2)から銀鏡反応陽性なので、カルボキシ基とアルデヒド基をもつギ酸と決まる。一般に、銀鏡反応によりアルデヒドは酸化され、カルボン酸陰イオンに変化する。この反応でギ酸は炭酸水素イオンに変化し、さらに水溶液の加熱により二酸化炭素になる。



問4 Bは酸触媒の下で、メタノールと反応してメチルエステルEとなる。よって、カルボン酸Bの分子式は、



また、Bは無水酢酸と反応してF( $C_9H_8O_4$ )を生成したことから、ヒドロキシ基をもつと推定できる。 $C_7H_6O_3 - (COOH) - (OH) = C_6H_4$ より、Bはカルボキシ基とフェノール性ヒドロキシ基をもつベンゼンの二置換体と推定できる。



AはB, C, Dが縮合してできるジエステルと推定できるので、その分子式は、



問5 (n) E, Fはベンゼンの二置換体と考えられるので、*o*-, *m*-, *p*-異性体が存在する。

(o) Eはフェノール性ヒドロキシ基、Fはカルボキシ基をもつため、いずれも水酸化ナトリウム水溶液に塩をつくって溶ける。

(p) Eはフェノール類のため、炭酸より弱い酸。一方、Fはカルボン酸なので炭酸より強い酸である。題意に適する。

(q) E, Fとも還元性の基をもたないので、いずれにもあてはまらない。

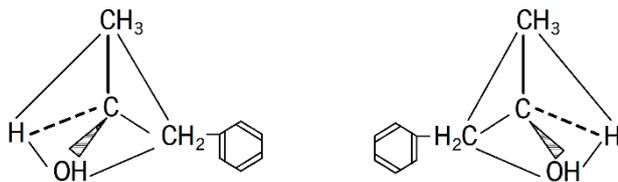


【3】

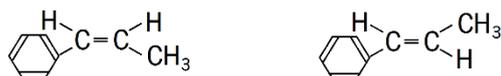
<解答>

(1) A : 12    B : 4

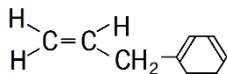
(2)



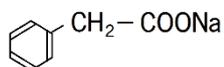
(3) c, d



e

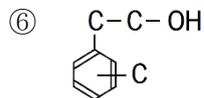
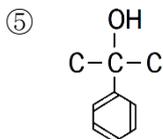
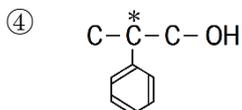
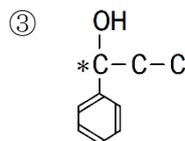
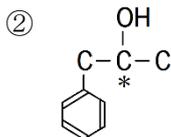
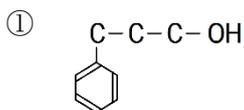


(4)

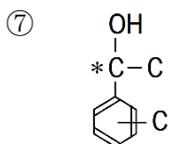


<解説>

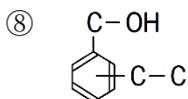
(1) 分子式  $C_9H_{12}O$  の芳香族アルコールは



(o, m, p)



(o, m, p)

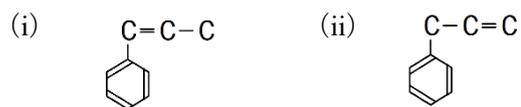


(o, m, p)

他に、三置換体  $(CH_3)_2C_6H_3CH_2OH$  が6種類ある。①～⑧のうち、不斉炭素原子をもつものは②, ③, ④および⑦ (o-, m-, p-) の6種で、光学異性体を考慮すると12個。

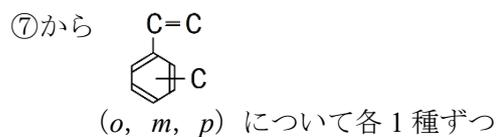
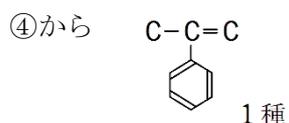
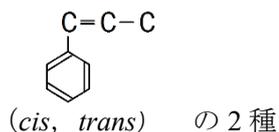
このうち、酸化生成物がヨードホルム反応を示すのは  $CH_3CH(OH)-$  の部分構造をもつ②と⑦ (o-, m-, p-) であるから4個。

(2) 不斉炭素をもつ②, ③, ④, ⑦を硫酸で脱水すると, ②から

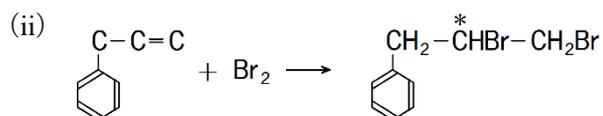
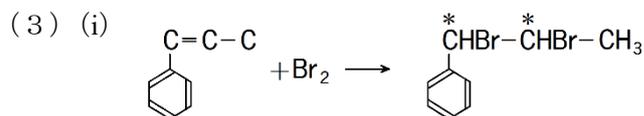


