

本科 2 期 12 月度

解答

Z会東大進学教室

難関大化学／難関大化学 T



24章 有機化学演習①

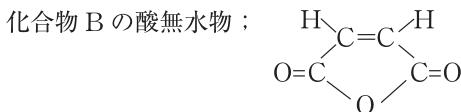
問題

■演習

【1】

解答

問1 化合物Bの名称；マレイン酸 化合物Bの分子量；116



問2 化合物Cの組成式；C₂H₆O 化合物Dの組成式；C₄H₁₀O

問3 触媒

問4 イオン反応式；CH₃CHO+3OH⁻+2[Ag(NH₃)₂]⁺→CH₃COO⁻+2H₂O+2Ag+4NH₃

理由；化合物Cの反応溶液には還元性をもつアルデヒドが存在し、化合物Dの反応溶液には還元性をもたないケトンが存在するから。(57字)

問5 名称；ヨードホルム 化学式；CHI₃

問6 イオン反応式；3C₂H₅OH+Cr₂O₇²⁻+8H⁺→3CH₃CHO+2Cr³⁺+7H₂O

Eの物質量；0.128 mol

問7 D; 2-ブタノール F; トランス-2-ブテン



解説

問1 炭素、酸素、水素のみからなる鎖状化合物A 1molを完全に加水分解したところ、化合物B、C、Dがそれぞれ1molずつ生成したことから(I)、化合物Aはエステル結合を2つ含むジエステルであることが推測される。よって、Aの加水分解にはいくつかのパターンが考えられるが、代表的なものを3つ挙げる。

- ① ジエステル + 2H₂O → アルコール + ジカルボン酸 + アルコール
- ② ジエステル + 2H₂O → カルボン酸 + ジオール + カルボン酸
- ③ ジエステル + 2H₂O → カルボン酸 + ヒドロキシ酸 + アルコール

また、1molの化合物Bは、白金触媒の存在下で水素1molを吸収(付加)したことから(II)、BはC=C結合を1つもつことがわかる。また、加熱によって分子内脱水し、酸無水物を生成することから、シス型のジカルボン酸であると考えられる。

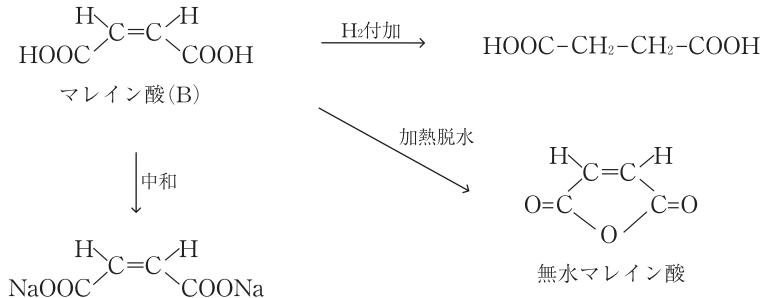
以上より、ジカルボン酸Bの分子量をMとすると、中和滴定の結果より

$$\text{ジカルボン酸B : NaOH} = \frac{0.290}{M} : \left(0.200 \times \frac{25.0}{1000}\right) = 1 : 2$$

$$\therefore M = 116$$

ジカルボン酸 B の構造を HOOC-R-COOH とおくと、R の式量は 26 (=116-45×2) であるので、R=C₂H₂ であると考えられる。さらに、C=C 結合を 1 つもつこと、シス型の化合物であることを考慮すると、B はマレイン酸であることがわかる。

B の水素付加、酸無水物への変化(加熱脱水)、中和の様子は以下のとおりである。



問2 B がジカルボン酸であることから、A の加水分解のパターンは①であり、したがって、C, D はアルコールであると考えられる。これは、C, D に金属ナトリウムの小片を加えると水素を発生することにも合致する(Ⅲ)。

化合物 C についての元素分析値より

$$\text{C 原子} : 96.8 \times \frac{12.0}{44.0} = 26.4 \text{ [mg]} \quad \text{H 原子} : 59.4 \times \frac{2.00}{18.0} = 6.60 \text{ [mg]}$$

$$\text{O 原子} : 50.4 - (26.4 + 6.60) = 17.4 \text{ [mg]}$$

$$\therefore \text{C : H : O} = \frac{26.4}{12.0} : \frac{6.60}{1.00} : \frac{17.4}{16.0} \doteq 2 : 6 : 1$$

よって、C の組成式は C₂H₆O である。

化合物 D についての元素分析値より

$$\text{C 原子} : 105.6 \times \frac{12.0}{44.0} = 28.8 \text{ [mg]} \quad \text{H 原子} : 53.9 \times \frac{2.00}{18.0} = 5.988 \text{ [mg]}$$

$$\text{O 原子} : 44.1 - (28.8 + 5.988) = 9.312 \text{ [mg]}$$

$$\therefore \text{C : H : O} = \frac{28.8}{12.0} : \frac{5.988}{1.00} : \frac{9.312}{16.0} \doteq 4 : 10 : 1$$

よって、D の組成式は C₄H₁₀O である。

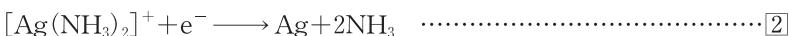
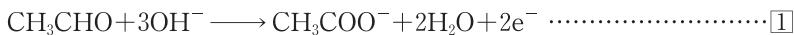
問3 銅線を加熱すると酸化銅(II)に変化する。アルコールに加熱した銅線を近づけると、第1級アルコールであれば酸化されてアルデヒドを、第2級アルコールであれば酸化されてケトンを生じる。このとき、加熱した銅線(酸化銅(II))は、酸化剤として働き、反応後は銅に戻る。つまり、銅は触媒として働いている。

問4、問5 C の分子式は、その組成式より、(C₂H₆O)_n と表されるが、n≥2 は構造的にありえない(n≥2 のときの不飽和度を計算すると負の値になる)。したがって、n=1 であり、分子式も C₂H₆O となる。

$$\text{※ C, H, O からなる化合物の不飽和度 } U = \frac{2 \times (\text{炭素数}) + 2 - (\text{水素数})}{2}$$

分子式が C₂H₆O のアルコールはエタノール CH₃CH₂OH のみであるから、これが化合物 C

であると決定できる。C(エタノール)に加熱した銅線を近づけるとこれが酸化され、特有臭で還元性を有するアセトアルデヒド CH_3CHO を生じる。よって、「化合物 C の反応溶液」にアンモニア性硝酸銀水溶液を加えて 60°C に温めると銀鏡反応を示す。銀鏡反応の様子を反応式で示すと

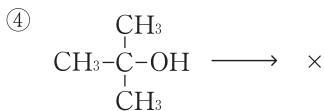
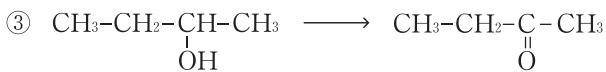
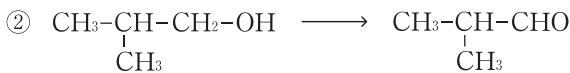
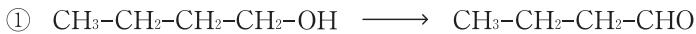


①式+②式×2より



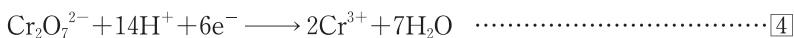
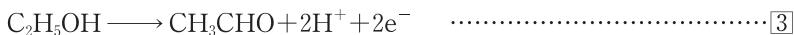
また、「化合物 C の反応溶液」には未反応のエタノールも存在すると考えられる。エタノールは $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})-$ の部分構造を有するので、「化合物 C の反応溶液」にヨウ素と水酸化ナトリウム水溶液を少量加えて温めるとヨードホルム CHI_3 の黄色物質を生じる。

D の分子式は、その組成式より、 $(C_4H_{10}O)_n$ と表されるが、これも同様に $n \geq 2$ は構造的にありえない($n \geq 2$ のときの不飽和度を計算すると負の値になる)。したがって、 $n=1$ であり、分子式も $C_4H_{10}O$ となる。D として考えられるアルコールおよびその酸化生成物は以下の 4つである。



Dに加熱した銅線を近づけると特有臭が生じたので、Dは酸化されてアルデヒドかケトンを生じているが、「化合物Dの反応溶液」にアンモニア性硝酸銀水溶液を加えて60℃に温めても銀鏡反応を示さなかったので、ここでは還元性を有しないケトンを生じたと考えられる。よって、Dは③の2-ブタノール $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_3$ 、その酸化生成物はエチルメチルケトン $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CO-CH}_3$ であると決定できる。「化合物Dの反応溶液」には酸化生成物のエチルメチルケトンと未反応の2-ブタノールが存在すると考えられる。両者とも $\text{CH}_3\text{CH(OH)-}$ または $\text{CH}_3\text{CO-}$ の部分構造をもつて、「化合物Dの反応溶液」にヨウ素と水酸化ナトリウム水溶液を少量加えて温めるとヨードホルム CHI_3 の黄色物質を生じる。

問6 C(エタノール)は、酸性条件下で二クロム酸カリウムによって酸化され、E(アセトアルデヒド)となる。この反応の様子を反応式で示すと



〔3〕式×3+〔4〕式より



エタノール(分子量 46.0)と二クロム酸カリウム(式量 294.0)の各物質量は

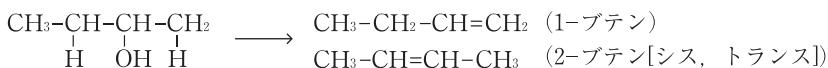
$$\text{エタノールの物質量} : \frac{0.760 \times 19.8}{46.0} = 0.3271 \text{ [mol]}$$

$$\text{二クロム酸カリウムの物質量} : \frac{12.5}{294.0} = 4.251 \times 10^{-2} \text{ [mol]}$$

反応したエタノールと二クロム酸カリウム、生成したアセトアルデヒドの物質量の比は、反応式より $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} : \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 : \text{CH}_3\text{CHO} = 3 : 1 : 3$ である。よって、二クロム酸カリウムはすべて消費され、エタノールが残る。生成したアセトアルデヒドの物質量は、消費した二クロム酸カリウムの物質量の 3 倍である。

$$4.251 \times 10^{-2} \times 3 = 0.1275 \text{ [mol]}$$

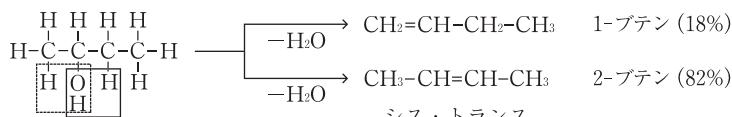
問7 アルコール C(エタノール), D(2-ブタノール)にそれぞれ濃硫酸を加えて 165°C に加熱すると、分子内脱水が起こり、アルケンが生成する。



