

高3 化学総合 S・SA ～夏期講習会～＜解答＞◆第1回 炭化水素・立体異性◆

＜予習用問題＞

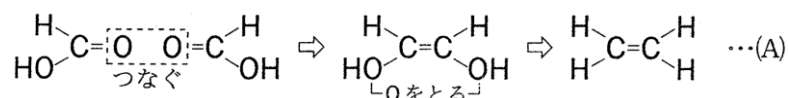
【1】

＜解答＞

(A) (エ) (B) (イ) (C) (オ) (D) (ア) (E) (キ) (F) (ウ) (G) (カ)

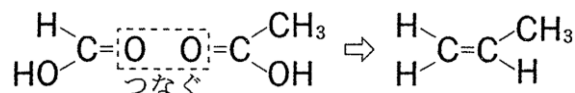
＜解説＞

(1) アルケンの KMnO_4 酸化では、ケトンとカルボン酸が生成するが、ケトンは銀鏡反応を示さず、一価のカルボン酸の中で銀鏡反応を示すのはギ酸のみ。ギ酸2分子からO原子を除いてつなぎ、さらに2個のOHからOを除くと、エチレンになる。

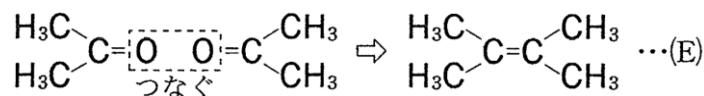


なお、アルケンは、オゾンとの反応でも分解される。

(2) エタノールの酸化で酢酸(D)が得られる。ギ酸と酢酸をO原子を除いてつなぐと、プロペン(プロピレン)になる((1)と同じ方法)。

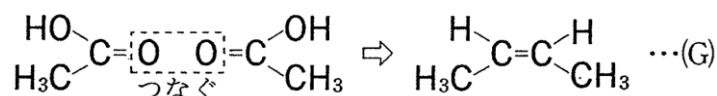


(3) ヨードホルム反応を示す化合物Fは、選択中ではアセトンのみ。



(4) 酢酸2分子をO原子を除いてつなぐと、2-ブテンになる((1)と同じ方法)。

2-ブテンには幾何異性体が存在する。



【2】

<解答>

(1) C_2H_2 : アセチレン (エチン) C_3H_4 : プロピン

(2) (a) A の構造式 : $CH_3-C\equiv C-CH_3$

B の構造式 : $H-C\equiv C-CH_2-CH_3$

(b) E : $CH_3-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-CH_2-CH_3$ F : $H-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-CH_2-CH_2-CH_3$

E の反応 : イ F の反応 : ア, オ

(c) ク, シ, ス,

(3)

(4)

<解説>

(1) 炭素間三重結合を1つもつ鎖状の炭化水素をアルキン C_nH_{2n-2} という。アルキンの名称は、アルカン (alkane) の語尾「アン (—ane)」を「イン (—yne)」にする。

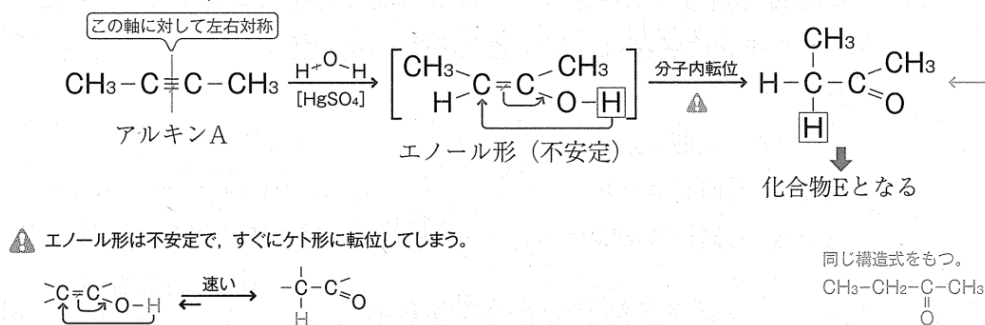
(2) (a) C_4H_6 の不飽和度は, $\frac{1}{2} \{4 \times 2 + 2 - 6\} = 2$ となり, A と B はアルキンなので

