

高 3 化学総合 S・SA～夏期講習会～＜解答＞◆第6回 総合演習◆

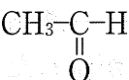
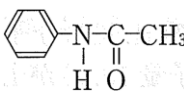
＜予習問題＞

【1】

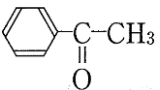
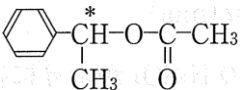
＜解答＞

問 1 化合物名：酸化銅（Ⅰ） 化学式：Cu₂O

問 2 化合物 D：酢酸ビニル 化合物 F：無水酢酸

問 3 化合物 E： 化合物 G：

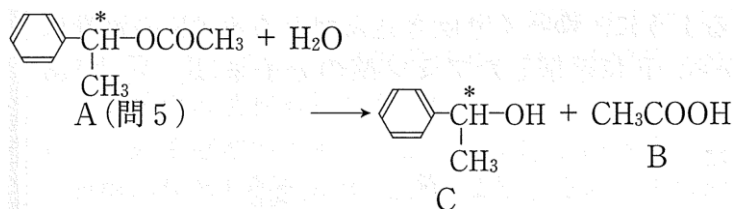
問 4 化合物 I：安息香酸 化合物 J：スチレン

問 5 化合物 H： 化合物 A：

＜解説＞

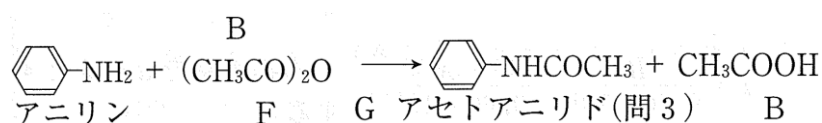
(d) より, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow{\text{酸化}} \text{CH}_3\text{CHO} \xrightarrow{\text{酸化}} \text{CH}_3\text{COOH}$
 エタノール E アセトアルデヒド B 酢酸

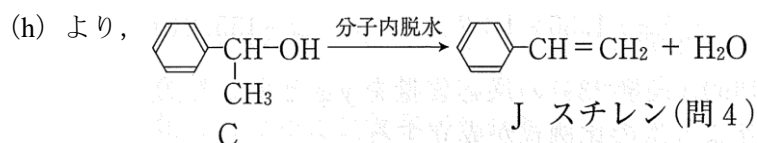
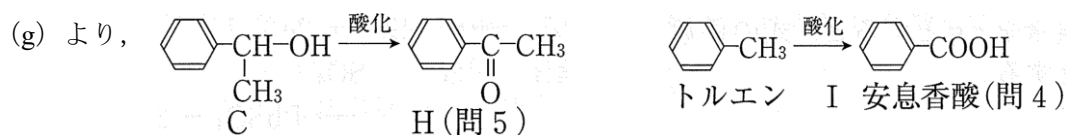
(b) より, A を加水分解すると, B 酢酸と不斉炭素原子をもつ C が生じたので A が決定する。



(c) より, $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H} + \text{CH}_3\text{COO}-\text{H} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ | \quad | \\ \text{C}=\text{C} \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{OCOCH}_3 \end{array}$
 アセチレン B D 酢酸ビニル(問 2)

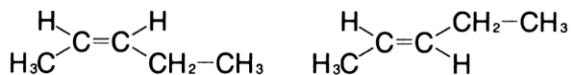
(f) より, $2\text{CH}_3\text{COOH} \xrightarrow{\text{脱水}} (\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$
 B F 無水酢酸(問 2)



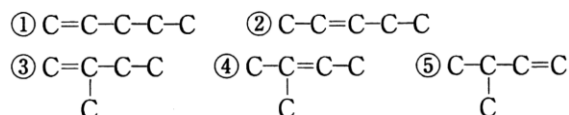


【2】

問 1

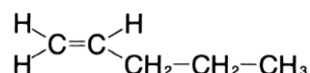


C_5H_{10} の不飽和数は 1 なので, 鎖状化合物には $\text{C}=\text{C}$ が 1 個含まれる。その構造異性体には, 次の①～⑤の 5 種類が考えられる(H を省略して示す)。

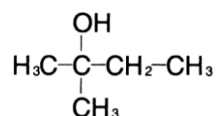


これらのうち, 立体異性体である幾何異性体 A1, A2 が存在するのは②である。

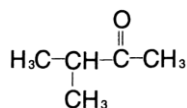
問 2 B.



