

本科 0 期 2 月度

解答

Z会東大進学教室

東大化学



4章 脂肪族化合物②

問題

■演習

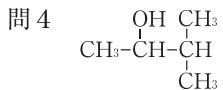
【1】

解答

問1 B, C



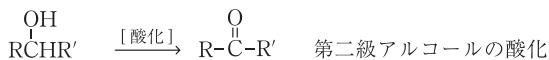
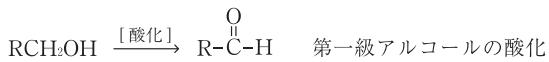
問3 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$



解説

問1 分子式 $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$ で示される化合物はエーテル $\text{R}-\text{O}-\text{R}'$ (R, R' はアルキル基), あるいはアルコール $\text{R}-\text{OH}$ (R はアルキル基)。問題はヒドロキシ基 -OH をもつものに限定しているため, A, B, C, D はアルコール $\text{R}-\text{OH}$ である。

ここで, 二クロム酸カリウム酸性溶液中でのアルコールの酸化を考えよう。第一級アルコールはアルデヒドへと, 第二級アルコールはケトンへと酸化され, 第三級アルコールは二クロム酸カリウムとは反応しない。

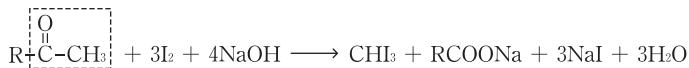


A は二クロム酸カリウムにより変化しなかったことから, 第三級アルコールである。次に D の酸化生成物のみが銀鏡反応を示すと述べられていることに注目しよう。銀鏡反応を示すのはアルデヒドである。したがって D の酸化生成物はアルデヒドであり, ここから D は第一級アルコールであることがわかる。よって, 酸化されつつも銀鏡反応を示さない B, C が第二級アルコールである。

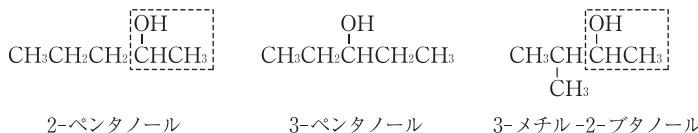
問2 上述のように A は第三級アルコールである。 $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$ の分子式で書ける第三級アルコールは「解答」に記したもの一通りのみ。

問3 G の構造を考えるにあたって, まず C の構造を考えよう。C の酸化生成物はケトンで, かつヨードホルム反応を示す。ヨードホルム反応とは次のような反応であり, ヨードホルム CHI_3 の黄色沈殿を生成する (ヨードホルム CHI_3 はクロロホルム CHCl_3 の塩素をヨウ素にしたものである。一緒に覚えるとよい)。ヨードホルム反応を示すのは枠で囲んだ部分構造

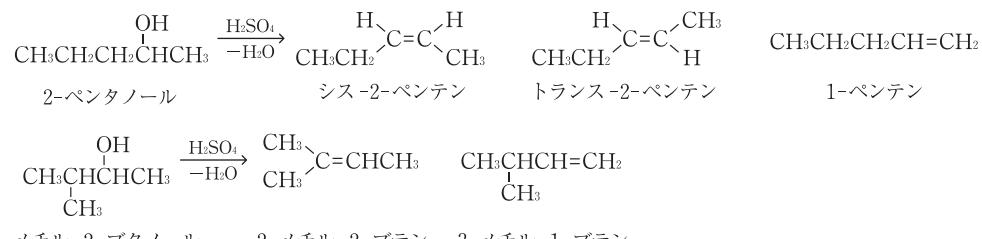
をもつカルボニル化合物である。



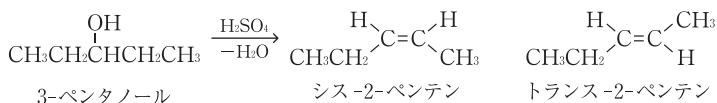
C は問 1 より第二級アルコールである。C₅H₁₂O で表される第二級アルコールは下図に示すように 3 種類あるが、そのうち枠で囲った部分は酸化により上記のヨードホルム反応に活性な部位となる。C の酸化生成物のみがヨードホルム反応を示すことから、C は 2-ペントノールか 3-メチル-2-ブタノールのどちらかである。ヨードホルム反応活性部位をもたない 3-ペントノールは B である（ちなみに、I₂ は酸化剤であるためヨードホルム反応系中でアルコールを酸化できることから、この枠で囲んだ部分構造をもつアルコール自体もヨードホルム反応を示す）。