$C\equiv C$ の三重結合を1つもつ。C 骨格は C_4 なので,

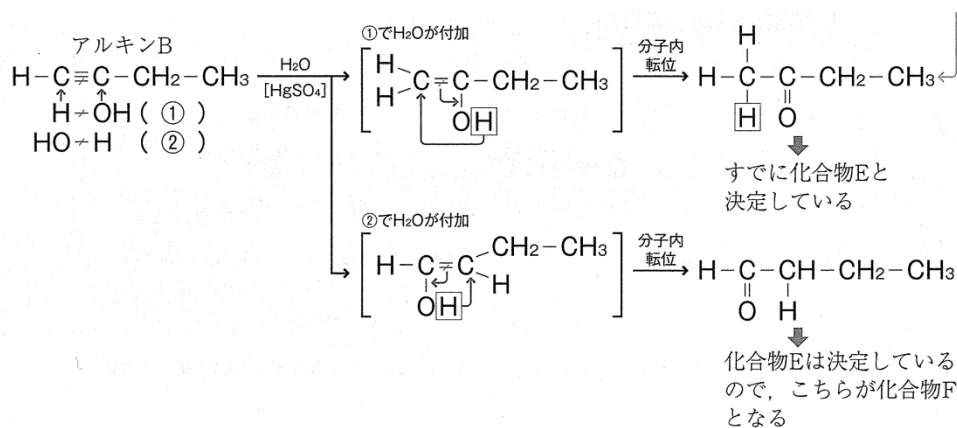


のいずれかとなる。実験1からアルキンAに水素を反応させて生成するアルケンCには幾何異性体が存在するので, 三重結合が末端ではないことが分かる。

(b) 実験2より, アルキンAに触媒 (水銀塩) を用いて H_2O を付加させると化合物Eが得られる。



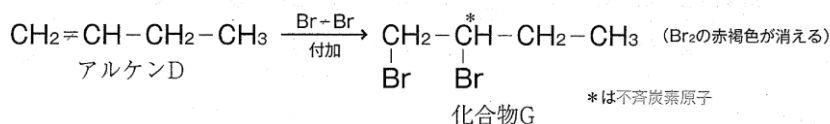
同様にアルキンBに H_2O を付加させると化合物EおよびFが生成するとあるので, 次のようになる。



よって、E、Fの構造式は、

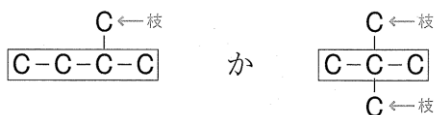


(c) 実験3より、実験1で得られたアルケンDに、Br₂を付加させると化合物Gが得られる。

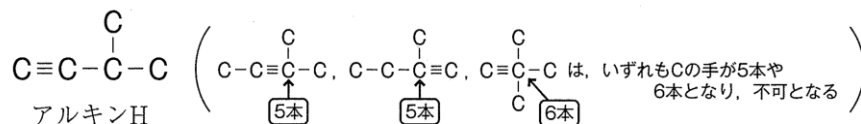


化合物Gは、不斉炭素原子が存在し(→(ク))、炭素骨格が直鎖状で(→(シ))、エチル基 C₂H₅-がある(→(ス))。

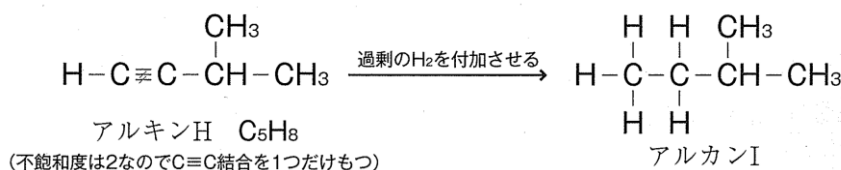
(3) C₅H₈のアルキンHに過剰のH₂を付加させて生成するアルカンIの炭素鎖に枝分かれが存在するため、Iの炭素骨格は、