G.

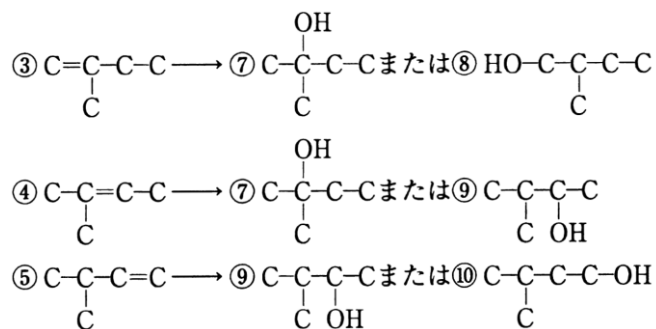


J.



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。

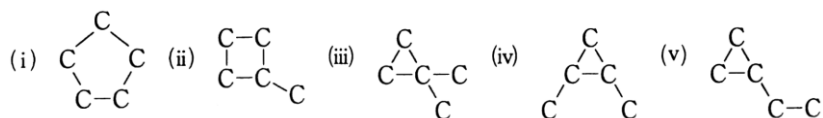


二クロム酸カリウムの希硫酸水溶液で酸化されない第三級アルコール G は⑦であり, 酸化された物質 J が水酸化ナトリウムとヨウ素によって黄色結晶を生じるヨードホルム反応を呈するのは, ⑨の $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-$ の構造が酸化されて $\text{CH}_3-\text{CO}-$ となった⑪ $\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ | \quad || \\ \text{C} \quad \text{O} \end{array}$ である。したがって, ④が C であり,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

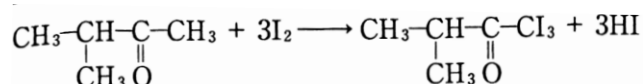
して示す)。



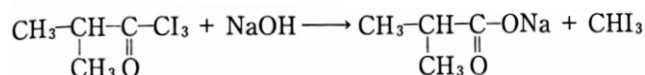
問 4 (1) $\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{COONa}$ (2) CHI_3 ((1)・(2)は順不同)