2-ブタノールからは 3 種類のアルケンが生成するが、ザイチエフ則より、2-ブテンが主生成物であると推測できる。また、2-ブテンをオゾン分解すると、アセトアルデヒドのみが生成するため、条件と矛盾しない(1-ブテンをオゾン分解すると、ホルムアルデヒドとプロピオンアルデヒドが生成する)。また、幾何異性体であるシス-2-ブテンとトランス-2-ブテンでは、トランス-2-ブテンの方が、立体配置が安定であり、主生成物になりえると推定できる。

《参考》ザイチエフ則

ザイチエフ則によると、-OH の結合している炭素原子に隣接する炭素原子が複数存在する場合、その炭素原子に結合する水素原子の数の少ないほうから水素原子が脱離しやすく主反応(主生成物)となりうる。たとえば、2-ブタノールの脱水反応の場合は以下のとおりであり、2-ブテンの生成率がかなり高くなっている。



【2】

解答

問1 触媒

問2 ×

理由：サリチル酸メチルは水酸化ナトリウムと水溶性の塩を形成し、ベンゼンで抽出できなくなるため。

問3 分液漏斗

問4 (口)

問5 (口)

問6 (二)

問7 再結晶

問8 生成物 A；サリチル酸メチル $C_6H_4(OH)COOCH_3$

生成物 B；アセトアニリド $C_6H_5NHCOCH_3$

問9 50.0%

問10 (ハ)

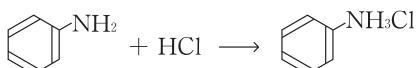
解説

〔実験1〕 サリチル酸、メタノール、濃硫酸を混合しているので、エステル化が起こり、サリチル酸メチルが合成される。



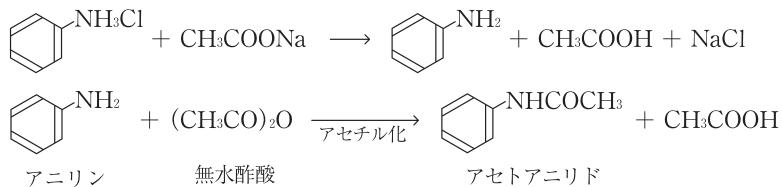
反応液に含まれているのは、未反応のサリチル酸とメタノール、触媒の硫酸、生成物のサリチル酸メチルと水である。ここに炭酸水素ナトリウム水溶液を加えると、サリチル酸と硫酸は中和して塩になり(二酸化炭素が発生)、水に溶解する。また、メタノールも水に溶解する。ここにベンゼンを加えると、サリチル酸メチルはベンゼンに溶解する。分液漏斗を使ってこの液の水層を取り出し、ベンゼン層のみを残す。そしてここに水を加えてベンゼン層を洗浄する。この時点では分液漏斗にはサリチル酸メチル、ベンゼン、水が含まれることになる。この液を蒸留すると、最初は水とベンゼンの混合物(混合比9:91)が留出していく(これが白濁している原因)。さらに温度を上げていくと留出物に占めるベンゼンの割合は減少し、100°C近くになれば純水が留出する。さらに220°C付近まで温度を上げると、サリチル酸メチルが留出する。

〔実験2〕 アニリンに濃塩酸、酢酸ナトリウム、無水酢酸を混合しているので、アセチル化が起こり、アセトアニリドが合成される。問5の問題文にも示されているように、アセトアニリドを収率良く得るために、アニリンと無水酢酸を直接反応させるのではなく、水溶液中で行うとよい。よって、まずはアニリンを水溶性のアニリン塩酸塩にしている。



しかし、アニリン塩酸塩は無水酢酸と反応しにくいので、ここに酢酸ナトリウムを加えてア

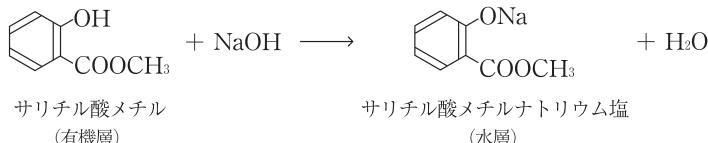
ニリン塩酸塩をアニリンに戻してから無水酢酸と反応させているのである。



ここで生じる沈殿がアセトアニリドであり、これをろ過して分離する。この状態では沈殿に不純物が付着しているので、一旦熱湯に溶解させ、再結晶によって精製する。

問1 濃硫酸はエステル化の触媒として加えられている。また、濃硫酸はエステル化により生じた水を吸収するので、平衡をエステル合成の方へ移動させ、収率を上げる役割も担う。

問2 下線部②で、炭酸水素ナトリウム水溶液を加えた理由は、触媒として加えた硫酸と未反応のサリチル酸を中和して塩にし(サリチル酸メチルは反応しない)、後の抽出操作でこれらとサリチル酸メチルを分離するためである。もし炭酸水素ナトリウム水溶液の代わりに水酸化ナトリウム水溶液を用いると、サリチル酸メチルも中和されて塩になり、サリチル酸メチルは、硫酸やサリチル酸と分離することができなくなる。



問4 約70℃程度で水(沸点100℃)とベンゼン(沸点80℃)が共沸するため、最初は水とベンゼンの混合物(混合比9:91)が留出してくる。このため、初期の留出物は白濁している。

問5 アニリン塩酸塩をアニリンにしてから無水酢酸と反応させるために酢酸ナトリウムを用いる。

問6 ろ液にはさまざまな物質が溶解しているが、アセトアニリドも極微量だけ溶解している。つまり、ろ液はアセトアニリドが飽和している溶液ともいえる。したがって、ろ液を戻しても容器の内壁についた結晶がこれに溶けることはなく、結晶の損失はない。よって、ろ液を使って付着した沈殿物を注ぎだしてもよいのである。

問9 [実験1]ではサリチル酸に対してメタノールが過剰に加えられているので、収率はサリチル酸の物質量で考えればよい。サリチル酸、サリチル酸メチルの分子量はそれぞれ138、152であるから、理論収量は

$$27.6 \times \frac{152}{138} = 30.4 \text{ [g]}$$

実際には、サリチル酸メチルの液体(A)が15.2g得られたので、収率は

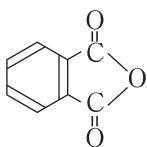
$$\text{収率} = \frac{\text{実際に得られた量}}{\text{理論収量}} \times 100 = \frac{15.2}{30.4} \times 100 = 50.0 \text{ [%]}$$

問10 サリチル酸メチルの合成反応に該当するのは、(ハ)縮合と(ホ)エステル化である。一方、アセトアニリドの合成反応に該当するのは、(ハ)縮合と(リ)アセチル化である。よって、(ハ)が共通である。

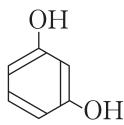
【3】

解答

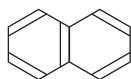
問1 A;



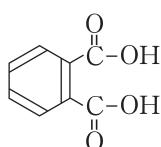
B;



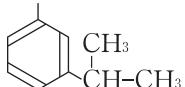
C;



D;



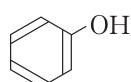
E; $\text{CH}_3\text{-CH-CH}_3$



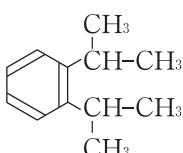
F; $\text{CH}_3\text{-C(=O)-CH}_3$



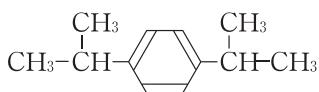
G;



H;



I;



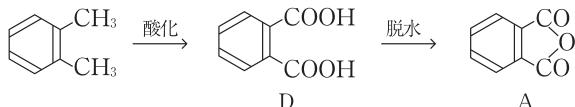
問2 クメン法

問3 3

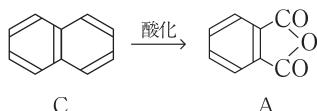
問4 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca} \longrightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{CaCO}_3$

解説

o-キシレンを過マンガン酸カリウムで酸化すると、フタル酸(化合物D)が得られ、フタル酸を加熱すると分子内脱水により無水フタル酸(化合物A)が生成する。

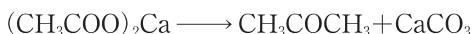


無水フタル酸は、分子式 C_{10}H_8 のナフタレン(化合物C)を酸化バナジウム V_2O_5 を触媒として酸化しても得られる。

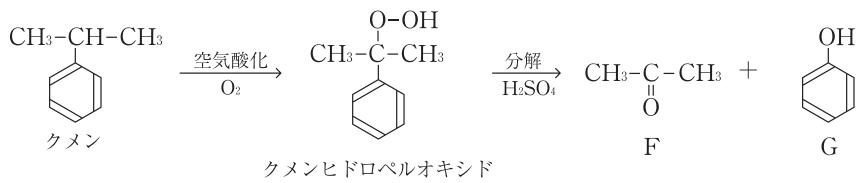


フルオレセインの構造式の下部が無水フタル酸に由来することを確認しておこう。

化合物Fは酢酸カルシウムの熱分解(=乾留)で生成することから、アセトンであり、沸点56°Cの無色の液体であることとも矛盾しない。



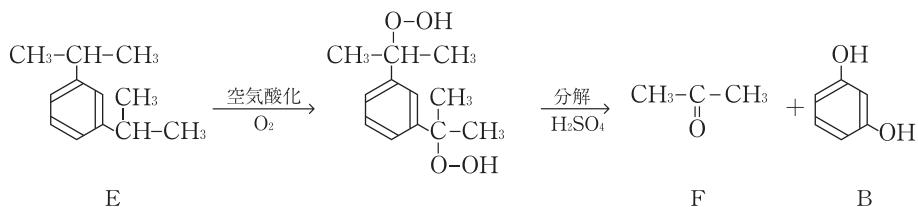
また、化合物Gはベークライト(フェノール樹脂)の原料として用いられるので、フェノールもしくはホルムアルデヒドが推定されるが、「F(アセトン)とGの工業的製法」とあるから、この工業的製法はクメン法と推測され、したがってGはフェノールである。



