

高3 化学総合 S・SA ～夏期講習会～＜解答＞◆第2回 アルコール・カルボン酸◆

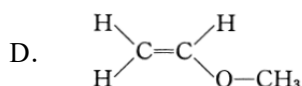
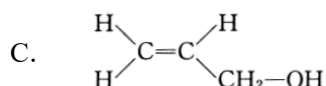
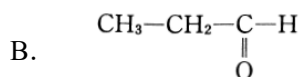
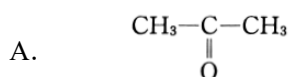
＜予習用問題＞

【1】

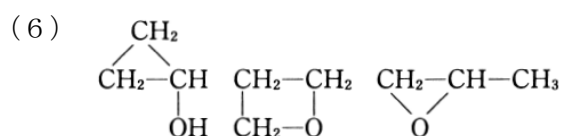
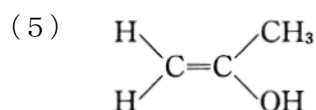
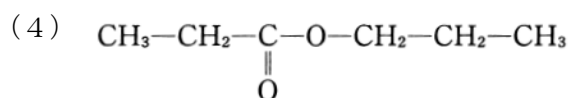
＜解答＞

(1) ア エーテル イ カルボニル

(2)



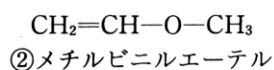
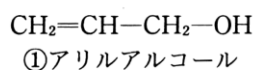
(3) エタノールはヒドロキシ基をもち分子間で水素結合をするため。(30 字)



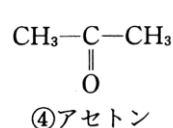
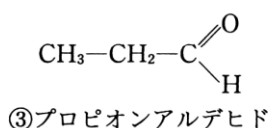
＜解説＞

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



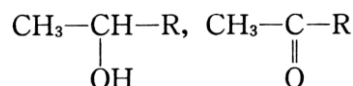
(B) $\text{C}=\text{O}$ をもつアルデヒド・ケトン



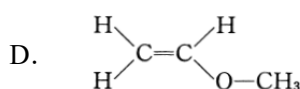
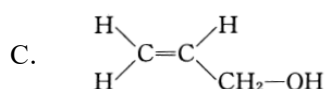
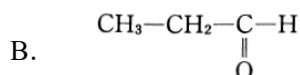
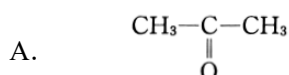
(1) 下線部①より最も沸点が高いのがアルコール，低いのがエーテルと考えられるので，A～D で最も沸点の高い C がアルコールで，最も低い D がエーテルであり，残り A, B はカルボニル基をもっている。

(ア) エーテル (イ) カルボニル

(2) ヨードホルム反応は，

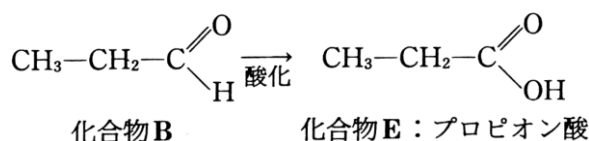
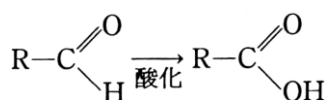


の構造をもつ化合物に塩基性溶液中でヨウ素を反応させるとヨードホルム CHI_3 の黄色沈殿を生じる反応で，A が陽性より，A は $\text{R}=\text{CH}_3$ のケトン④とわかる。銀鏡反応は，アルデヒド基の検出に用いられる反応で，B が陽性より，③とわかる。

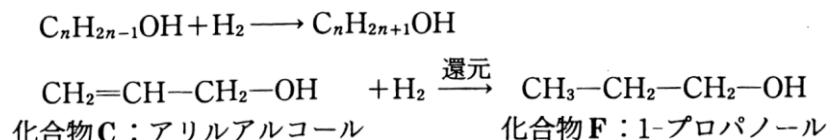


(3) エタノールはヒドロキシル基をもち分子間で水素結合をするため。(30 字)