J のヨードホルム反応は次の 3 段階で進む。

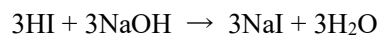
(i) CH_3 の H と I の置換



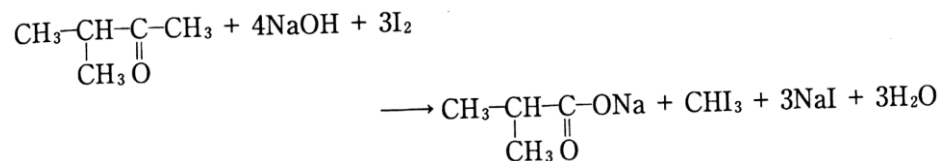
(ii) NaOH による CHI_3 の生成



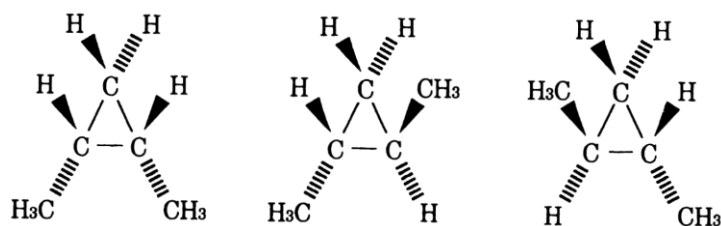
(iii) 酸 HI の中和



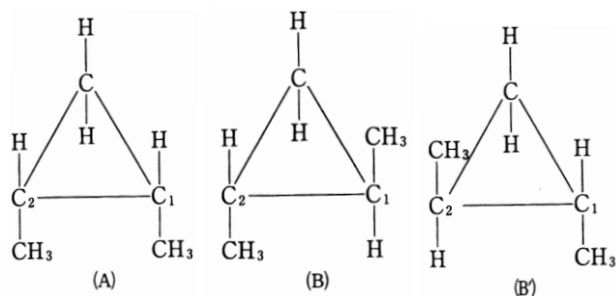
(i)+(ii)+(iii)より



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。



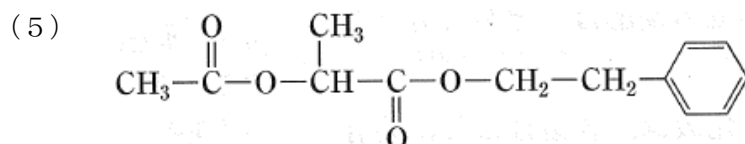
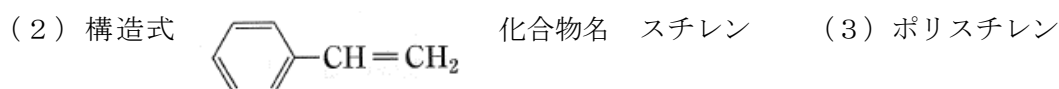
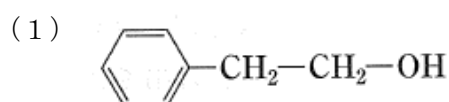
まず、環をつくった $\text{C}-\text{C}$ 単結合は回転できないので、2つのメチル基が環の平面に対して同じ側に固定されたシス形(A)と、反対側に固定されたトランス形

(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)と重なり合わないで、(B)と(B')は互いに光学異性体の関係になっている。

<演習問題>

【1】

<解答>

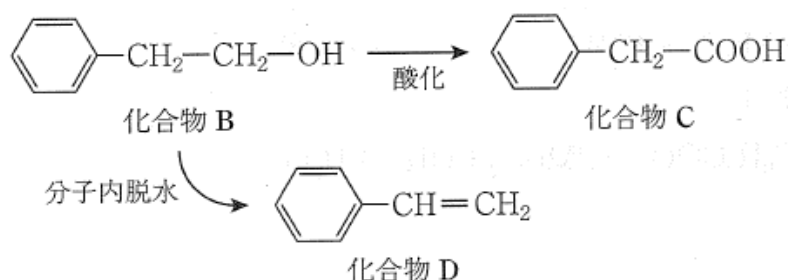


<解説>

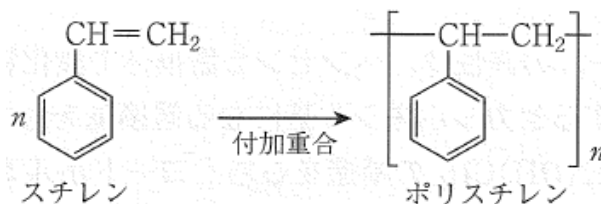
〔実験1〕水酸化ナトリウム水溶液を加えて加熱すると加水分解されることより、化合物Aはエステルである。

〔実験2〕芳香族化合物Bはヒドロキシ基をもつので、ベンゼン1置換体だと C₆H₅-CH₂CH₂OH、または、C₆H₅-CH(OH)CH₃、ベンゼン2置換体だと *o*-, *m*-, *p*-C₆H₄(CH₃)CH₂OH の異性体が考えられる。

〔実験3〕化合物Bを酸化するとカルボキシル基をもつ芳香族化合物Cを生じるので、化合物Bは第一級アルコールである。また、化合物Bを分子内脱水させると芳香族炭化水素Dが得られることにより、化合物Bはベンゼン1置換体の C₆H₅-CH₂CH₂OH と決まる。



