

高3 化学総合 S・SA～夏期講習会～＜解答＞◆第3回 エステル・油脂◆

＜予習用問題＞

【1】

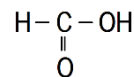
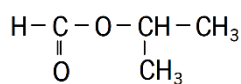
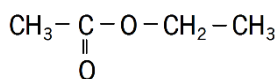
＜解答＞

(1) ジエチルエーテル, $2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$

(2) A

B

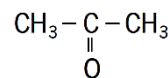
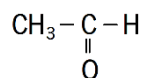
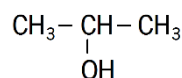
E



F

G

H



(3) C エタノール

D 酢酸

E ギ酸

G アセトアルデヒド

H アセトン

＜解説＞

A, B (分子式 $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$) は, 加水分解されるからエステルで, 加水分解生成物 C を濃硫酸で脱水すると, エチレンが生じることから, C はエタノール。エタノール (C) を酸化すると, アセトアルデヒド (G) を経て酢酸 (D) を生成する。よって, A は酢酸エチル $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ である。酢酸カルシウムを乾留するとアセトンを生じる。

一方, E は還元性を示すカルボン酸であるからギ酸。酢酸カルシウムを乾留すると, アセトンを生成するので, H はアセトン。アセトンは 2-プロパノールの酸化でも得られるから, F は 2-プロパノール。

ヨードホルム反応では $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-$ をもつアルコール, または $\text{CH}_3-\text{CO}-$ をもつアルデヒドやケトンで陽性である。よって, B はギ酸と 2-プロパノールのエステル, すなわちギ酸イソプロピルである。

【2】

＜解答＞

(1) オレイン酸, シス形

(2) (i) 884

(ii) 1.09 g

(3) 3 個

(4) 7 種類

＜解説＞

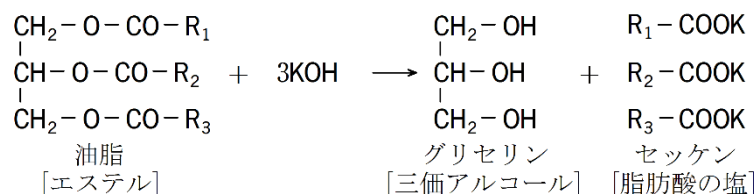
(1) 炭素数 n の鎖状アルキル基には最大 $2n+1$ (個) の水素原子が結合できる。

このとき, $\text{C}=\text{C}$ は存在しない。飽和アルキル基から $\text{C}=\text{C}$ が 1 つ増えるごとに H の数は 2 個ずつ減っていく。

すなわち, $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$: $\text{C}=\text{C}$ なし, $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{COOH}$: $\text{C}=\text{C}$ 1 つ

$\text{C}_n\text{H}_{2n-3}\text{COOH}$: $\text{C}=\text{C}$ 2 つまたは $\text{C}\equiv\text{C}$ 1 つ

(2) 油脂のけん化 (塩基による加水分解) は



(i) 油脂の平均分子量を M とおく。KOH (式量 56) の物質質量について

$$\frac{1.00}{M} \times 3 = \frac{190 \times 10^{-3}}{56} \quad M = 884.2 \div 884$$

(ii) 生成するグリセリン (分子量 92) の質量は

$$\frac{1.00}{884.2} \times 92 \div 0.104 \text{ [g]}$$

セッケンの質量を x [g] とおく。質量保存の法則より

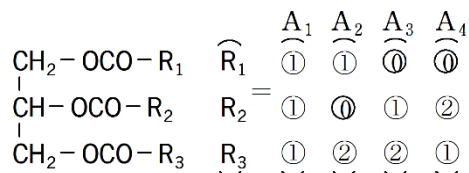
$$1.00 + 0.190 = 0.104 + x \quad x \div 1.09 \text{ [g]}$$