下線部(a)から、クメンを高温で酸素と反応させクメンヒドロペルオキシドとし、酸で分解することでフェノールとアセトンが得られるとすれば矛盾がない。よって、化合物Eはクメンに類似した構造をもつ芳香族炭化水素であることが推測される。Eはベンゼン環に同一のアルキル基を2つもつ。2つのアルキル基の位置の違いにより、3つの化合物が存在するというのは、オルト位、メタ位、パラ位の二置換体の位置異性体に他ならない。同一のアルキル基をもつベンゼン二置換体に、新たに同一のアルキル基を置換させることで生じる三置換体の数が、3種類得られる化合物Eはメタ位、2種類得られる化合物Hはオルト位、1種類しか得られない化合物Iはパラ位の二置換体であったことがわかる。



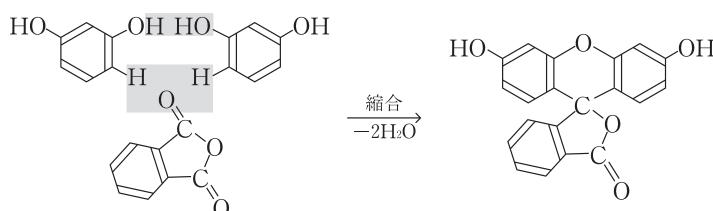
このようにして得られる三置換体は、同一のアルキル基を3つもつので、その位置異性体の数は、3種類である。以上を踏まえると、分子式 $C_{12}H_{18}$ の化合物 E はメタ位に2つのイソプロピル基 $-CH(CH_3)_2$ をもつ芳香族炭化水素であると推定される。よって、化合物 H はオルト位、化合物 I はパラ位にイソプロピル基をもつ化合物である。E に、クメンと同様の反応が起こるとすると、次のように考えることができる。



Bはメタ位に2つのヒドロキシ基をもつレゾルシノールである。ちなみに、レゾルシノールのオルト位の位置異性体をカテコール、パラ位の位置異性体をヒドロキノンという。

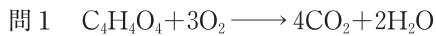
《参考》フルオレセイン

フルオレセインは、2分子のレゾルシノールと1分子の無水フタル酸が以下のように縮合してできたものである。

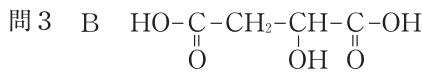


添削課題

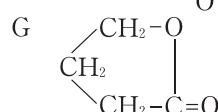
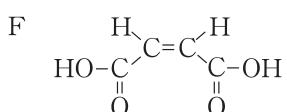
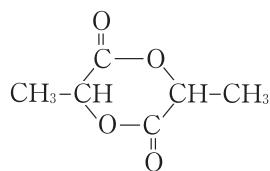
解答



問2 74.8



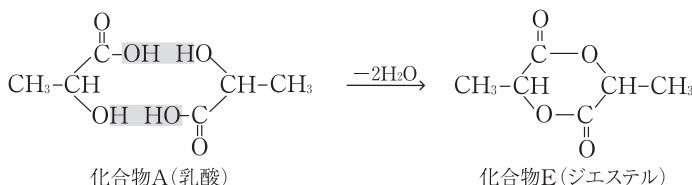
E



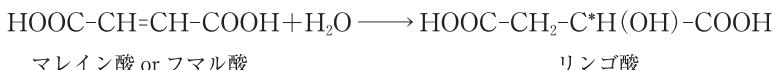
問4 あ; COOH い; OH

解説

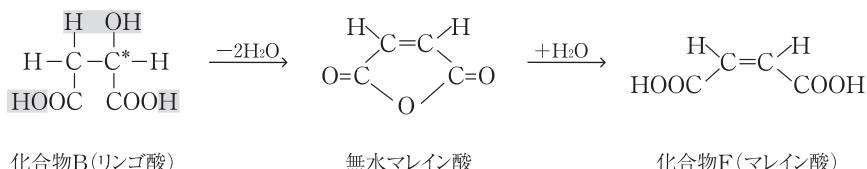
化合物 A を加熱することによって 2 分子が縮合して 2 つのエステル結合をもつ化合物 E(ジエステル)に変化することから、E は 2 分子のヒドロキシ酸のカルボキシ基とヒドロキシ基が 2 カ所で脱水縮合した環状ジエステルであることが考えられる。また、A は不斉炭素原子を 1 つもつ分子量 100 未満のヒドロキシ酸であり、条件を満たすのは乳酸 $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{H}(\text{OH})-\text{COOH}$ (分子量 90)である。乳酸 2 分子からできる環状ジエステルは次のとおりである。



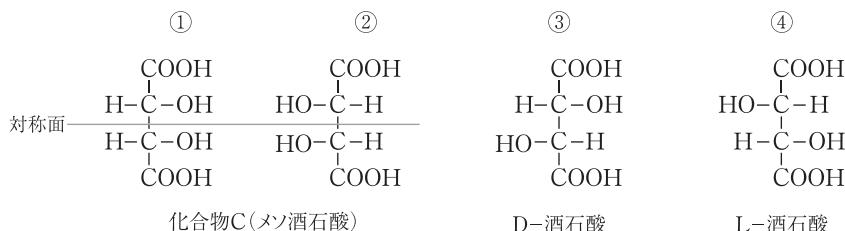
分子量 116 のジカルボン酸 F は、 $\text{HOOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ (マレイン酸またはフマル酸)が想起できるとよい。フマル酸やマレイン酸に H_2O を付加すると、不斉炭素原子を 1 つもつりんご酸(化合物 B)が生成する。



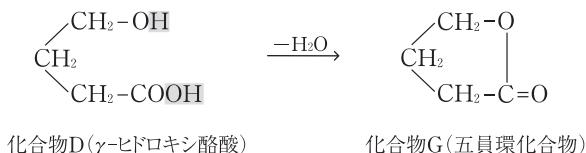
また、りんご酸(B)を約 250°C で急速に加熱すると 2 カ所で分子内脱水が起こり、無水マレイン酸が生じる。無水マレイン酸に水を加えて温めると、マレイン酸(化合物 F)が生成する。



化合物 C の鏡像は、もとの C(実像)と同じであり(これを、互いにメソ体であるという), 分子式が $C_4H_6O_6$ であり、不斉炭素原子を 2 つもつことから、C は酒石酸 $HOOC-C^*H(OH)-C^*H(OH)-COOH$ であると考えられる。酒石酸は不斉炭素原子を 2 つもつので、以下に示す 4 つ($=2^2$)の立体異性体が考えられるが、①と②は同一であるため(重ね合わせができるため)、光学異性体は 3 種類である。



化合物 D は、不斉炭素原子をもたず、分子内で容易に脱水して五員環化合物 G に変化すること、分子量が 104 であることから、鎖状構造の末端にヒドロキシ基とカルボキシ基をもつ γ -ヒドロキシ酪酸(麻醉作用あり、麻薬に指定されている) $HO-(CH_2)_3-COOH$ であると推定できる。D の分子内脱水によって五員環化合物ができる様子は以下のとおりである。



問 1, 問 2 化合物 F(マレイン酸)の完全燃焼は以下のように表される。



生成した二酸化炭素(分子量 44)の物質量は、反応したマレイン酸(分子量 116)のそれの 4 倍であるから

$$\frac{49.3}{116} \times 4 \times 44 = 74.8 \text{ [mg]}$$

問 4 化合物 C(メソ酒石酸)は対称面をもっているので、分子模型の 2 つの炭素原子に結合する 3 つの原子団が互いに鏡像になっている。「あ」を COOH、「い」を OH とし、COOH を上部に位置するように C-C 結合を回転させれば、両側の炭素原子に結合する 3 つの原子団が対称になる。

25章 有機化学演習②

問題

■演習

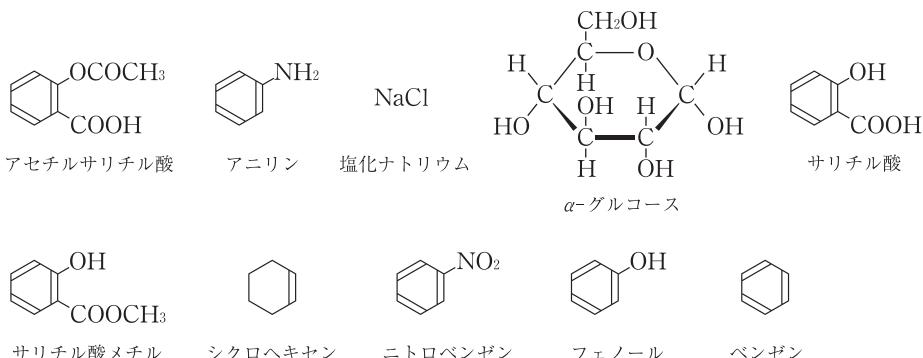
【1】

解答

ア；④ イ；③ ウ；③ エ；① オ；⑤ カ；④ キ；① ク；③

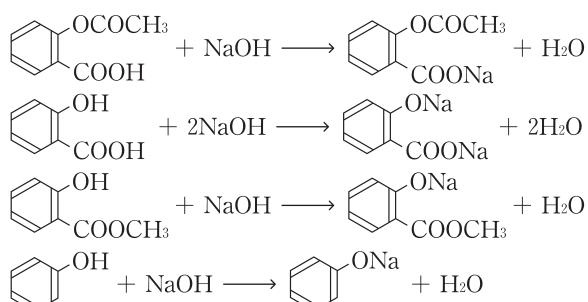
解説

問1～問5 問題文に示された10種類の化合物は次のとおりである(ただし、グルコースは一例として α -グルコースを示した)。



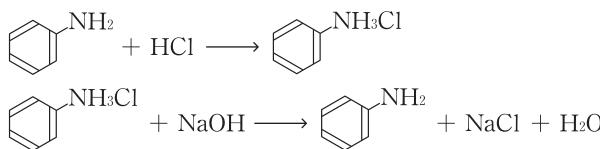
操作1 10種類の化合物のうち、水に溶けるのは、塩である塩化ナトリウム、多くのヒドロキシ基をもつグルコースである。よって、グループAは塩化ナトリウム、グルコースである。