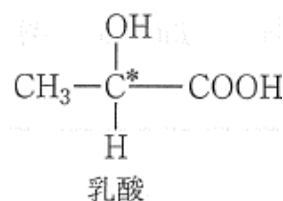
〔実験4〕 スチレン(化合物 D)を付加重合させるとポリスチレンが得られる。



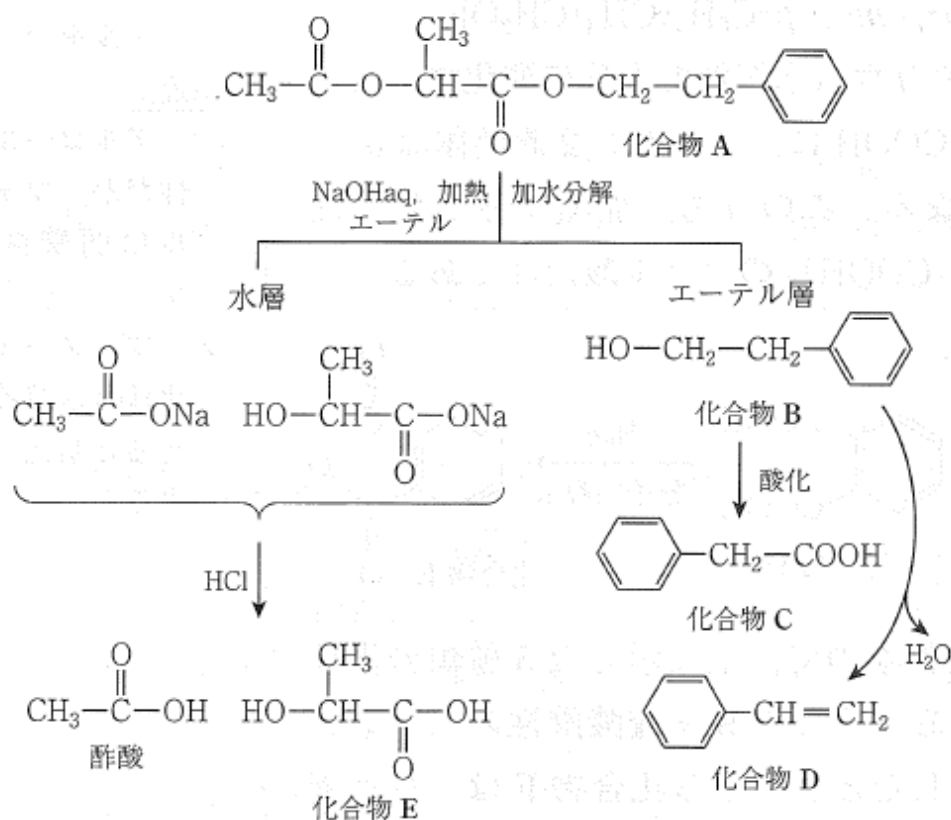
〔実験5〕 実験1で得られた水溶液中には酸のナトリウム塩が含まれており、濃塩酸を加えて酸性にすると酸が遊離する。ここでは、水溶液の蒸留により酢酸が留出したので、化合物 A には酢酸エステルの部分構造が含まれることになる。

〔実験6〕 化合物 A のエステル構成成分が1価カルボン酸の酢酸、1価アルコールの化合物 Bであることを考慮すると、実験5で残った水溶液中に含まれていた化合物 E(分子式 $C_3H_6O_3$)は、カルボキシ基とヒドロキシ基をもつと推定される。

〔実験7〕 化合物 E は水酸化ナトリウム水溶液を加えるとナトリウム塩を生じることよりカルボキシ基をもち、さらに不斉炭素原子が存在するので、右図に示した乳酸と決まる



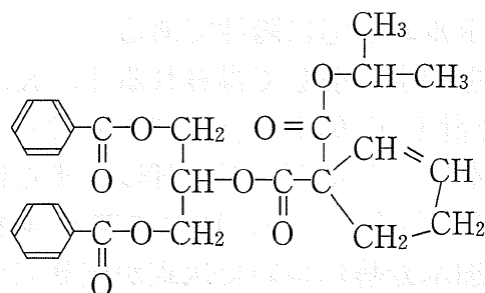
(C は不斉炭素原子)。以上より、化合物 A は乳酸のヒドロキシ基と酢酸の間でエステル結合し、乳酸のカルボキシ基と化合物 B のヒドロキシ基の間でエステル結合した構造となっている。実験全体の流れを以下に示す。