2 つのうちどちらが C であるかは、濃硫酸による脱水反応で C から 3 種類のアルケンが得られるという記述から判断できる。以下に示すように脱水して 3 種類のアルケンが得られるのは、2-ペントノールである。3-メチル-2-ブタノールの脱水反応では 2 種類のアルケンが生成する。したがって 2-ペントノールが C である。

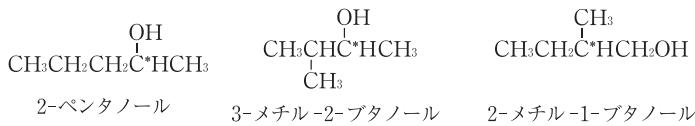


B (3-ペントノール) の脱水反応によりトランス-2-ペンテンとシス-2-ペンテンが生じる。C からも同様にトランス-2-ペンテンとシス-2-ペンテンが生成していることから、これら 2 つの化合物が E, F であり、残る C からの生成物の 1-ペンテンが G に該当する。

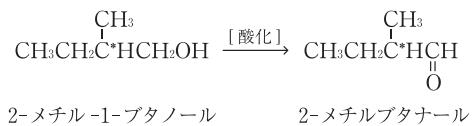


問 4 不齊炭素原子とは、4 つの異なる原子または原子団と結合している炭素であり、* をつけて表すことが多い。不齊炭素原子が存在すると通常、光学異性体（鏡像異性体ともいう）が存在することもあわせて確認しておこう。

C₅H₁₂O で表される不齊炭素原子をもつアルコールをすべて書き出すと、次のようになる。

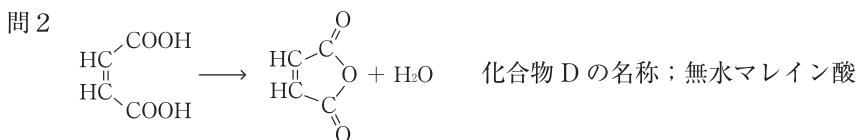
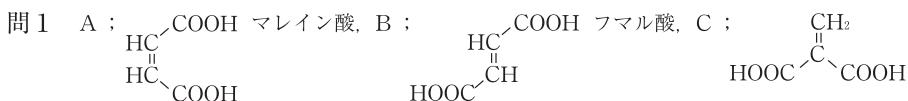


2-ペンタノールは C であることがわかっている。また 2-メチル-1-ブタノールは第一級アルコールであるから、酸化生成物であるアルデヒドは銀鏡反応を示す。さらに下図のように酸化後のアルデヒドにも不斉炭素原子が存在する。これは D の性質に一致する。よって 2-メチル-1-ブタノールは D であることがわかる。以上より、A, B, C, D に該当しない不斉炭素原子をもつ $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$ で表されるアルコールは、3-メチル-2-ブタノールである。



【2】

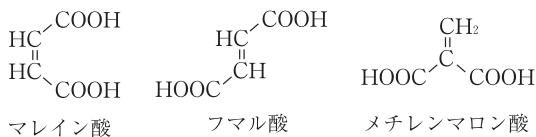
解答



問3 フマル酸は分子間の水素結合のみを形成しているのに対し、マレイン酸は一部、分子内水素結合を形成し、その分、分子間の水素結合が少なくなる。したがってフマル酸の方が分子間相互作用が強く、したがって融点が高くなる。