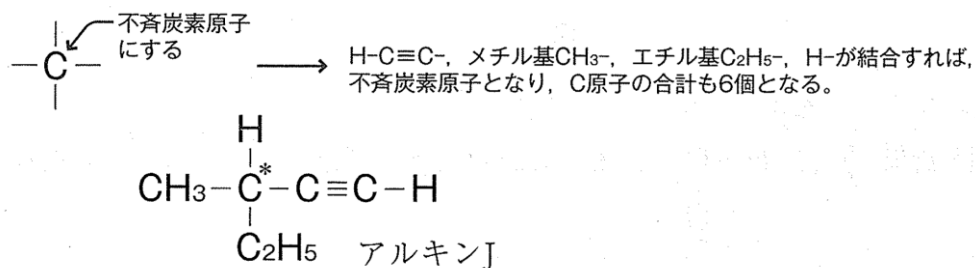
のいずれかと考え、H₂を付加させても炭素骨格には変化はないので、アルキンHのもつ炭素骨格も上の2つのいずれかになる。また、アルキンは三重結合を1つ持つことから、アルキンHが決定できる。



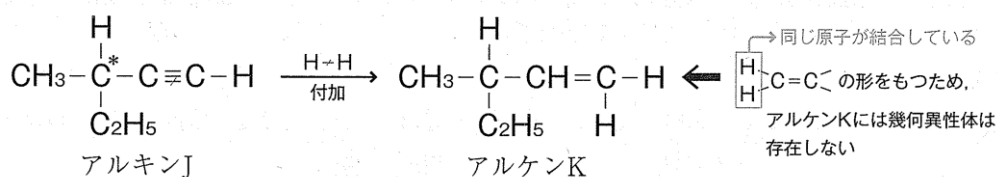
よって、



(4) C_6H_{10} のアルキン J は光学異性体が存在するので不斉炭素原子をもつ。



また、アルキン J に H_2 を付加させて得られるアルケン K には幾何異性体が存在しない。



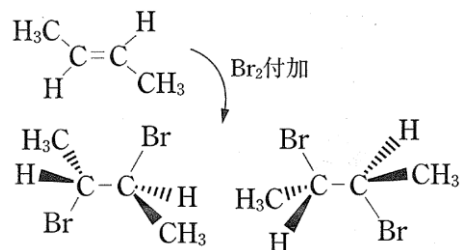
【3】

<解答> ウ

<解説>

右図参照。

二つの生成物は同じで、(ウ) と一致する。



【4】<解答>

問1 ア 4 イ 空間的 ウ 1 エ できない オ 生理作用
カ 必須アミノ酸

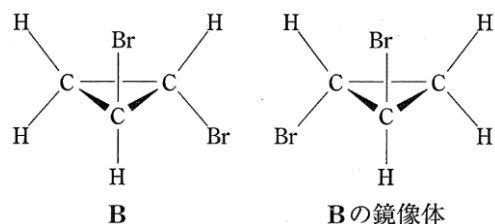
問2 B 問3 A

問4 H_A : なし H_I : 2 H_U : 2 問5 H_A, H_C, H_K

<解説>

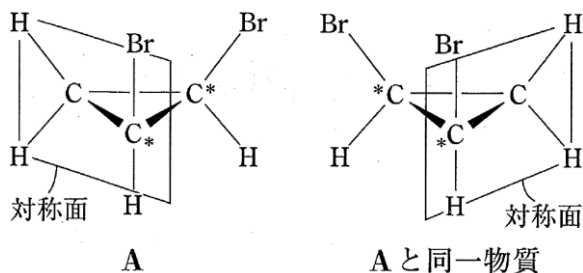
問1 不斉炭素原子は、互いに異なる4種類の原子または原子団が結合している炭素原子である。不斉炭素原子をもつ化合物には光学異性体が存在する。アミノ酸のカルボキシ基の結合した炭素原子を α 炭素原子といい、この炭素原子にアミノ基が結合したものを α -アミノ酸という。天然のタンパク質は20種類の α -アミノ酸からなる。このうちグリシン以外のアミノ酸の α 炭素原子は不斉炭素原子であるので、光学異性体が存在する。

問2 不斉炭素原子 C^* をもつ化合物 A, B の鏡像体を描いてみて、互いに重なり合うかどうかを調べる。化合物 B の鏡像体は重なり合わないので、光学異性体が存在する。