(3) 求める $C=C$ の数を n [個] とおく。分子中の $C=C$ 1 個につき、 I_2 が 1 個付加するので、 I_2 (分子量 254) の物質質量について

$$\frac{100}{884.2} \times n = \frac{85.8}{254} \quad n \div 3 \text{ [個]}$$

(4) 文中の脂肪酸を $C=C$ に注目して①, ②と表記する。

(3) より, 1 分子中に計 3 つの $C=C$ がある組み合わせは



(2) の分子量より, ①の脂肪酸としてパルミチン酸は不適。

(他のもの, 例えば A_1 は $92 + 282 \times 3 - 18 \times 3 = 884$ で適当。)

また, A_2, A_3, A_4 には不斉炭素原子があり, 光学異性体として 2 種類ずつ存在する。

以上より, $1 + 2 + 2 + 2 = 7$ [種類]

【3】

<解答>

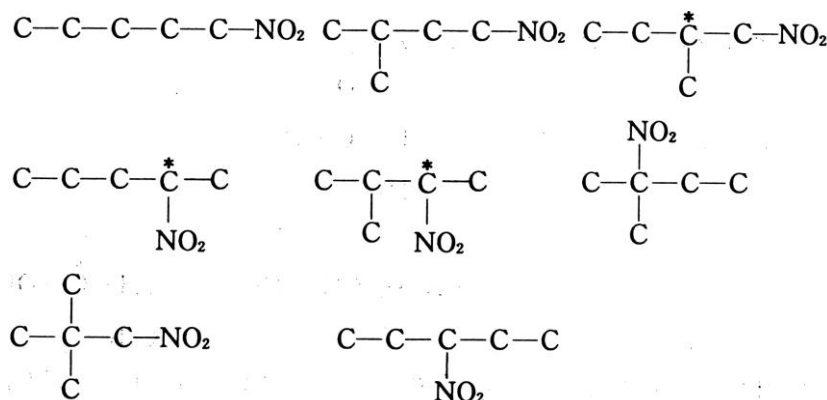
問 1 (ア) $-C_nH_{2n+1}$ (イ) 8 (ウ) 3

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 NO₂ 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。

<演習問題>

【1】

<解答>

- (1) C₃₉H₆₈O₅ (2) 1.1×10² mg (3) 8.0 mg (4)

<解説>

$$(1) \quad W_C = 343.2 \times \frac{12}{44} = 93.6 \text{ (mg)}$$

$$W_H = 122.4 \times \frac{2.0}{18} = 13.6 \text{ (mg)}$$

$$W_O = 123.2 - (93.6 + 13.6) = 16.0 \text{ (mg)}$$

$$\frac{93.6}{12} : \frac{13.6}{1.0} : \frac{16}{16} = 39 : 68 : 5$$

よって、エステル A の組成式は C₃₉H₆₈O₅(式量 616) となり、A の分子量は 616 であるから、分子式も C₃₉H₆₈O₅ となる。

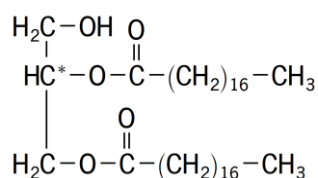
- (2) 分子式より、A には 1 分子中に 2 つのエステル結合がある。616 mg の A を加水分解するのに必要な KOH(式量 56) の質量は、

$$\frac{616 \times 10^{-3}}{616} \times 2 \times 56 = 0.112 \text{ (g)} \div 1.1 \times 10^2 \text{ (mg)}$$

- (3) A をする脂肪酸が 2 つとも飽和脂肪酸だと仮定したときよりも、本題の A は 1 分子中の水素原子の数が 8 個少ない。したがって、A は 1 分子中に 4 個の C=C を含む。616 mg の A に付加する水素の質量は、

$$\frac{616 \times 10^{-3}}{616} \times 4 \times 2.0 = 8.0 \times 10^{-3} \text{ (g)} \div 8.0 \text{ (mg)}$$