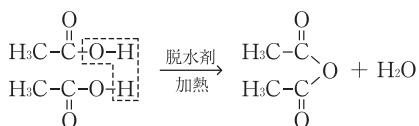
解説

問1, 問2 $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ で表される不飽和ジカルボン酸の構造を考える。すべての構造を書き下すと、以下のようになる。マレイン酸とフマル酸は頻出であるから、覚えておくこと。

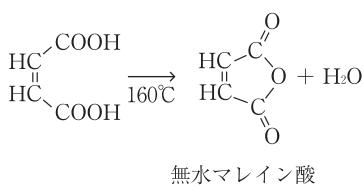


本文より化合物AとBが幾何異性体の関係にあることから、化合物AとBがマレイン酸とフマル酸となる。残ったメチレンマロン酸がCである。

化合物AとBのどちらがマレイン酸かフマル酸かを考える前に、カルボン酸の脱水反応についてみておこう。代表的なカルボン酸である酢酸を考えると、酢酸は脱水剤存在下、加熱すると無水酢酸となる（カルボン酸2分子から水1分子がとれた化合物を総称して酸無水物とよぶ）。この反応は可逆であり、したがって無水酢酸は水と反応させることにより酢酸に戻る。



マレイン酸の場合を考えよう。2つのカルボキシ基-COOHが隣接しているために、加熱により比較的容易に（酢酸と違い脱水剤なしでも）酸無水物が生成し、無水マレイン酸を与える（分子内反応は基本的に速い）。マレイン酸の脱水反応は、通常の酸無水物同様に可逆である。これが下線(a)で述べられている反応である。

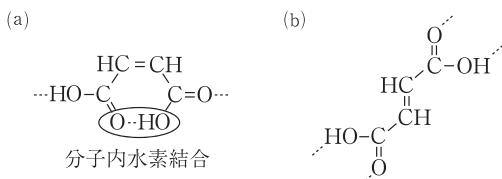


一方で、トランス形のフマル酸はカルボキシ基が互いに離れているために、マレイン酸と比べ脱水反応が起きにくい。

以上よりマレイン酸がAに対応し、フマル酸がB、化合物Dの名称は無水マレイン酸となる。

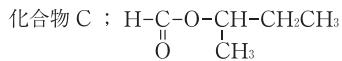
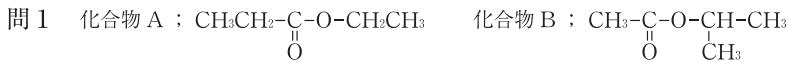
問3 カルボン酸は極性が大きく、水素結合により分子同士が強く会合している。このため、同程度の分子量を有するアルコールよりも（アルコール同士も水素結合するにも関わらず）沸点や融点が高い。このように分子間の相互作用が大きいほど、沸点や融点が高くなることを念頭において、マレイン酸、フマル酸がどのように分子間で相互作用するか考える。

マレイン酸の水素結合の様子を下図(a)に示す。カルボン酸の分子間での水素結合に加え、分子内で水素結合を形成していることがわかる。次に下図(b)にフマル酸の水素結合の様子を示す。2つのカルボキシ基が離れているため、分子内の相互作用ではなく、分子間でのみ水素結合している。したがってフマル酸の方が分子間の水素結合の数が多くなり、これにより分子間相互作用が強くなるため、融点が高くなる。



【3】

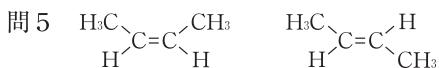
解答



問2 アセトン

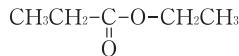
問3 ギ酸, ギ酸1-メチルプロピル(ギ酸sec-ブチル)

問4 CとF

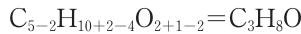


解説

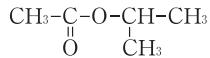
問1, 2 A(分子式 $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$) を加水分解すると、プロピオン酸 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ とエタノール $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ が得られるので、Aの構造式は次のように表される。