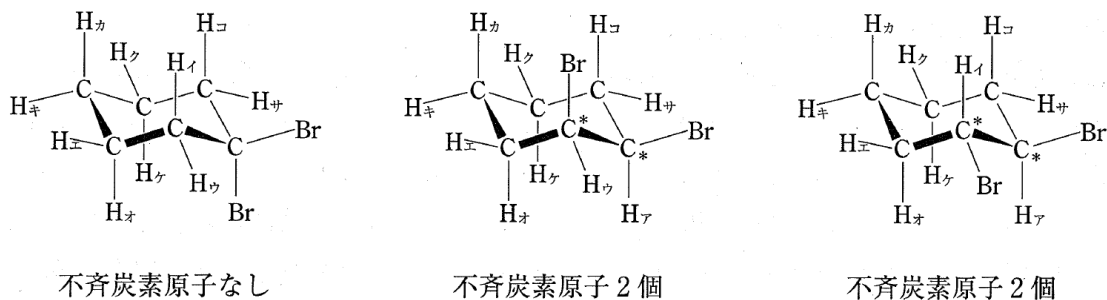


化合物 B は分子内に対称面をもたないので、光学異性体が存在すると考えてもよい。

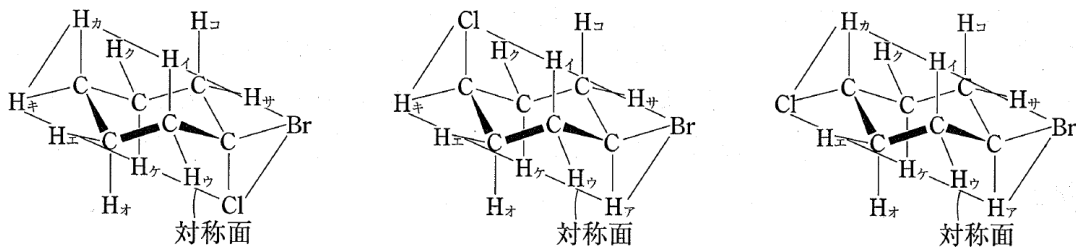
問3 化合物Aは2個の不斉炭素原子C*をもつが、その鏡像体は180°回転させると同一とわかる。分子内に対称面をもつため分子内で旋光性が打ち消されて、光学不活性になる。化合物Aは、化合物Bとは立体異性体の関係にあり、化合物Cとは構造異性体の関係にある。



問4 次図のC*は、不斉炭素原子を表す。



問5 次の構造をとると分子内に対称面があるので、不斉炭素原子をもたない。

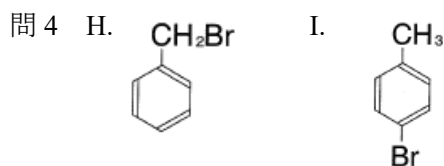
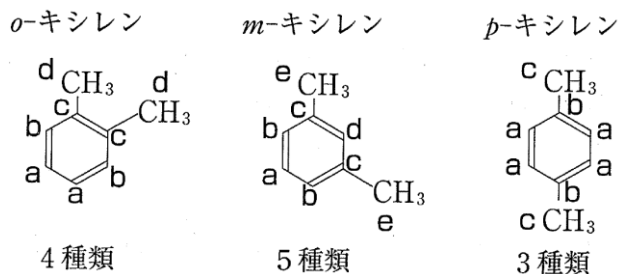


<演習問題>

【1】

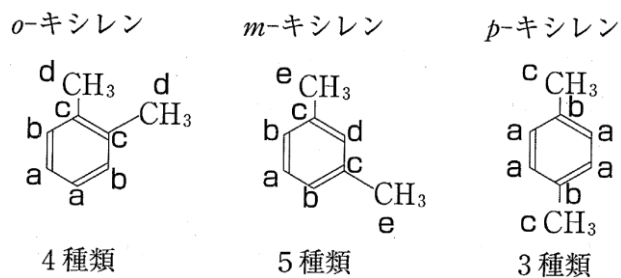
<解答>

問3

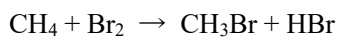


<解説>

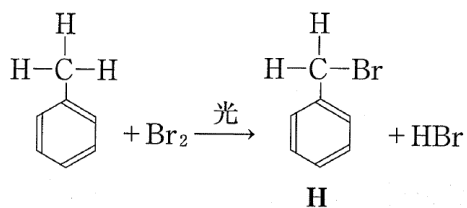
問3 エチルベンゼンの芳香族化合物構造異性体には次の *o*-キシレン, *m*-キシレン, *p*-キシレンが存在する。性質の異なる炭素原子を a, b, …のアルファベットで示す。