(*cis, trans*) 計 3 種

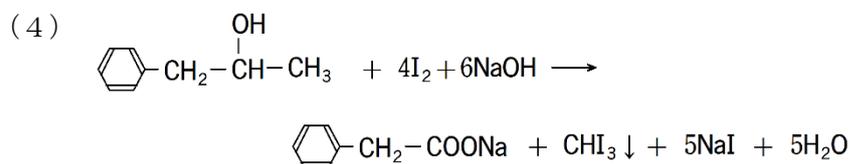
③から



∴ (a), (b) は②の各光学異性体のいずれかが該当。



∴ (c), (d) は (i) の各幾何異性体のいずれかが, (e) は (ii) が該当する。



ヨードホルム反応後, もとの化合物に比べて炭素数の 1 つ少ないカルボン酸塩が生成する。



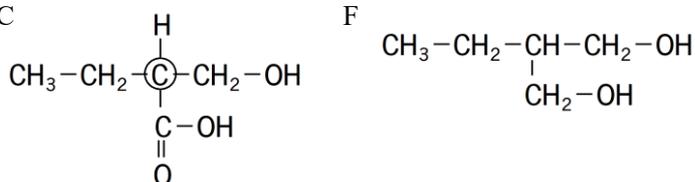
【2】

<解答>

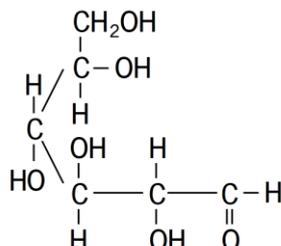
問1 (a) エステル結合 (b) グリコシド結合

問2 (i)  $C_{20}H_{32}O_2$  (ii) 4.0 mol

問3 (i) 3種類 (ii) C



問4 (i)  $\alpha$ -グルコース (ii)



問5 X : OH Y : H

問6  $\alpha$ -グルコースと $\beta$ -フルクトースの還元性を示す部分どうしが結合しており、開環することができないから。

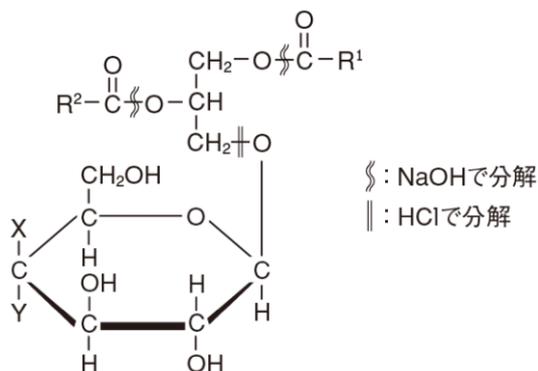
問7 (i)  $\beta$ -グルコースが縮合重合して直線状に並んでおり、その分子間で多くの水素結合を形成するから。

(ii) 銅アンモニアレーヨン(キュブラ)

<解説>

問1 水酸化ナトリウム水溶液によるけん化、希塩酸による加水分解により、化合物Aの上の部分分解される。

問2 (i) 実験2より、化合物Bの分子式は、次のように計算される。B 1 mol 中に含まれるC, H, Oの質量を $W_C$ ,  $W_H$ ,  $W_O$ とすると、



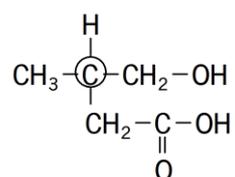
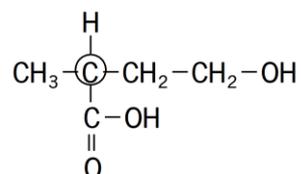
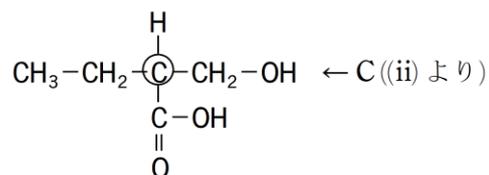
$$W_C = 55 \times \frac{12}{44} = 15 \text{ [mg]}, \quad W_H = 18 \times \frac{2}{18} = 2 \text{ [mg]}, \quad W_O = 19 - 15 - 2 = 2 \text{ [mg]}$$

$$\frac{15}{12} : \frac{2}{1} : \frac{2}{16} = 10 : 16 : 1 \text{ より、この化合物の組成式は、} C_{10}H_{16}O \text{ であり、}$$

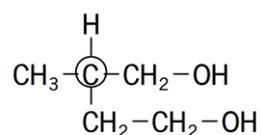
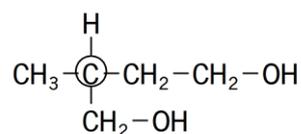
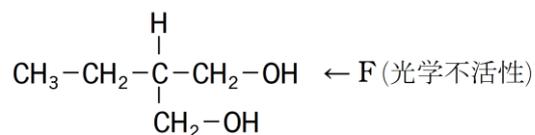
分子量が304であるので、 $C_{20}H_{32}O_2$