B(分子式 $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$) の加水分解により酢酸 CH_3COOH (分子式 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$) と第二級アルコール D が得られた ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 + \text{D}$) ことより、Dの分子式は

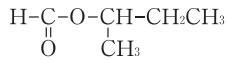


この分子式をもつ第二級アルコールは2-プロパノールであり、Bの構造は次のように決まる。

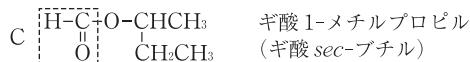


また、アルコールDを酸化して生成する液体物質Gはアセトンである。

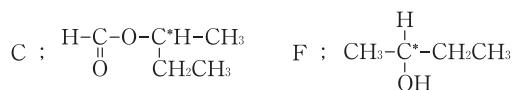
C(分子式 $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$) の加水分解により得られる分子式 CH_2O_2 のカルボン酸Eは、その分子式からギ酸とわかる。アルコールFはヨードホルム反応に陽性なので、 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})-$ の構造をもつ。よって、Cは次のように決まり、Fは2-ブタノールである。



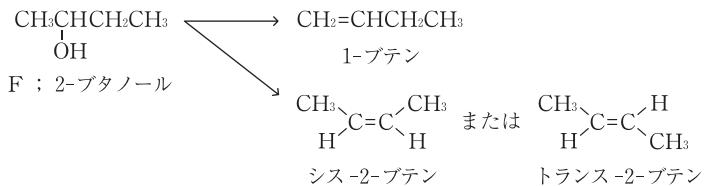
問3 還元性を示すアルデヒド基を有する物質は銀鏡反応を示す。



問4 4個の異なる原子や原子団が結合した炭素原子を不斉炭素原子といい、 C^* で表すとして次の化合物が該当する。

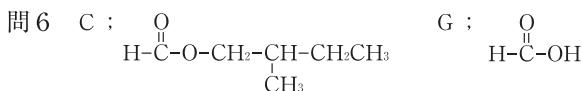
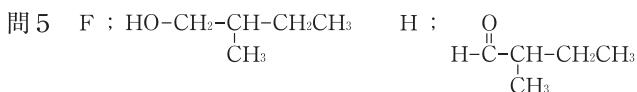
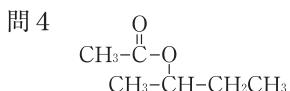
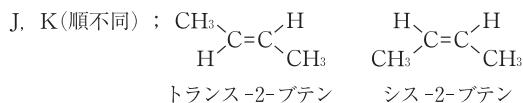


問5 F の 2-ブタノールは脱水反応により C_4H_8 のアルケンを生じる。



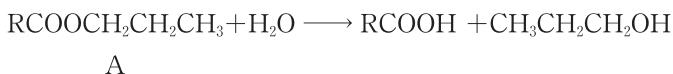
【4】

解答



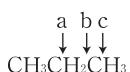
解説

問1 エステルAを加水分解すると1-プロパノールとカルボン酸(RCOOHとする)が得られる。したがって、エステルAの加水分解の反応式は以下のようになる。



上式中のエステルAのRを除いた部分の分子式は $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2$ 。これと与えられたエステルの分子式 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$ とを比較すると、上記のRに当たるものは C_2H_5 であることがわかる。 C_2H_5 で表されるのはエチル基のみであることからエステルA、カルボン酸Dはそれぞれ「解答」のようになる。

問2 下記のようにプロパンの構造を考える。これに酸素(-O-)を挟み込んだものが、1-プロパノールの構造異性体である。

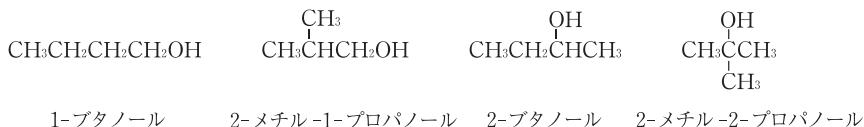


aの位置に酸素を入れた場合、2-プロパノール $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ 、bの位置に入れた場合、エチルメチルエーテル $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_3$ となり、cの位置に入れた場合は1-プロパノール自身となる。