操作2 操作1でエーテル層に分離された化合物にNaOH水溶液を加えると、酸であるアセチルサリチル酸、サリチル酸、サリチル酸メチル、フェノールは塩をつくって水溶性となる。したがって、操作2で分離した水層には、4種類の化合物が含まれる。



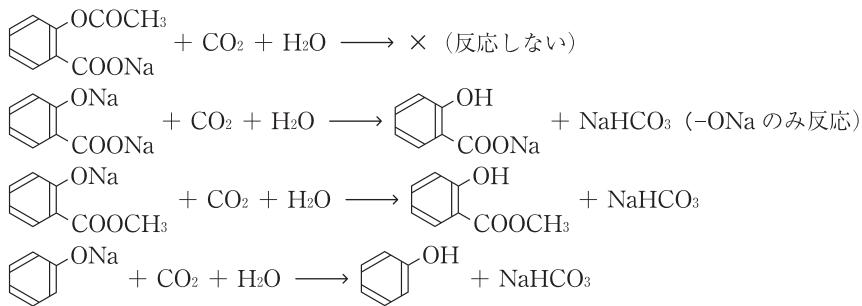
操作3 操作2でエーテル層に分離された化合物、すなわちアニリン、シクロヘキセン、ニトロベンゼン、ベンゼンにHClを加えると、塩基であるアニリンはアニリン塩酸塩となって水層に移行する。この水層を取り出してNaOH水溶液を加えると、弱塩基であるアニ

リンが遊離する。

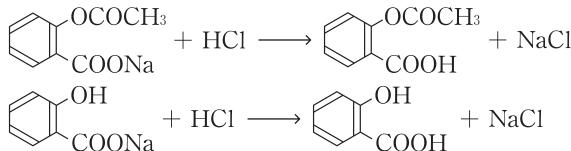


よって、グループBはアニリン、グループCはシクロヘキセン、ニトロベンゼン、ベンゼンである。

操作4 操作2で水層に分離された化合物、すなわちアセチルサリチル酸、サリチル酸、サリチル酸メチル、フェノールの各ナトリウム塩に二酸化炭素を十分に吹き込み、さらにエーテルを加えると、炭酸よりも弱い酸を示す官能基(フェノール性ヒドロキシ基)のナトリウム塩-ONaはフェノール性ヒドロキシ基-OHに戻る(カルボキシ基のナトリウム塩-COONaは反応しない)。



この操作により、サリチル酸メチルとフェノールはエーテル層に分離される。まだ塩として存在しているアセチルサリチル酸とサリチル酸は水層のままであり、この水層を取り出してHClを加えると、カルボキシ基のナトリウム塩-COONaはカルボキシ基-COOHに戻る。



よって、グループDはアセチルサリチル酸、サリチル酸、グループEはサリチル酸メチル、フェノールである。

問6 フェノール性ヒドロキシ基をもつ化合物は、塩化鉄(Ⅲ)水溶液により呈色する。これに該当する化合物を含むのは、グループD、Eである。

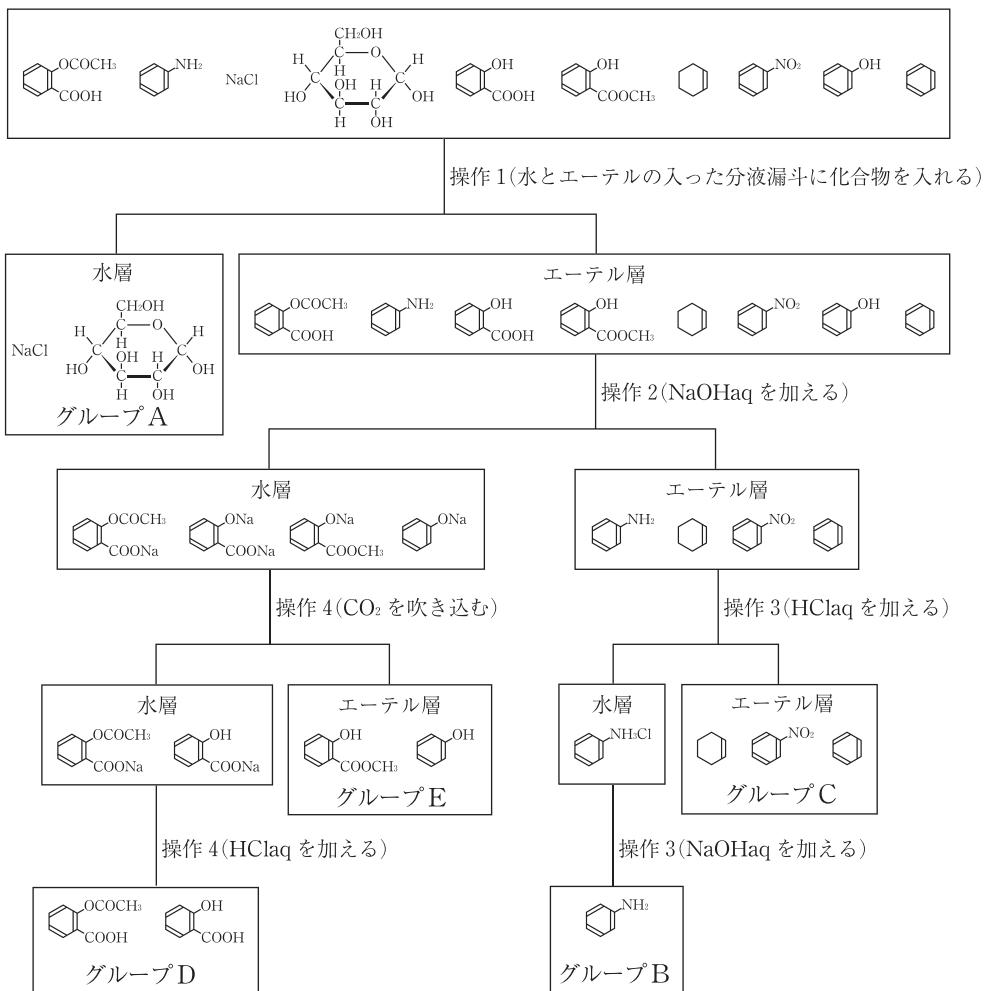
問7 化合物キは、さらし粉水溶液によって赤紫色に呈色し、硫酸酸性の二クロム酸カリウム水溶液によって黒色に変化するので、アニリンであると考えられる。アニリンは、化合物Xをスズと塩酸で還元して生じるので、Xはニトロベンゼンとわかる。



ニトロベンゼン $\frac{8.2}{123} \text{ mol}$ からアニリンが等物質量生成するので、その質量は

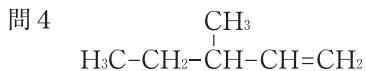
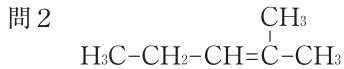
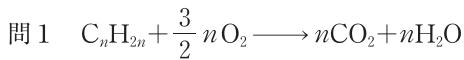
$$\frac{8.2}{123} \times 93 = 6.2 \text{ [g]}$$

《参考》本問における化合物の分離



【2】

解答



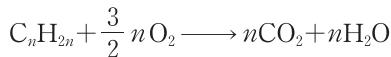
問5 4組

問6 5種類

問7 1-ヘキセン

解説

問1 一般式 C_nH_{2n} をもつアルケンが完全に燃焼したときの化学反応式は

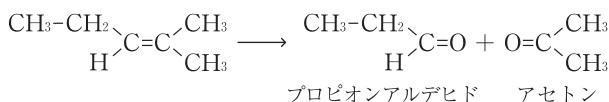


問2 問1の反応式より、アルケン : $CO_2 = 1:n$ の物質量比で反応・生成するので

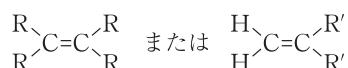
$$0.20 : \frac{26.9}{22.4} = 1:n$$

$$\therefore n = 6.00$$

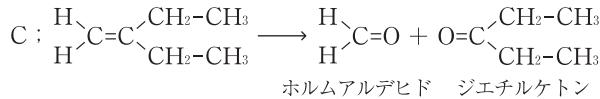
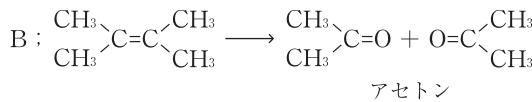
よって、Aの分子式は C_6H_{12} である。また、アルケン A(炭素数6)をオゾン分解すると、クメン法で合成されるアセトン CH_3COCH_3 が生成することから、オゾン分解によって生成するもう一方の化合物は、炭素数3であることがわかる。もう一方の化合物はアセトンではないことから、プロピオンアルデヒド CH_3CH_2CHO であると判明する。



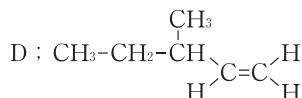
問3 アルケンBとCは臭素と付加反応して不斉炭素原子をもたない化合物を与えることから、C=C結合のC原子に、同一の原子または原子団が2つ結合していることがわかる。



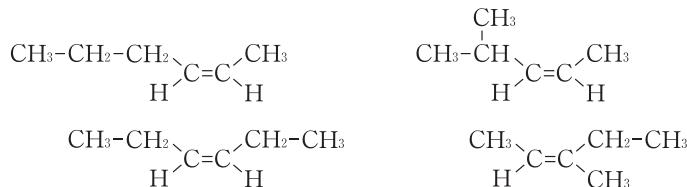
Bはオゾン分解によって1種類の化合物のみを与えるので前者の構造に相当する。Bも炭素数6より次の構造をもち、オゾン分解によってアセトンのみを与える。一方、Cは後者の構造に相当する。Cも炭素数6より次の構造をもち、オゾン分解によってホルムアルデヒドとジエチルケトンを与える。



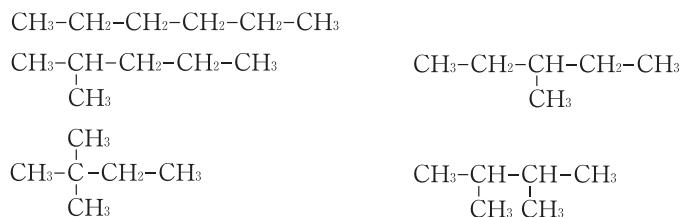
問4 アルケンDは不斉炭素原子をもっているが、C=C結合は不斉炭素原子にはならないので、C=C結合をつくっている炭素原子に結合する炭化水素基に不斉炭素原子をもつことになる。Dも炭素数6より、そのような構造として考えられるのは以下の1つのみである。