- (4) 下の分子は同じ分子式で表されるが、不斉炭素原子 C*を含むため不適。



【2】

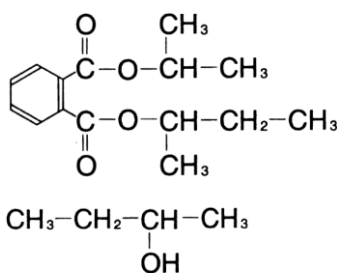
<解答>

- (1) $\text{CH}_3-\overset{*}{\underset{\text{OH}}{\text{CH}}}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ (2) $2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}+2\text{Na}\rightarrow 2\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}+\text{H}_2$
- (3) CH_3-CHO , アセトアルデヒド
- (4) H: $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ I: $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{COOH}$
- (5) カルボキシ基, エーテル結合
- (6) $\text{CH}_3-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ $\text{CH}_3-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{O}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_3$
- $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$

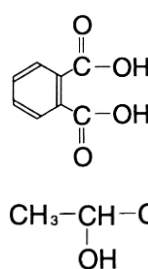
<解説>

- (1) A はエステルで次式のように加水分解される。
 $\text{A}+\text{H}_2\text{O}\rightarrow \text{E(酸)}+\text{F(エタノール)}$
 E の分子式は $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_3+\text{H}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_6\text{OC}_5\text{H}_{10}\text{O}_3+\text{H}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$
 E は COOH 基と不斉炭素をもつので, 乳酸。
- (4) B もエステルであり, 加水分解生成物の H はエチレングリコール, I はプロピオン酸。
- (6) D を $\text{R}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{O}-\text{R}'$ とおくと, $(\text{R}+\text{R}')$ の組合せは次の 3 通りのみ。 $(\text{R}, \text{R}' = -\text{H}$ は不適)
- $(\text{R}, \text{R}') = -\text{CH}_3$ と $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
 $-\text{CH}_3$ と $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ と $-\text{CH}_2\text{CH}_3$

【3】問 1 A.



B.



まず B の分子式を決める。B の 33.2mg に含まれる構成元素の質量は

$$\text{C} : 70.5\text{mg} \times \frac{12.0\text{g/mol}}{44.0\text{g/mol}} = 19.22\text{mg}$$

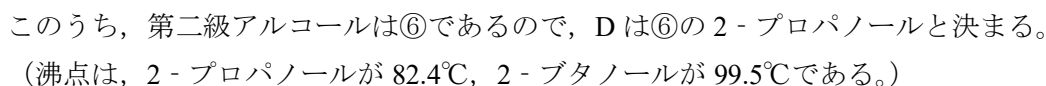
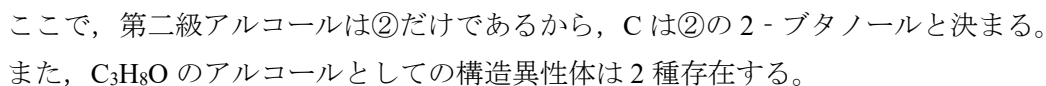
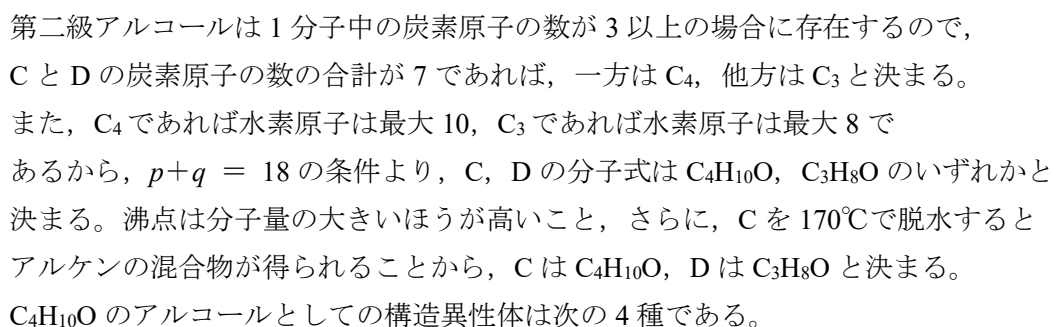
$$\text{H} : 10.9\text{mg} \times \frac{1.0\text{g/mol}}{18.0\text{g/mol}} = 1.21\text{mg}$$

$$\text{O} : 33.2\text{mg} - (19.22 + 1.21)\text{mg} = 12.77\text{mg}$$

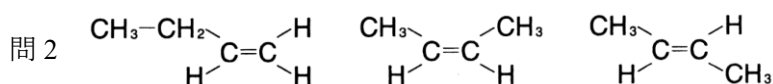
$$\text{よって, C : H : O} = \frac{19.22}{12} : \frac{1.21}{1} : \frac{12.77}{16} = 1.60 : 1.21 : 0.798 \div 0.798 \div 0.798 = 2 : 1.5 : 1 = 4 : 3 : 2$$