問3, 4 エステルBの加水分解により酢酸 CH_3COOH と第二級アルコールEが得られる。アルコールEをR'OHとすると、その反応式は以下のようになる。

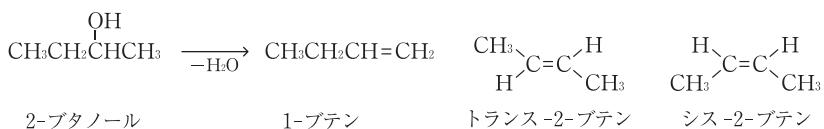


与えられたエステルの分子式 $C_6H_{12}O_2$ と比較すると、R' は C_4H_9 となり、 C_4H_9OH で表されるアルコールの構造異性体を書き下すと以下のようになる。



第二級アルコールは 2-ブタノールのみであり、これが E となる。以上より、B の構造は問 4 の「解答」の通り。

次に I, J, K の構造を考えよう。アルコール E (2-ブタノール) の脱水により生成するアルケンは以下の通り。

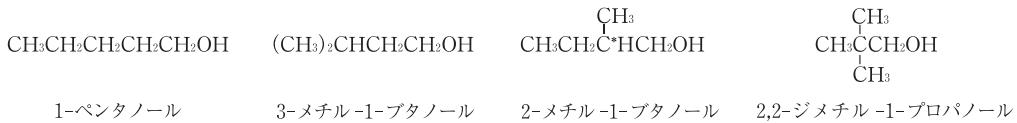


J と K は互いに幾何異性体の関係にあるので、トランス-2-ブテン、シス-2-ブテンが J と K にあたる（順不同）。残った 1-ブテンが I である。

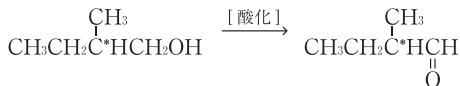
問 5, 6 還元性のカルボン酸が問題で与えられたとき、1 値であればギ酸であるとして問題ない。この場合も G をギ酸と考えてのちのち矛盾は生じない。G をギ酸であるとしてアルコール F の構造を考える。アルコール F を $R''OH$ とすると、エステル C は $HCOOR''$ であり、その加水分解反応は以下のようになる。



与えられたエステルの分子式 $C_6H_{12}O_2$ と $HCOOR''$ 比較すると、 R'' は C_5H_{11} と決まる。アルコール F を酸化するとアルデヒドになるとことから、アルコール F は第一級アルコールである。 $C_5H_{11}OH$ で表される第一級アルコールを書き下すと不斉炭素原子 C* をもつものは 2-メチル-1-ブタノールのみである。したがってアルコール F は 2-メチル-1-ブタノールとなる。



2-メチル-1-ブタノールは、確かに下図に示すように、アルデヒドへと酸化後にも不斉炭素原子をもったままである（これがアルデヒド H）。



カルボン酸 G とアルコール F の構造がわかったので、これよりエステル C の構造は「解答」のようになる。

添削課題

解答



問2 B_3 の構造式 ; $\text{H}-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$ 理由 ; 分子内にアルデヒド基をもつから。(16字)

問3 名称 ; 酢酸カルシウム, 化学反応式 ; $\text{Ca}(\text{OCOCH}_3)_2 \longrightarrow \text{CaCO}_3 + \text{CH}_3\text{COCH}_3$

問4 問1より E_1 は $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOCH}_3$, B_1 は $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$, A_4 は $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ である。 n [mol] の E_1 を完全に加水分解できたとすると, n [mol] の B_1 が得られ, この n [mol] の B_1 をすべてアルコール A_4 と反応させてエステル E_5 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOCH}(\text{CH}_3)_2$) にしたとすると, 得られるエステル E_5 も n [mol] である。