問5 C_6H_{12} の分子式をもつアルケンの中で、幾何異性体をとるものは次の4組である。



問6 C_6H_{12} の分子式をもつアルケンに白金触媒存在下で水素を作用させると、 C_6H_{14} のアルカンが生成する。このとき生成するアルカンは、次の5種類である。



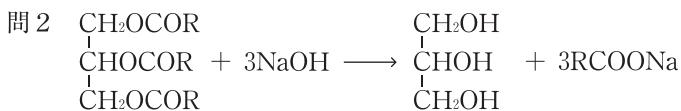
問7 枝分かれのない直鎖状アルケンEは、3個の水素原子と3個の炭素原子が同一平面上に固定されていることから、次の1-ヘキセンであることがわかる。



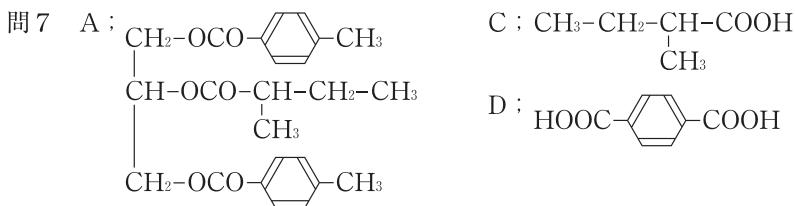
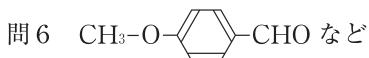
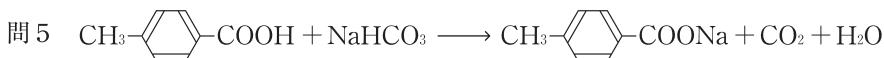
【3】

解答

問1 ア；疎水 イ；親水 ウ；乳化 エ；縮合重合 オ；ポリエステル



問4 4つの異なる原子または原子団が結合している炭素原子(25字)



解説

問1 セッケンは疎水性のアルキル基の部分と親水性のカルボキシラートイオンの部分をもつ界面活性剤である。油は水に溶けにくいが、セッケン水を加えて混ぜると、疎水性の部分が油滴を取り囲み、ミセル(会合コロイド)となって分散する。これを乳化作用という。

問2 油脂(トリグリセリド、グリセリントリエステル)に水酸化ナトリウム水溶液を加えて熱すると、けん化されてグリセリンと高級脂肪酸のナトリウム塩であるセッケンが生成する。

問3 化合物Bについての元素分析の結果より

$$\text{C} : 8.8 \times \frac{12}{44} = 2.4 \text{ [mg]}$$

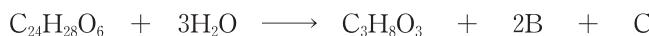
$$\text{H} : 1.8 \times \frac{2}{18} = 0.2 \text{ [mg]}$$

$$\text{O} : 3.4 - (2.4 + 0.2) = 0.8 \text{ [mg]}$$

$$\therefore \text{C} : \text{H} : \text{O} = \frac{2.4}{12} : \frac{0.2}{1} : \frac{0.8}{16} = 4 : 4 : 1$$

よって、組成式は $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$ となる。

グリセリントリエステルA(分子式 $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{O}_6$)の加水分解は以下のように表すことができる。



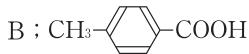
グリセリン 芳香族化合物 脂肪族化合物

BとCはグリセリントリエステルの加水分解で得られること、および下線部(c)より炭酸よりも酸性の強い官能基をもつことから、カルボキシ基-COOHを保有していることが考え

られる。よって、Bの炭素数は、ベンゼン環をもつことも考慮すれば、7以上である。また、先の反応式から、2分子のBと1分子のCの炭素数は合わせて21であり、Cは少なくとも炭素を1つもつので、1分子のBの炭素数は10以下である(つまりBの炭素数は7~10)。Bの組成式は C_4H_8O であるから、Bの分子式は $C_8H_8O_2$ と決定できる。さらにCの分子式も決定でき、 $C_5H_{10}O_2$ となる。

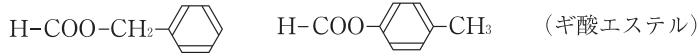
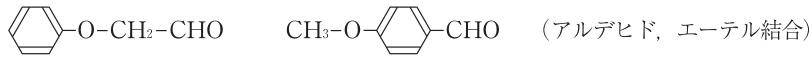
Bを酸化することによって生成する化合物Dは、エチレンギリコールと脱水縮合することでポリエステルの1つであるポリエチレンテレフタラートが得られることからテレフタル酸である。よって、Bは置換基がパラ位に結合する芳香族二置換体である。

以上より、Bはベンゼン環とカルボキシ基を1つずつもち、パラ位に置換基が結合する分子式 $C_8H_8O_2$ の物質であるから、以下のように構造決定できる。



問5 化合物Bはカルボン酸であるから、酸性がより弱い炭酸の塩である $NaHCO_3$ と反応して二酸化炭素を遊離する。

問6 化合物Bの構造異性体の中で、フェーリング液を還元し(アルデヒドまたはギ酸エステル)、ヒドロキシ基をもたない芳香族化合物の例としては次のようなものがある。



問7 化合物Cの不飽和度Uは

$$U = \frac{2 \times (\text{炭素数}) + 2 - (\text{水素数})}{2} = \frac{2 \times 5 + 2 - 10}{2} = 1$$

よって、Cはカルボキシ基以外に不飽和結合をもたない。カルボキシ基をもち、不齊炭素原子を有する分子式 $C_5H_{10}O_2$ の脂肪族化合物は1つしかなく、以下のように構造決定できる。また、Dは「解説」問3で示したようにテレフタル酸である。



2分子の脂肪酸B($R_1\text{COOH}$ とする)と1分子の脂肪酸C($R_2\text{COOH}$ とする)からなるグリセリントリエステルAの構造としては以下の2つが考えられる。



Aは不齊炭素原子を1つもっており、かつC(に含まれる炭化水素基 R_2)に不齊炭素原子があるので、Aは②の構造をとる(Aは1つの不齊炭素原子をもつとあるので、①の構造を考えがちであるが、①の構造をとるとすれば不齊炭素原子は2つになるので注意しよう)。

添削課題

解答

I 問1 けん化

- 問2 (ア) 884 (イ) 3mol (ウ) R'; 0 R''; 3 (エ) R'; 17 R''; 17
(オ) R'; 35 R''; 29

問3 B

II 問1 ア；グリセリン イ；飽和脂肪酸 ウ；不飽和脂肪酸 エ；減 オ；増え
カ；疎水性 キ；親水性

問2 (G)

問3 875

問4 302

解説

I

問1 エステル R-COO-R' に強塩基を加えて温めると、エステルは速やかに加水分解されて、カルボン酸の塩とアルコールになる。このように、塩基を用いたエステルの加水分解をとくにけん化という。水酸化カリウムを用いてけん化した場合の反応式は



けん化では、最後の段階で生じるカルボン酸が塩基との中和反応で平衡系から除かれるので、不可逆反応となる。また、酸による加水分解よりも反応速度は大きい。

問2 (ア) 油脂 A は 3 つのエステル結合をもつて、1mol の油脂 A を完全にけん化するには 3mol の KOH を要する。A の分子量を M とすると、KOH=56.0 より

$$\frac{884 \times 10^{-3}}{M} : \frac{168 \times 10^{-3}}{56.0} = 1 : 3$$

$$\therefore M = 884$$

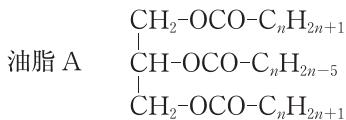
(イ) [実験 2] では油脂 A 中の C=C 結合に H₂ の付加が起こっている。油脂 1mol に付加する水素 H₂ を x[mol] とすると

$$\frac{884 \times 10^{-3}}{884} : \frac{67.2 \times 10^{-3}}{22.4} = 1 : x$$

$$\therefore x = 3.00 \text{ [mol]}$$

(ウ) (イ) の結果より、1 分子の油脂 A には C=C 結合が 3 つあることがわかる。[実験 3] より、油脂中の①、③位のエステル結合を特異的に加水分解して生じた 2 分子の脂肪酸 R'-COOH は H₂ を付加しないので、この脂肪酸は C=C 結合をもたない。よって、R' に含まれる C=C 結合の数は 0、R'' に含まれる C=C 結合の数は 3 である。

(エ) [実験 2] より、H₂ を付加した後に加水分解すると 1 種類の脂肪酸ナトリウム塩しか生じないので、R' と R'' に含まれる炭素数は同じである。R' は C=C 結合を含まない飽和炭化水素基、R'' は C=C を 3 つもつ不飽和炭化水素基なので、R' と R'' の炭素数を n とすると、不斉炭素原子をもたないという条件から、油脂 A の構造は次のとおりとなる。



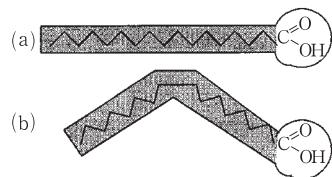
油脂 A の分子量 $M=884$ より

$$12.0 \times (3n+6) + 1.0 \times (6n+2) + 16.0 \times 6 = 884$$

$$\therefore n=17$$

(オ) $R'=\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, $R''=\text{C}_n\text{H}_{2n-5}$ と表され, 炭素数は $n=17$ より, 水素数はそれぞれ
 R' ; $2 \times 17 + 1 = 35$ R'' ; $2 \times 17 - 5 = 29$

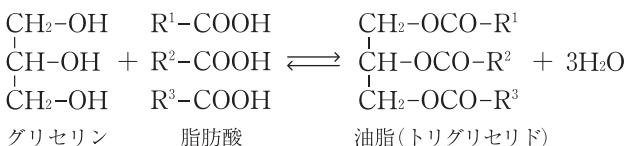
問3 C=C 結合をもたない飽和脂肪酸は, 図(a)のような直鎖状の分子で, 分子同士が接近しやすく, 分子間力が強く働くため, 融点が高くなる。また, C=C 結合をもたないので化学的に安定で酸化を受けにくい。一方, C=C 結合をもつ不飽和脂肪酸は, 図(b)のように(シス型の結合箇所で)折れ曲がった分子になっていると考えられる(天然の不飽和脂肪酸の C=C 結合はシス型に結合している)。したがって, 分子同士の接近が妨げられ, 規則的な配列を取りにくいので, 融点は C=C 結合の数とともに低くなる。