(ii) 化合物Bは、不飽和脂肪酸であるので、 $C_{19}H_{31}-COOH$ となる。飽和炭化水素基( $-C_{19}H_{39}$ )よりHが8個少ないので、二重結合を4つもつ。

問3 (i) 化合物Cは、カルボン酸(-COOH)であり、酸化により銀鏡反応を示す化合物が得られたことから、第一級アルコール(-CH<sub>2</sub>-OH)でもある。さらに、光学活性であることを満たす化合物は、次の3つである。構造式中の○は不斉炭素原子である。



(ii) 上記の3つの化合物のカルボン酸を還元したアルコールは次の通りである。

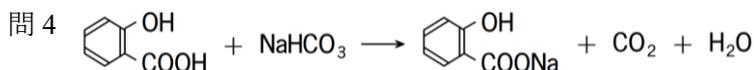
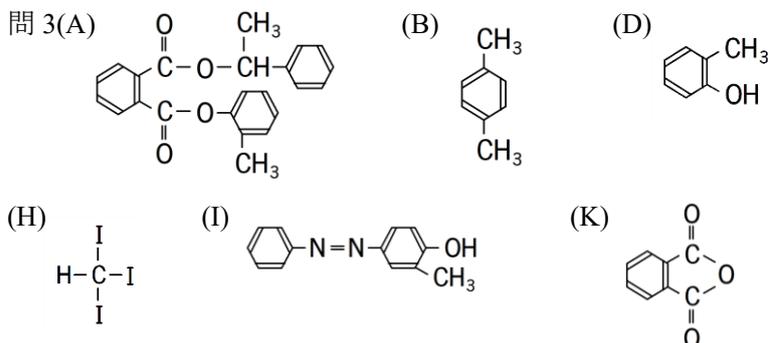


問5 実験1より、1つのヒドロキシ基がアセチル化すると、分子量が42増加するので、分子量が210増加したことから、化合物Aはヒドロキシ基を5つもつ。したがって、X、YのどちらかにOHをもつ。実験5で加水分解してできた化合物Gは単糖類I(α-グルコース)および単糖類J(β-グルコース)と立体異性体の関係にあるので、XがOH、YがHと決まる。

【3】

<解答>

問1 分留 問2 67.2



<解説>

問2 Cの分子量は122であるから  $2R-OH + 2Na \rightarrow 2R-ONa + H_2 \uparrow$

より  $\frac{0.732}{122} \times \frac{1}{2} \times 22400 = 67.2$  [mL]

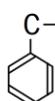
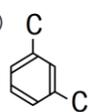
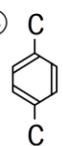
問3 Aは、NaOH水溶液と加熱することにより、C、D、Eに分離したのでエステル。分離操作によりB、Cはエーテル層に分離されたことから、ともに中性物質。Cは、金属Naと反応することからアルコール類。一方、水層にCO<sub>2</sub>を吹き込むと遊離し、エーテル層へ移ったDは、炭酸よりも弱い酸であるフェノール類。最後に、塩酸を加えて析出した結晶Eは、芳香族のカルボン酸である。

(Bについて)

C :  $123 \times \frac{12.0}{44.0} = 33.5$  (mg)    H :  $31.5 \times \frac{2.00}{18.0} = 3.5$  (mg)

$x : y = \frac{33.5}{12.0} : \frac{3.50}{1.00} \doteq 2.8 : 3.5 = 4 : 5$

組成式 C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>(式量 53)  $53n = 100 \sim 120$   $n = 2$ (整数) よって分子式 C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>

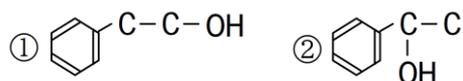
Bの異性体は、次の4種が考えられる。①  ②  ③  ④  ②2種

ベンゼン環の水素1個をニトロ基で置:

③3種 ④1種であり、Bは④である。

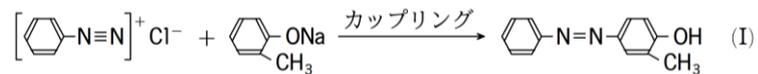
(Cについて)

Gに水素付加するとエチルベンゼンが得られるのでGはスチレン。Cは脱水するとGになるからベンゼン一置換体で、側鎖の炭素数2のアルコールである。考えられる構造は、下の通り。Cは、ヨードホルム反応を示すことから②である。



(D について)

D はフェノール類で，酸化するとサリチル酸 J に変化することから，フェノール性-OH 基に対してオルト位に側鎖をもつ。この側鎖は，カップリングにより得られたアゾ化合物が C<sub>13</sub> であるから，炭素数が 1 のメチル基である。よって D は *o*-クレゾール



(E について)

E は，キシレン B を酸化して得られたテレフタル酸 F の異性体で，加熱により容易に脱水して酸無水物 K に変化するのでフタル酸である。K は無水フタル酸。

(A について)

A は，E に C と D をそれぞれエステル結合させた構造をもつ。