E_1 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{COOCH}_3$) の分子量は 88 であり, E_5 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOCH}(\text{CH}_3)_2$) の分子量は 116 である。したがって, 当初の E_1 の質量は $88n$ [g] であり, 生成した E_5 の質量は $116n$ [g] となる。この差が 1.4 g であるから

$$116n - 88n = 1.4 \text{ [g]} \quad \therefore n = 5.00 \times 10^{-2} \text{ [mol]}$$

これより, 用いた E_1 の質量は

$$88 \times 5.00 \times 10^{-2} = 4.4 \text{ [g]}$$

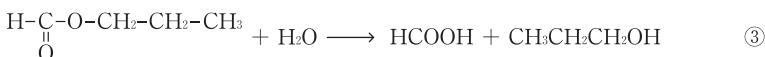
(答) 4.4g

解説

問1 問題を解くにあたり, まず分子式 $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ で表されるすべてのエステルを書き下してみよう。これらが E_1 , E_2 , E_3 , E_4 のどれに該当するかを考える。



それぞれを加水分解すると以下のようになる。



実験1でエステルE₃およびE₄から同一のカルボン酸B₃が得られていることに注目しよう。これは③式と④式において同一のカルボン酸すなわちギ酸ができていることに一致する。つまり、エステルE₃およびE₄は③式と④式のエステルのどちらかということと、カルボン酸B₃がギ酸であることがわかる。

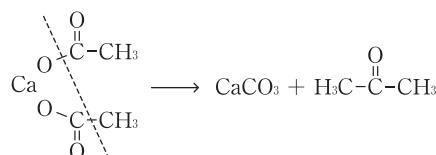
さらに実験2によると、エステルE₃の加水分解により得られるアルコールA₃はカルボン酸まで酸化されることから、アルコールA₃は第一級アルコールであることがわかる。一方、実験3よりアルコールA₄は酸化されてケトンを与えることから、アルコールA₄は第二級アルコールであることがわかる。したがって、エステルE₃は加水分解を受けて1-プロパノールCH₃CH₂CH₂OHを生成する③式のエステルに該当し、エステルE₄は加水分解を受けて2-プロパノール(CH₃)₂CHOHを生成する④式のエステルに該当する。

次に、エステルE₁の構造を決めるために、アルコールA₁の構造を考えよう。実験1でA₁は酸化されてカルボン酸B₃(ギ酸)になるとある。これより、アルコールA₁はメタノールとわかる。



①式～④式のうち、メタノールを含むものは①式のみ。したがって、E₁はCH₃CH₂COOCH₃であることがわかる。残りのCH₃COOCH₂CH₃がE₂である。ここから生成するカルボン酸CH₃COOHがB₂であり、アルコールCH₃CH₂OHがA₂である。実験1に述べられているように、アルコールA₂(CH₃CH₂OH)を酸化するとカルボン酸B₂(CH₃COOH)になることも確認しておこう。

問3 乾留とは空気を絶って熱分解することである。乾留により酢酸カルシウムは以下のように分子内で反応を起こし、アセトンと炭酸カルシウムになる。



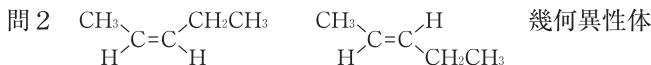
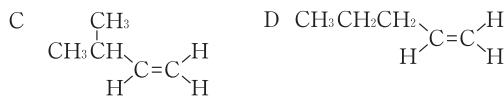
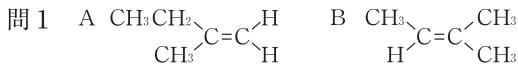
5章 脂肪族化合物③

問題

■演習

【1】

解答



解説

問1, 問2 C_5H_{10} は不飽和度が1より、二重結合を1つもつ。考えられる構造は炭素骨格だけを考えると

- ① $\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}$
- ② $\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{C}$
- ③ $\text{C}=\text{C}-\underset{\text{C}}{\text{C}}-\text{C}$
- ④ $\text{C}-\underset{\text{C}}{\text{C}}=\text{C}-\text{C}$
- ⑤ $\text{C}-\text{C}-\underset{\text{C}}{\text{C}}=\text{C}$