以上より, C=C 結合をもたない飽和脂肪酸 $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ のみからできた油脂Bと, C=C 結合を 3 つもつ不飽和脂肪酸 $\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{COOH}$ のみからできた油脂Cとでは, Bの方が融点は高い。

II

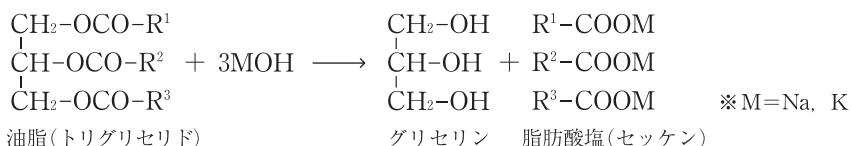
問1 ア 油脂は 3 個アルコールであるグリセリンと, 種々の高級脂肪酸とのトリエステルである。高級脂肪酸を RCOOH (R : 炭化水素基) とすると, 反応式は以下のように表せる。



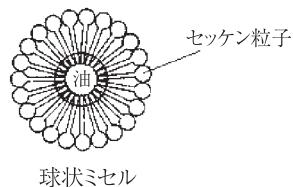
イ, ウ 飽和脂肪酸は C=C 結合をもたない脂肪酸, 不飽和脂肪酸は C=C 結合を少なくとも 1 つもつ脂肪酸である。

エ, オ 構成する脂肪酸の炭素数が減ると, 分子間力が弱まるため沸点・融点は低くなる。また, 不飽和脂肪酸は C=C 結合だけを含み, しかもすべてシス形であるので折れ曲がった分子となる。したがって分子どうしの接近が妨げられ, 規則的な配列をとりにくいので, C=C 結合の数が増えるにつれて沸点・融点は低くなる。

カ, キ 油脂に水酸化ナトリウム(もしくは水酸化カリウム)を加えて加熱すると, 油脂はけん化されてグリセリンと高級脂肪酸のナトリウム(カリウム)塩を生じる。高級脂肪酸塩をセッケンともいう。



セッケンは水に溶けて高級脂肪酸イオン($R-COO^-$)を生じるが、このイオンには水をはじき油性物質と親和しやすい疎水基(親油基)と親水性の強い親水基がある。このため、油状の汚れがあると親油性の部分を油滴に密着させ、親水性の部分を周囲の水に向けて油滴を取り囲む。このとき、外側に向いた親水基によってこの粒子全体が親水性となり、水中に分散してコロイド粒子(ミセルコロイドという)になる。このように、水に溶けない油性物質を水中に取り込んで分散させる性質を乳化作用という。



問2 「解説」問1エ、オで述べたように、飽和脂肪酸と不飽和脂肪酸とでは、飽和脂肪酸の方が沸点が高く、炭素数が増えるにつれて沸点が高くなる。そのため、飽和脂肪酸であるパルミチン酸は、炭素数の多い不飽和脂肪酸であるオレイン酸、リノール酸、リノレン酸よりも融点が高い。また、不飽和脂肪酸ではC=C結合の数が増えるほど沸点は低くなる。ちなみに、各脂肪酸の融点は以下のとおりである。

パルミチン酸($C_{15}H_{31}COOH$)	63°C
ステアリン酸($C_{17}H_{35}COOH$)	70°C
オレイン酸($C_{17}H_{33}COOH$)	14°C
リノール酸($C_{17}H_{31}COOH$)	-5°C
リノレン酸($C_{17}H_{29}COOH$)	-11°C

問3 「解説」問1カ、キの反応式より、1molの油脂に対して水酸化ナトリウムは3mol反応する。いま、油脂175gをけん化するのに必要な水酸化ナトリウム(式量40)は24gであったので、油脂の平均分子量を M_1 とすると次の式が成り立つ。

$$\frac{175}{M_1} : \frac{24}{40} = 1 : 3$$

$$\therefore M_1 = 875$$

問4 未知の脂肪酸の分子量を M_2 とすると、「解説」問1アの反応式、および質量保存の法則より

$$(グリセリンの分子量)+(脂肪酸の平均分子量) \times 3 = (\text{油脂の平均分子量}) + (\text{水の分子量}) \times 3$$

$$92 + \frac{256 + M_2}{2} \times 3 = 875 + 18 \times 3$$

$$\therefore M_2 = 302$$

《参考》油脂の性質

- ① 天然の油脂は、様々なトリグリセリンエステル(トリグリセリド)の混合物であるため、純物質ではなく、一定の分子量 M や融点を示さない。
- ② 油脂は水には不溶で、アルコールにも溶けにくいが、エーテル、石油ベンジン、クロロホルム $CHCl_3$ 、四塩化炭素 CCl_4 、ベンゼン等の有機溶媒には溶け易い。
- ③ 油脂は水より軽く(密度 $d=0.91 \sim 0.97 g/cm^3$)、水に浮く。
- ④ 無色または淡黄色の液体で、油脂自体には臭いがないが、天然の油脂が特有の臭いをもつのは、油脂に含まれている不飽和脂肪酸部分が変化(油脂の酸敗)して生じた生成物によるものである。

26章 有機化学演習③

問題

■演習

【1】

解答

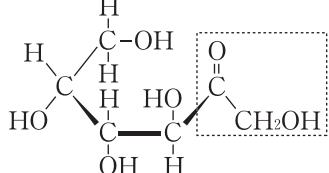
- 問1 (ア) インペルターゼ (イ) グルコース (ウ) フルクトース
 (エ) α -グルコース (オ) β -グルコース (カ) 銀 (キ) 青 (ク) 赤
 (ケ) カルボキシ 下線の反応；銀鏡反応

問2 アミロース；(1)と(4)

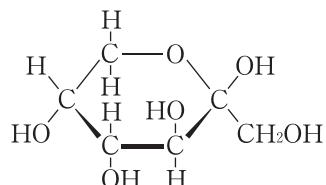
アミロペクチン；(1)と(4), (1)と(6)

問3 90 %

問4 D ;



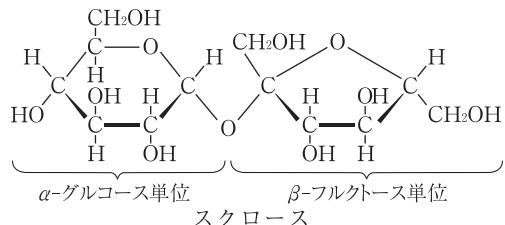
F ;



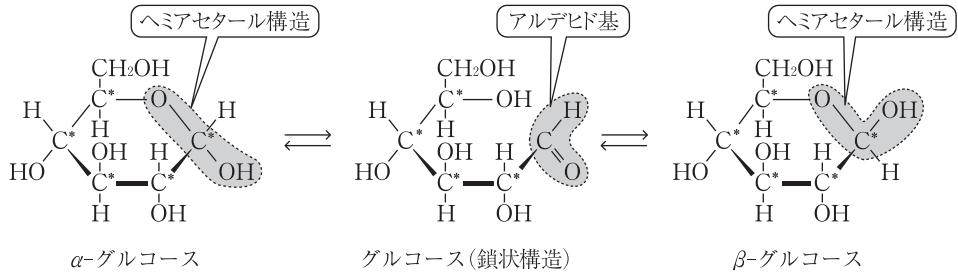
問5 D ; 3 E ; 4 F ; 4

解説

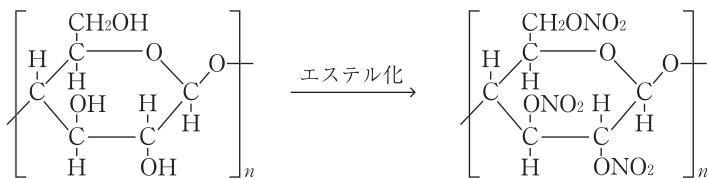
問1, 問4, 問5 スクロース(ショ糖)は砂糖の主成分であり、テンサイやサトウキビから得られる。右図のように、スクロースは α -グルコースの1位のヒドロキシ基と β -フルクトース(五員環)の2位のヒドロキシ基との間で脱水縮合した構造であり、水溶液中で開環しないため還元性を示さない。スクロースは、酵素であるインペルターゼ(スクラーゼ)や希酸によって加水分解されて、グルコース(ブドウ糖)とフルクトース(果糖)を生じる。



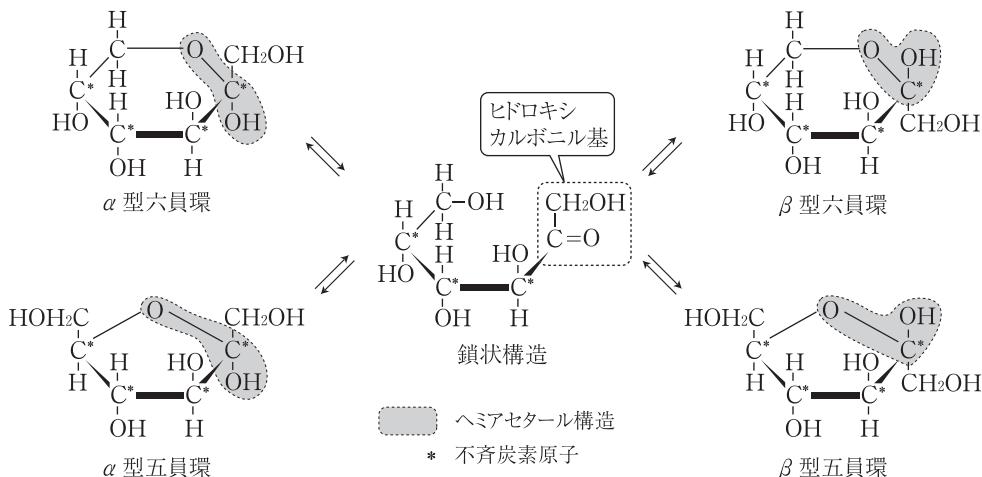
グルコースは水溶液中で、鎖状構造A(=鎖式グルコース)と六員環構造B(= α -グルコース), 六員環構造C(= β -グルコース)の平衡混合物になる。