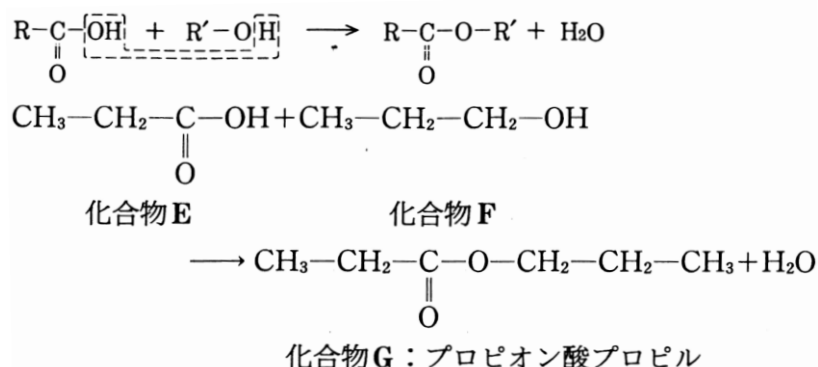
(4) アルデヒド基を酸化するとカルボン酸になる。



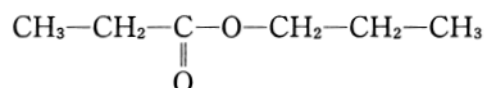
不飽和アルコールに水素を付加すると飽和アルコールになる。



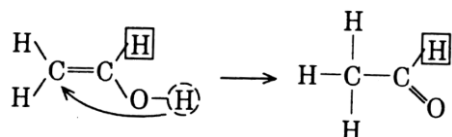
カルボン酸とアルコールの混合物に少量の濃硫酸を加え加熱するとエステルを生成する。



ゆえに構造式は

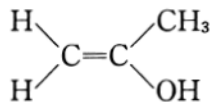


(5) ビニルアルコールは不安定で、水素が転位してアセトアルデヒドになる。



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



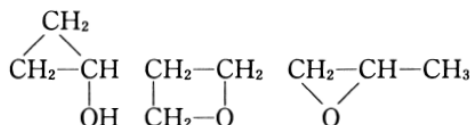
(6) 分子式 $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ の環式化合物は、次のように分けて考えていくとよい。

(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。

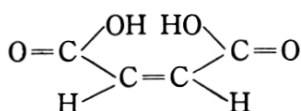


【2】

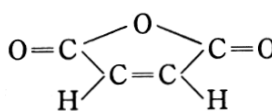
<解答>

(1) CHO

(2) A



B



<解説>

(1) CO_2 中の C : $4.55 \times \frac{12.0}{44.0} \div 1.24 [\text{mg}]$, H_2O 中の H : $0.93 \times \frac{2.00}{18.0} \div 0.103 [\text{mg}]$

O : $3.00 - 1.24 - 0.103 \div 1.66 [\text{mg}]$

よって C : H : O = $\frac{1.24}{12.0} : \frac{0.103}{1.00} : \frac{1.66}{16.0} \div 1 : 1 : 1$

すなわち 組成式は CHO

(2) A の分子量は $276 - 79.9 \times 2 \div 116$ であるから、 $116 \div 29 = 4$ より

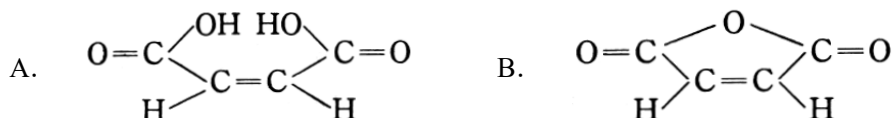
A の分子式は $C_4H_4O_4$

また、A は臭素と反応し、シストランス異性体があるから二重結合をもつ。

いま、A の価数を n とすると

$$\frac{2.00}{116} \times n = 1.00 \times \frac{34.5}{1000} \quad n \div 2 \text{ [価]}$$