【2】

<解答>

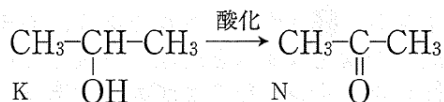
問1 J: 安息香酸 L: グリセリン 問2 ウ, オ 問3 24 g
問4



<解説>

問1 一価カルボン酸 J はトルエンを空気酸化しても得られるので安息香酸である。また L は油脂を構成するアルコールなので、グリセリンである。

問2 分子式 C_3H_8O の K を酸化して得られるカルボニル化合物 N は中性で、フェーリング液による反応に陰性であるから、K は第二級アルコール、N はケトンである。



(ア) K (C_3H_8O) の完全燃焼で生成する CO_2 と H_2O は 3 : 4 で、N (C_3H_6O) の完全燃焼で生成する CO_2 と H_2O は 1 : 1 である。(誤)

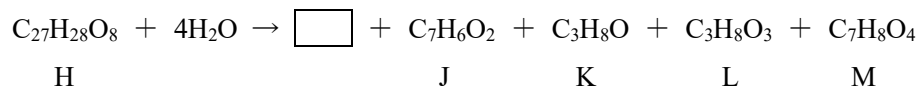
(イ) K はアルコールなので、ナトリウムと反応して水素を発生するが、炭酸水素ナトリウムとは反応しない。(誤)

(ウ) 構造異性体の関係にあるアルコールとエーテルでは、ヒドロキシ基をもつアルコールの方が沸点が高い。(正)

(エ) K は中性を示すが、アニリン塩酸塩は強酸と弱塩基からできた塩なので加水分解により酸性を示す。よって、これらの混合水溶液は酸性を示す。(誤)

(オ) K は $CH_3CH(OH)R$ 、N は CH_3COR の構造をもつので、ともにヨードホルム反応に陽性である。(正)

問3 H (炭素数 27) を加水分解して得られる J, K, L, M の炭素数を合計は 20 であり、H より 7 少ない。一方、H はエステル結合を 4 個もつので、加水分解について次式が成り立つ。



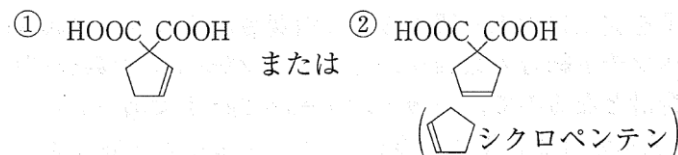
よって、 $\square = C_7H_6O_2$ となり、H は J を 2 個含むことがわかる。

H (分子量 480) 1 mol より J (分子量 122) 2 mol が生成するので、求める J の質量は、

$$\frac{48.0}{480} \times 2 \times 122 \div 24 \text{ [g]}$$

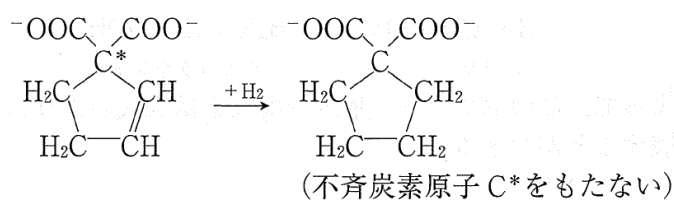
問4 分子式 $C_7H_8O_4$ の M は、同一炭素に 2 個の $-COOH$ が結合し、これを 2 個とも

—H に置き換えるとシクロペンテンになるので、次の①または②の構造が考えられる。



一方、不斉炭素原子 1 個をもつ H (分子式 $C_{27}H_{28}O_8$) には 1 分子の H_2 が付加して不斉炭素原子をもたない I (分子式 $C_{27}H_{30}O_8$) になる。このような変化では、H 内でエステル結合 J, K, L, M のうち、M にしか起こり得ない。これより、M は非対称形の①と決まる。

H 内でエステル結合した M



以上より、H 内の 4 個のエステル結合は次のように配置される。(M の部部以外には不斉炭素原子をもたないことに注意)