α -グルコースを構成成分とする多糖はアミロース、アミロペクチン、グリコーゲンであり、これらはらせん構造をもつためヨウ素デンプン反応を示す。また、 β -グルコースを構成成分とする多糖は直線構造をもつセルロースであり、らせん構造をもたないため、ヨウ素デンプン反応を示さない。セルロースは分子鎖間に水素結合を形成し、束状となるため溶媒に溶けにくく、丈夫な繊維となる。セルロースを原料とし、化学処理によって新しい官能基をもたせた繊維を半合成繊維という。セルロースに濃硝酸と濃硫酸の混合物である混酸を作用させると、エステル化によってニトロセルロースが生成し、火薬の原料となる。

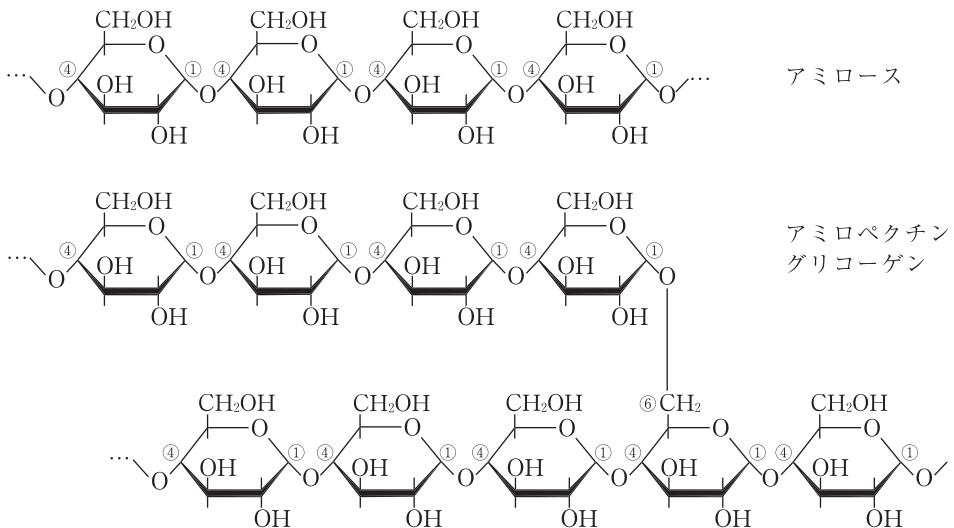


フルクトースは水溶液中で、鎖式構造 D(=鎖式フルクトース)を介して、五員環構造 E(= α 型五員環)と六員環構造 F(= β 型六員環)の平衡混合物になる。実際には、 α 型五員環構造や α 型六員環構造と合わせ、計5構造の平衡混合物になるが、 α 型の2構造の存在比は小さいので、本問のようにこれらを除いた3構造の平衡混合物とする場合もある。



グルコースやフルクトースは、それらの環状構造にヘミアセタール構造を有するため、水溶液中で開環し、アルデヒド基あるいはヒドロキシカルボニル基を有するようになるので、還元性を示す。これらの水溶液にアンモニア性硝酸銀水溶液に加えると銀が析出し、銀鏡反応を示す。また、フェーリング液に加えると青色の Cu^{2+} が還元され Cu_2O の赤色沈殿が生成するため、溶液の色が変化する。鎖式グルコースはアルデヒド基をもち、アルデヒド基は酸化されるとカルボキシ基になりグルコン酸になる。

問2 直鎖状のアミロースは、 α -グルコースの1位と4位のヒドロキシ基の間で脱水縮合を繰り返した構造をもつ。一方、分枝状のアミロペクチンは、もち米の主成分であり、 α -グルコースの1位と4位のヒドロキシ基間の脱水縮合の他に、1位と6位のヒドロキシ基の間で脱水縮合した枝分かれ構造をもつ。



アミロースのらせん構造はアミロペクチンに比べると長いが、分子量は比較的小さく、温水に溶けてコロイド溶液になる。アミロースのらせん構造内にヨウ素分子を取り込まれると、ヨウ素デンプン反応によって青紫色を呈する。アミロペクチンの分子量はアミロースに比べ、10倍以上大きく温水にも不溶である。しかし、らせん構造は短いので、ヨウ素デンプン反応では赤紫色を示す。

問3 セルロースのエステル化により、トリニトロセルロースが生成する化学反応式は、次のとおりである。



分子量 162n

分子量 297n

エステル化が完全に進行していない場合を次のように表すとする。



分子量 162n

分子量 (162+45x)n

1mol のセルロースから 1mol のニトロセルロースを生じるので、物質量の関係式は

$$\frac{10.0}{162n} = \frac{17.5}{(162+45x)n} \quad \therefore x=2.70$$

よって、1mol のセルロースに含まれる $3n$ [mol] のヒドロキシ基のうち、 $2.70n$ [mol] がエステル化されたので、求める値は

$$\frac{2.70n}{3n} \times 100 = 90 [\%]$$

【別解】すべてのヒドロキシ基がエステル化された場合、生じるニトロセルロースは

$$\frac{10.0}{162n} \times 297n = 18.33 [\text{g}]$$

実際に生じたニトロセルロースは 17.5g であるから

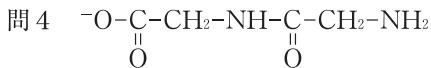
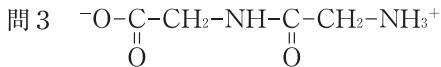
$$\frac{17.5 - 10.0}{18.33 - 10.0} \times 100 = 90.0 [\%]$$

[2]

解答

問1 (ア)；アミノ (イ)；カルボキシ (ウ)；光学

問2 アミノ基とカルボキシ基が同一の炭素原子に結合している。(27字)



問5 $10^{3.9}$ 倍

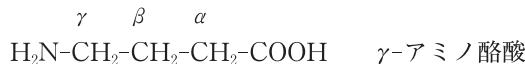
問6 8.6

問7 5.7

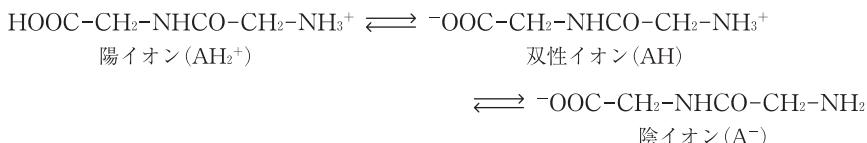
問 8 ①

解説

問1、問2 分子中にアミノ基とカルボキシ基を有する化合物をアミノ酸という。カルボキシ基が結合している炭素原子から順に、炭素鎖に α , β , γ , δ …と記号をつけると、 α 位にアミノ基が結合しているアミノ酸をとくに α -アミノ酸とよぶ。例として、 γ -アミノ酸である γ -アミノ酪酸の構造を下に示す。



問3 グリシンの構造式は $\text{HOOC-CH}_2\text{-NH}_2$ であるから、この2分子を縮合させてできるグリシルグリシンの構造式は $\text{HOOC-CH}_2\text{-NHCO-CH}_2\text{-NH}_2$ である。これは水溶液中で以下のように3つの構造の平衡混合物となっている。



問4 (A)式と(B)式、およびこれらの電離定数より

(1)式、(2)式に $[H^+] = 10^{-10.0} [\text{mol}/\text{L}]$ を代入して計算すると

$$\frac{[\text{AH}]}{[\text{AH}_+^{\cdot}]} = 10^{10.0} \times 10^{-3.1} = 10^{6.9} \quad , \quad \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} = 10^{10.0} \times 10^{-8.3} = 10^{1.7}$$

$$\therefore [\text{AH}_2^+] < [\text{AH}] < [\text{A}^-]$$

問5 (1)式に $[H^+] = 10^{-7.0}$ [mol/L] を代入して計算すると

$$\frac{[\text{AH}]}{[\text{AH}_2^+]} = 10^{7.0} \times 10^{-3.1} = 10^{3.9}$$

問6 用意されたグリシルグリシン、および水酸化ナトリウムの物質量は

$$AH : 0.3 \times \frac{100}{1000} = 3 \times 10^{-2} \text{ [mol]}$$

$$NaOH : 0.2 \times \frac{100}{1000} = 2 \times 10^{-2} \text{ [mol]}$$

よって、量的関係は以下のように表される。

	AH	+	NaOH	→	ANa	+	H ₂ O
混合前	3×10^{-2}		2×10^{-2}				
変化量	-2×10^{-2}		-2×10^{-2}		$+2 \times 10^{-2}$	$+2 \times 10^{-2}$	
混合後	1×10^{-2}		0		2×10^{-2}	2×10^{-2}	[mol]

AH_2^+ の存在は無視できるとあるので、(2)式のみを利用してみる。緩衝液の体積は 200mL (=100+100)であるから、[AH] と $[A^-]$ は

$$[AH] = 1 \times 10^{-2} \times \frac{1000}{200} = 5 \times 10^{-2} \text{ [mol/L]}$$

$$[A^-] = 2 \times 10^{-2} \times \frac{1000}{200} = 0.1 \text{ [mol/L]}$$

これらを(2)式に代入すると

$$\frac{0.1 \times [H^+]}{5 \times 10^{-2}} = 10^{-8.3}$$

$$\therefore [H^+] = \frac{1}{2} \times 10^{-8.3}$$

$$\therefore pH = -\log_{10}[H^+] = -\log_{10}\left(\frac{1}{2} \times 10^{-8.3}\right) = \log_{10}2 + 8.3 = 0.30 + 8.3 = 8.6$$

問7 等電点においては、 $[AH_2^+] = [A^-]$ である。これと(1)式×(2)式より

$$\frac{[AH][H^+]}{[AH_2^+]} \times \frac{[A^-][H^+]}{[AH]} = [H^+]^2 = 10^{-3.1} \times 10^{-8.3}$$

$$\therefore [H^+] = 10^{-5.7}$$

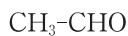
$$\therefore pH = -\log_{10}[H^+] = -\log_{10}10^{-5.7} = 5.7$$

問8 ビウレット反応はトリペプチド以上のペプチドで起こる反応であるから、ジペプチドであるグリシルグリシンでは反応しない。また、キサントプロテイン反応は芳香族アミノ酸あるいはそれを含むペプチドで起こる反応、フェーリング反応は還元性を示す官能基をもつ物質で起こる反応である。ニンヒドリン反応はどのアミノ酸やタンパク質でも起こる反応である。