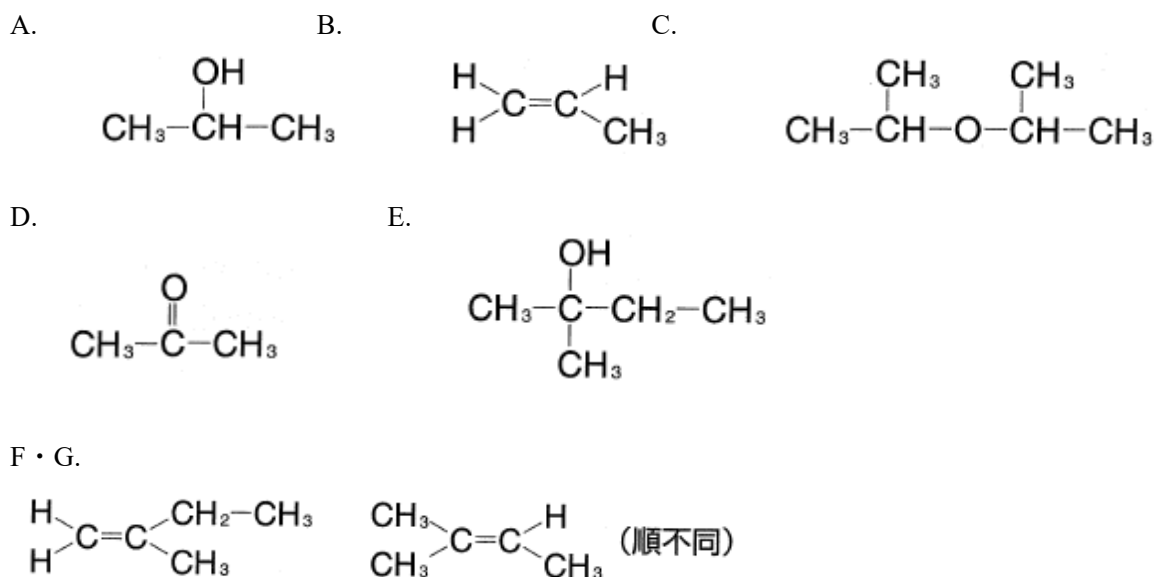
A は分子内脱水するから 2 価カルボン酸のシス形と考えられるので、その構造式は



【3】

<解答>

問 1

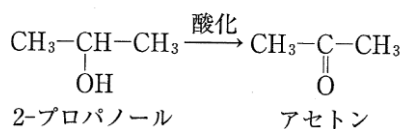
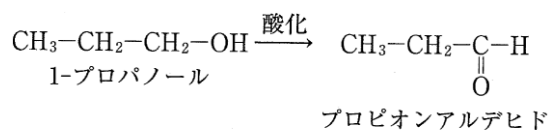


問 2 水素原子との結合数の少ない炭素原子にヒドロキシ基が付加する。(30 字以内)