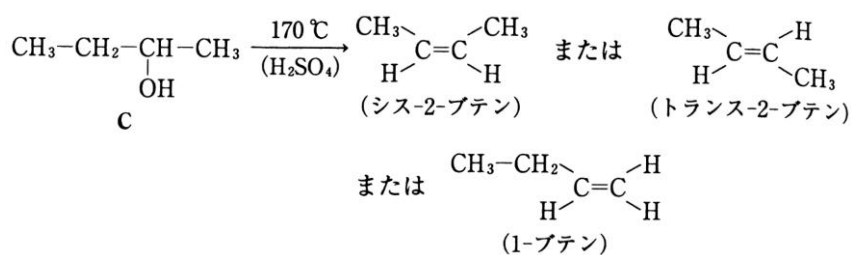
B の組成式は $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_2$ となる。ここで, B の分子量は 166 であるので,

題意より，C，D は第二級アルコールであり，また，A の分子式 $C_{15}H_{20}O_4$ に O が 4 原子含まれるから，A はジエステル，B はジカルボン酸であると推定される。よって，A の加水分解は次式で示される。



以上より、A とその加水分解生成物はそれぞれ次のように決定される。





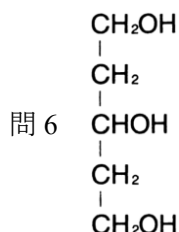
2-ブタノールを170℃で脱水すると、主に2-ブテンの幾何異性体の混合物が生成するが、多少の1-ブテンも生成するので、それらの混合物が得られる。

問3 E. HIO_3 酸化数：+5

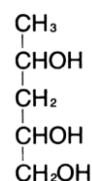
(1), (2)式それぞれについて、各原子の個数が反応によって変化しないことに基づいてEの分子式を決めればよい。 HIO_3 のヨウ素原子の酸化数を x とすると

$$+1+x+(-2)\times 3=0 \quad \therefore x=+5$$

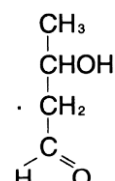
問4 6



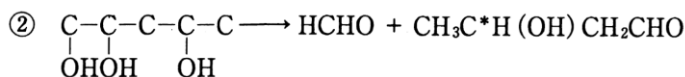
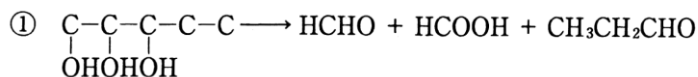
問5 F.



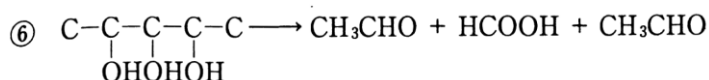
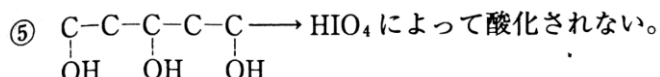
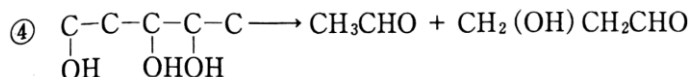
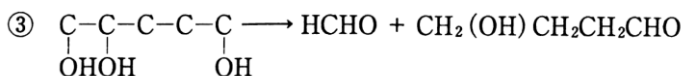
G.



炭素の直鎖状骨格とヒドロキシル基だけで $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_3$ の構造異性体を書くと、次の①～⑥の6種になる。そして、それぞれの酸化生成物を示す。



(C^* は不斉炭素原子)



反応生成物のうちで不斉炭素原子をもつGは $\text{CH}_3\text{C}^*\text{H}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CHO}$ である。したがって、Fは②となる。また、 HIO_4 とまったく反応しないのは、 $-\text{OH}$ のつく炭素原子が隣接していない⑤ということになる。