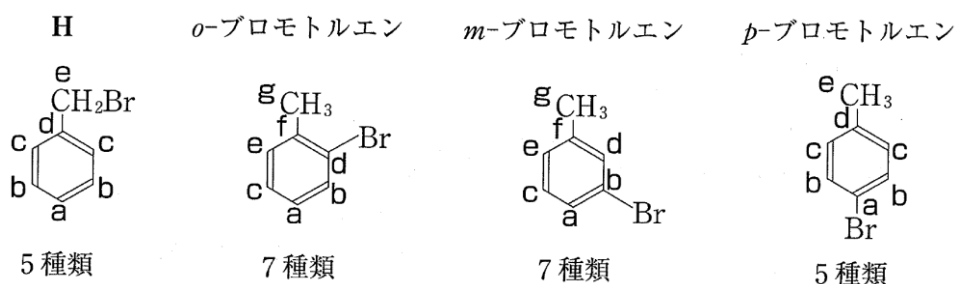
問4 メタンは臭素とともに光を照射すると、置換反応が起こる。



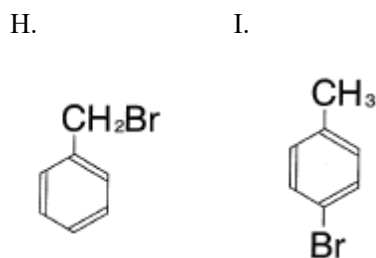
同様の反応がトルエンでも起こり、側鎖のメチル基の水素原子が置換される。



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。



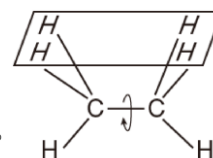
【2】

<解答>

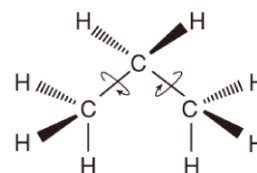
(3), (6)

<解説>

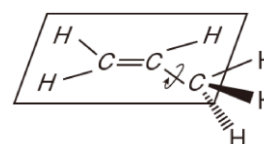
(1) C—C 単結合では、C—C の結合軸を回転軸にして、両側の原子が自由に回転できる。エタンにおいても C—C 軸は自由に回転しているが、ちょうど図のようになったとき、4 個の原子が同一平面上に位置できる。



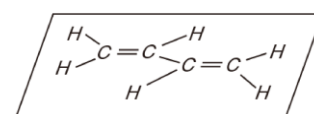
(2) プロパンにおいては、3 個の C 原子からなる平面を考えると、C—C 結合が自由に回転しているので、図のようになったとき、3 個の C 原子とそこに C—H (実線) で結合している 2 個の H 原子の計 5 個の原子が同一平面上に位置することができるようになる。



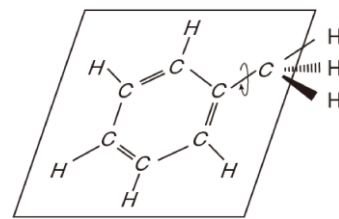
(3) アルケンでは、C=C 結合を構成する 2 個の C 原子とそれに結合する 2 個ずつの原子、計 6 個の原子は常に同一平面上に位置する。プロペンにおいては、C—C 結合は自由に回転しており、3 位の炭素に結合している H 原子のうちの 1 個が図の平面と同一平面上に位置できるときがある。このとき合計 7 個の原子が同一平面上に位置する。



(4) 図のように 1,3-ブタジエンを構成するすべての原子が同一平面上に位置することができる。



(5) ベンゼン環を構成する 6 個の C 原子とベンゼン環に直接結合する 6 個の原子は、すべて同一平面上に存在する。
ベンゼン環と置換基の間の C—C 結合は自由に回転できるので、メチル基の H 原子のうちの 1 個が図の平面と同一平面に位置できることがある。このとき、合計 13 個の原子が同一平面上に位置する。



(6) アルキンでは、 $\text{C}\equiv\text{C}$ 結合を構成する 2 個の C 原子とそれに結合する 1 個ずつの原子、計 4 個は常に同一直線上に存在する。
図のように、C—C 結合が自由に回転して、計 5 個の原子が同一平面上に位置するようになることはあるが、同一直線上に位置できるのは C—C 結合がどのような角度で回転しても、計 4 個までである。