<解説>

問 1 分子式 C_3H_8O のアルコールは、2 種類の構造異性体をもつ。

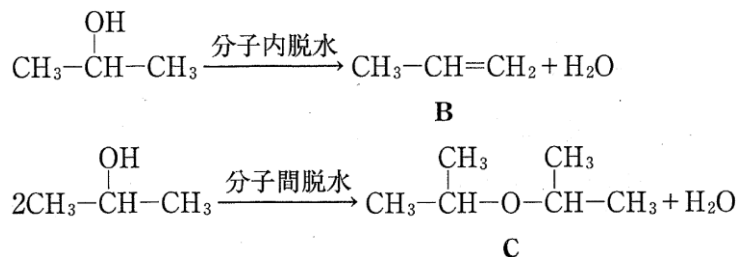
それぞれのアルコールを酸化すると次のようになる。



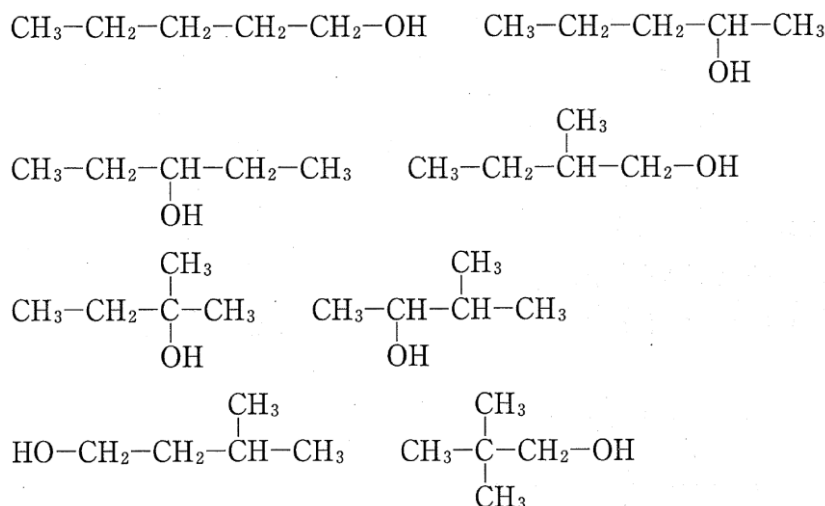
ヨードホルム反応は、 $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ —をもつアルコールや CH_3CO —をもつアルデヒドやケトンで起こる。

酸化生成物でヨードホルム反応を示すのはアセトンであるので、2-プロパノールがアルコール A で、アセトンが化合物 D である。

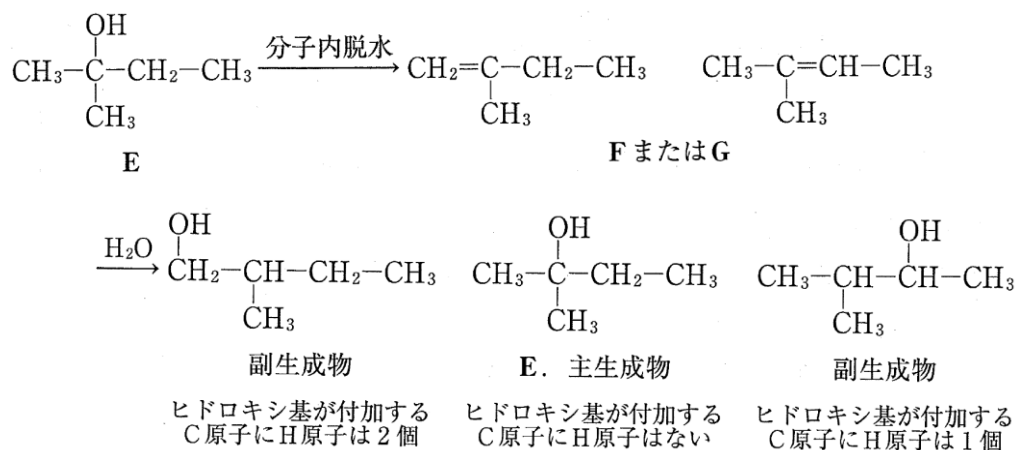
2-プロパノールを濃硫酸の存在下で加熱すると、高温では分子内脱水が起こりアルケンが、低温では分子間脱水が起こりエーテルが生じる。分子量の大きいエーテルのほうが沸点が高いので液体 C であり、気体 B がアルケンであるとわかる。