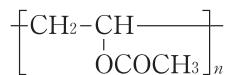
【3】

解答

I 問1 A; アセトアルデヒド



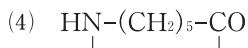
C; ポリ酢酸ビニル



D; アクリロニトリル



問2 (1) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOCH}_3$ (2) $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$ (3) $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$



問3 (ア); 付加 (イ); 共 (ウ); 縮合 (エ); 開環

問4 87.0%

問5 71

問6 ナイロン6やナイロン66のアミド結合の間で水素結合が働くため、分子間に働く力は、ファンデルワールス力のみが働くポリエチレンより大きくなる。(69字)

II 問1 A; $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_3$

B; $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$

C; $\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2$

D; $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CHCH}_3$

E; $\text{CH}\equiv\text{CH}$

F; $\text{CH}_2=\text{CHCl}$

G; HCN

問2 ア; ポリスチレン(スチロール樹脂) イ; 付加重合 ウ; 共重合 エ; 硫黄

問3 5.92×10^3

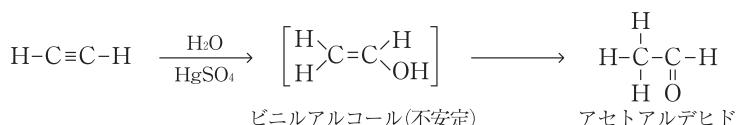
問4 57個

問5 C; 70.4% アクリロニトリル; 46.0%

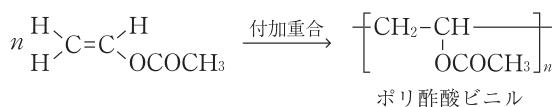
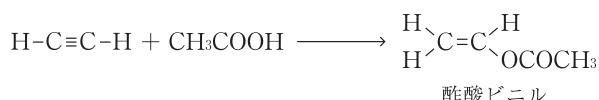
解説

I

問1～問3 アセチレンに水を付加すると、不安定なビニルアルコールを経てアセトアルデヒドが生じる。



アセチレンに適当な触媒を添加して、酢酸を物質量比1:1で付加すると、酢酸ビニルができる。酢酸ビニルが付加重合すると合成高分子であるポリ酢酸ビニルとなる。

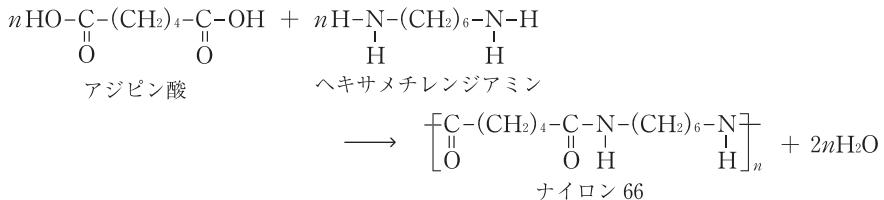


アセチレンにシアノ化水素が付加すると、アクリロニトリルが生じる。

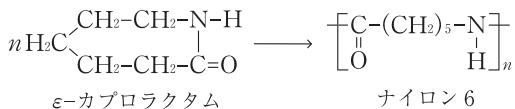


アクリル系繊維は、アクリロニトリルを主成分とする付加重合でつくられる繊維である。この繊維には、アクリロニトリルのみを重合させて得られるものと、アクリロニトリルを主成分として塩化ビニル、アクリル酸メチル、酢酸ビニル、アクリル酸などを混ぜて共重合(2種類以上の単量体を混合して行う重合)で得られるものがある。

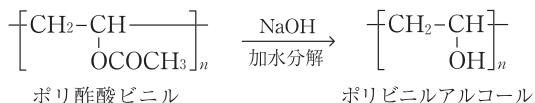
ナイロン66は、アジピン酸とヘキサメチレンジアミンの縮合重合によって合成される。



ナイロン6は ϵ -カプロラクタムから合成されるが、この合成に見られる様な重合の仕方を開環重合という。



問4 ポリ酢酸ビニル(分子量 $86.0n$)のエステル結合が完全に加水分解されると、次のようにポリビニルアルコール(分子量 $44.0n$)を生じる。



10.0g のポリ酢酸ビニルのエステル結合が完全に加水分解されたときに生じるポリビニルアルコールの質量を $x[g]$ とすると

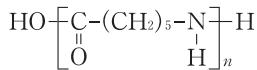
$$44,0n : 86,0n = x : 10,0$$

$$\therefore x = 5.116 \text{ [g]}$$

よって、加水分解した割合は

$$\frac{10.0 - 5.75}{10.0 - 5.116} \times 100 = 87.01 [\%]$$

問5 ナイロン6の構造は次のとおりで、末端にアミノ基が1つ存在する。

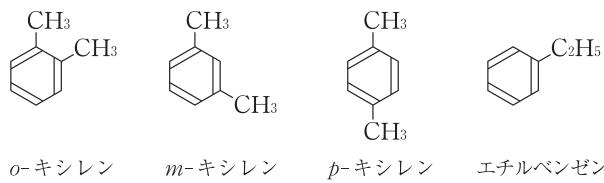


この分子量は $113.0n + 18.0$ であるから、塩酸とナイロン 6 の末端のアミノ基との中和の量的関係より

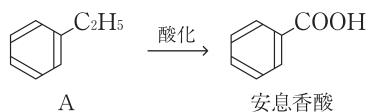
$$\frac{2.00}{113.0n+18.0} \times 1 = 0.100 \times \frac{2.50}{1000} \times 1 \quad \therefore n = 70.63$$

II

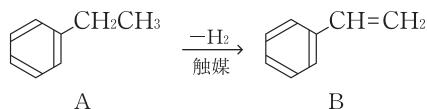
問1 キシレンの芳香族異性体は次の4種類である。



これらを酸化すると、キシレンの*o*-, *m*-, *p*-の異性体からはそれぞれフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸(いずれも2価の芳香族カルボン酸)を、エチルベンゼン(A)からは安息香酸を生じる。



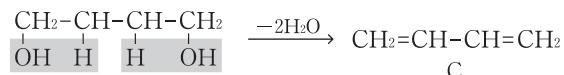
エチルベンゼンを約630°Cで、アルカリ金属の塩を添加した酸化鉄系の触媒を用いて、脱水素することでスチレン(B)が合成される。



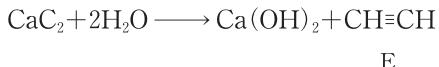
1molのブタンから2molの水素を脱水素することにより、主生成物として1,3-ブタジエン(C)が、副生成物として1,2-ブタジエン(D)が生成する。1,2-ブタジエンはメチルアレンともよばれ、分子内にメチル基を有する。



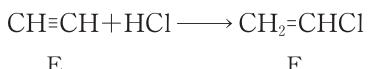
C, Dは分子中の2つのC=C結合の位置の違いによる異性体である。1,3-ブタジエンは工業的に重要な物質であり、単にブタジエンともよばれる。この製法の1つに、1,4-ブタンジオールを脱水する方法もある。



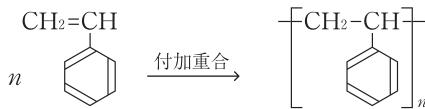
最も簡単なアルキンは、アセチレン(E)である。アセチレンは、カルシウムカーバイドに水を反応させて得られる。工業的には高温で石油を分解させてつくる。



アセチレンに塩化水素を付加させると塩化ビニル(F)が合成され、シアノ化水素(G)を付加させるとアクリロニトリルが合成される。



問2 スチレン(B)のみを単量体とした高分子化合物をポリスチレン^(ア)という。不飽和結合をもつ1種の単量体が多数結合して高分子になる反応を付加重合^(イ)という。このときは、2分子間から水のような簡単な分子がとれて結合する、いわゆる縮合反応はみられない。



スチレン(B)と1,3-ブタジエン(C)から合成される高分子化合物は、スチレン・ブタジエンゴム(SBR)とよばれる合成ゴムである。このように、2種類以上の単量体を混合して重合させる反応を共重合^(イ)という。天然ゴムは、そのままでは、温度が上がるとべとつき、温度が下がると硬くなり、引っ張ると結晶化するという欠点がある。このようなゴムの分子間に架橋反応を起こして弾性を増大し、安定化させるために硫黄^(ウ)の粉末を混合して150°Cくらいに加熱する。このような操作を加硫といいう。ゴムに硫黄を多量に混ぜて加硫したものをエボナイトとよび、絶縁体などに用いられる。

問3 溶液の浸透圧 Π [Pa]は、溶液のモル濃度 C [mol/L]と絶対温度 T [K]に比例し、次式で与えられる。

$$\Pi = CRT \quad (R: \text{気体定数 } [\text{Pa} \cdot \text{L}/(\text{K} \cdot \text{mol})])$$

このポリスチレン(ア)の分子量を M とすると

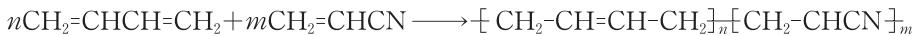
$$4.21 \times 10^2 = \frac{\frac{100 \times 10^{-3}}{M}}{\frac{100 \times 10^{-3}}{100}} \times 8.31 \times 10^3 \times (273 + 27)$$

$$\therefore M = 5.921 \times 10^3$$

問4 重合体(ポリスチレン(ア))の分子量、単量体のスチレンの分子量(104.0)より、重合度 n は

$$n = \frac{5.921 \times 10^3}{104.0} = 56.93$$

問5 1,3-ブタジエン(C、分子量54.0)とアクリロニトリル(分子量53.0)の共重合体は、アクリロニトリル-ブタジエンゴム(NBR、ブナN)とよばれる合成ゴムである。



反応したブタジエン(C)を x [%]、アクリロニトリルを y [%]とする。合成ゴムに含まれる窒素の質量は、反応したアクリロニトリルに含まれる窒素の質量に等しいから

$$257.4 \times \frac{7.50}{100} = 159.0 \times \frac{14.0}{53.0} \times \frac{y}{100} \quad \therefore y = 45.96 \text{ [%]}$$

また、(合成ゴムの質量)−(反応したアクリロニトリルの質量)=(反応した1,3-ブタジエンの質量)より

$$257.4 - \left(159.0 \times \frac{45.96}{100} \right) = 262.0 \times \frac{x}{100} \quad \therefore x = 70.35 \text{ [%]}$$

C3T
難関大化学／難関大化学 T



会員番号		氏名	
------	--	----	--