分子式 $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$ には 8 種類のアアルコールが存在する。



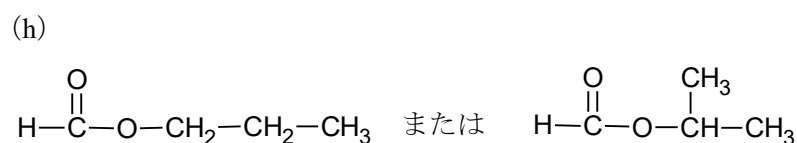
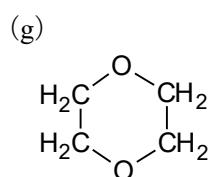
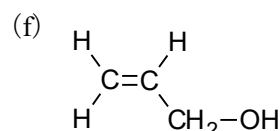
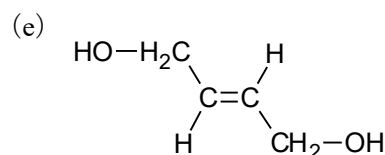
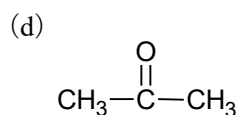
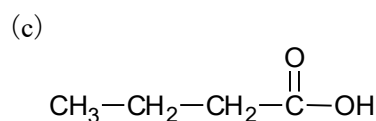
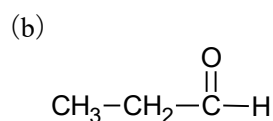
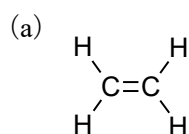
このうち、分子内脱水反応によって 2 種類の構造異性体を生成し、不斉炭素原子を含まないのが E である。E の分子内脱水で生じる F と G は、次のとおりである。



<演習問題>

【1】

<解答>



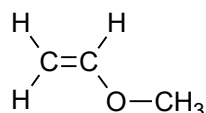
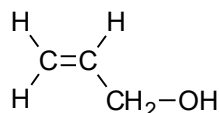
<解説>

$\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_{n-2}$ は不飽和度が 1 なので、二重結合または環構造を 1 つ有する。

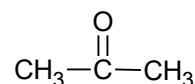
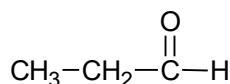
・ $n=2$ のとき C_2H_4 (エチレン) のみ

・ $n=3$ のとき $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$

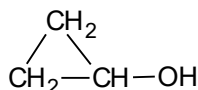
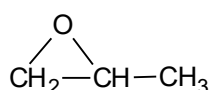
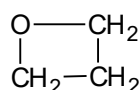
$\text{C}=\text{C}$ をもつもの



$\text{C}=\text{O}$ をもつもの



環をもつもの



・ $n=4$ のとき $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$

さらに多くの異性体がある。二重結合が 1 個で O が 2 つあるときは $\text{---}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C---O---}$ を有する、つまりカルボン酸かエステルが多い。

(a) 重合しやすいから $\text{C}=\text{C}$ 結合をもつ。 $n=3$, $n=4$ ではアルコールになったりするので常温で液体。ゆえに $n=2$ のエチレン。

(b) $\text{C} : \text{H} : \text{O} = \frac{62.1}{12} : \frac{10.3}{1} : \frac{27.6}{16} = 3 : 6 : 1$ より分子式は $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$

フェーリング液を還元するのでアルデヒド基をもつ。

(c) 中和されるには $-\text{COOH}$ が必要。 $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2=\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$ で直鎖分子は
 $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$ のみ。

(d) 二重結合がある場合、分子中に1つしかない。分子量を M とすると

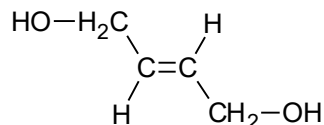
$$\frac{10}{M}=\frac{3.86}{22.4} \quad \text{より} \quad M=58 \quad \text{ゆえに、分子式は} \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$$

H_2 還元(付加)で第二級アルコールが必ず生じるのはアセトンのみ。

(e) $\text{C}=\text{C}$ はあるとしても1つであるから、分子量を M とすると

$$\frac{10}{M}=\frac{28.9}{254} \quad \text{より} \quad M=88 \quad \text{ゆえに、分子式は} \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$$

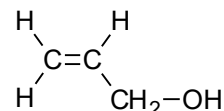
$\text{C}=\text{C}$ 結合に直接 $-\text{OH}$ が結合した構造や、1つの炭素原子に2つの $-\text{OH}$ が結合した構造は不安定であるので、条件をみたすのは



(f) 水素還元(付加)により分子量は2増加するので、分子量を M とすると

$$\frac{2}{M}=\frac{3.4}{100} \quad \text{より} \quad M=58 \quad \text{ゆえに、分子式は} \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$$

$\text{C}=\text{C}$ があり、 H_2 付加で第一級アルコールを生じるのは



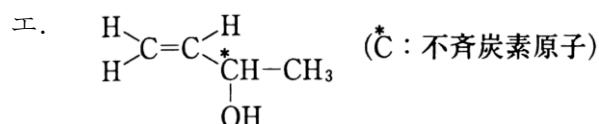
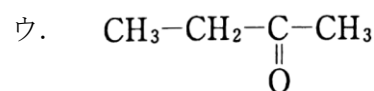
(g) 安定な環構造といえば、ベンゼンのような芳香族か、結合角が正四面体構造の 109.5° をとれるときの6員環である。

(h) 加水分解をうけるのはエステルであり、ギ酸が生じるのは HCOOC_3H_7 である。

【2】

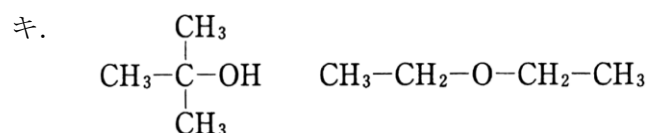
ア. アルコールのヒドロキシ基間に生じる水素結合

イ. 4種類, (い)



オ. $T_{\text{C}} > T_{\text{A}} > T_{\text{B}}$

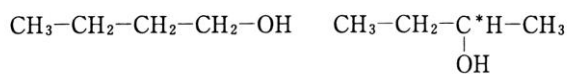
カ. 13種類



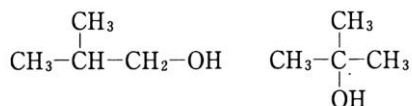
<解説>

分子式 $C_4H_{10}O$ の異性体には 5 種(光学異性体を含む)のアルコール $A_1 \sim A_5$ と 3 種のエーテル $A_6 \sim A_8$ がある。構造は以下のとおりである(C^* は不斉炭素原子)。

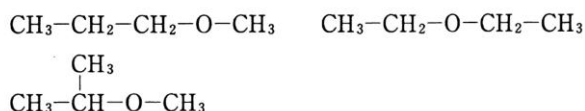
(アルコール：5 種)



(光学異性体が存在する)



(エーテル：3 種)

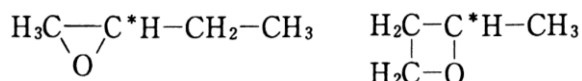


沸点は水素結合を形成するアルコールの方がエーテルよりも高い。アルコールの中では枝分かれの少ない炭素鎖をもつものほど沸点が高く、沸点の等しい A_3 と A_4 が互いに光学異性体である 2 - ブタノールと考えられる。実験 1 の操作で沸点の変化がなく $B_1 \sim B_8$ の中で最も沸点の高いものは、酸化されないアルコール A_5 (すなわち B_5)の 2 - メチル - 2 プロパノールである。

イ. 変化するものは $A_1 \sim A_4$ でヒドロキシ基が失われ、アルデヒドまたはケトンになるので、すべて沸点は低くなる。

ウ. 光学異性体である A_3 と A_4 の酸化生成物であるエチルメチルケトンである。

エ. 酸化生成物 $B_1 \sim B_4$ のアルデヒド、ケトンではない不飽和度 1 の物質を答えればよいから

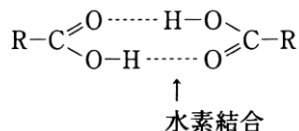


などの環状化合物も正解である。

オ. C はカルボン酸であり、 A よりも分子量が大きく、水素結合により二量体を形成することとキより、沸点の大小関係は

$$T_C > T_A > T_B$$

[カルボン酸の二量体]



カ. A 群は 8 個全部、 B 群は $B_1 \sim B_{3.4}$ (同一)の 3 個、 C 群は C_1 , C_2 の 2 個、計 13 個になる。

キ. 分子内に 2 種類の水素原子が存在するものを答える。