これらの骨格を実際に O_3 で分解すると

- ① $\text{HCHO} + \text{HOC}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ホルムアルデヒドが生じる。
- ② $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{HOC}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ アセトアルデヒドが生じる。
- ③ $\text{HCHO} + \begin{array}{c} \text{HOC}-\text{C}-\text{C} \\ | \\ \text{C} \end{array}$ ホルムアルデヒドが生じる。
- ④ $\text{CH}_3\text{CHO} + \begin{array}{c} \text{O}=\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ | \\ \text{C} \end{array}$ アセトアルデヒドとアセトンが生じる。
→ 1), 3) より B
- ⑤ $\text{HCHO} + \begin{array}{c} \text{O}=\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ | \\ \text{C} \end{array}$ ホルムアルデヒドとエチルメチルケトンが生じる。
→ 1), 2) より A

(③, ④, ⑤では一部の水素原子を省略した。)

AとBが決まるので、a) の条件より、③がC, ①がDと決まる。残るEとFは②の構造の一対の幾何異性体である。

【2】

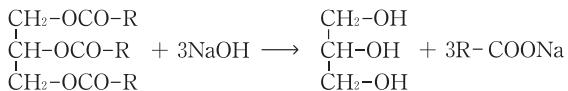
解答

問1 ア；グリセリン， イ；けん化， ウ；疎水， エ；親水， オ；ミセル， カ；弱塩基
キ；中

問2 セッケンではカルボキシ基が硬水中の Ca^{2+} や Mg^{2+} と不溶性の塩を形成してしまうが、
合成洗剤のもつスルホ基は Ca^{2+} や Mg^{2+} などと不溶性の塩を形成しない。

解説

問1 油脂は、3価のアルコールであるグリセリンと、3個の脂肪酸がエステル結合しているトリグリセリドである。エステル結合はけん化によってアルコールとカルボン酸のナトリウム塩（脂肪酸ナトリウム塩）に分解される。よって、油脂はグリセリンと脂肪酸ナトリウム塩に分解される。



疎水基は疎水性の物質と混じりやすく、親水基は水に溶けやすいので、できた脂肪酸イオンは水溶液中では疎水基を内側にしたコロイドを形成する。これをミセルという。セッケンは強塩基と弱酸の塩であるため、その水溶液は弱塩基性となる。これに対し合成洗剤は、強酸のスルホン酸と強塩基の塩であるためその水溶液は中性となる（中性洗剤）。

問2 セッケン分子の $\text{R}-\text{COO}^-$ 部分は Ca^{2+} や Mg^{2+} とイオン結合して水に不溶の塩をつくるため洗浄力は落ちてしまう。

【3】

解答

I 問 1 (ア) エステル結合, (イ) グリセリン, (ウ) けん化, (エ) 低い, (オ) 高い

問 2 油脂 1mol と水酸化ナトリウム 3mol が反応するので、油脂の分子量を M とすると

$$3 \times \frac{0.924}{M} = 1.00 \times 3.00 \times 10^{-3} \quad \therefore M = 924$$

(答) 924

問 3 最も融点が高い油脂；B, 最も融点が低い油脂；C

問 4 リノール酸は分子内に C=C 結合を 2 つもつので、油脂 E1 分子は 6 つの C=C 結合をもつ。C=C 結合 1 つに水素 1 分子が付加するので、標準状態における気体 1mol の体積より、水素の体積を次のように求められる。

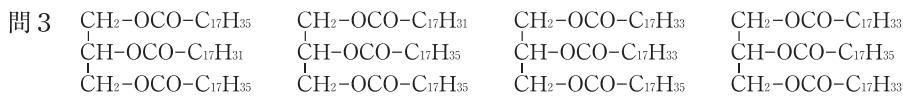
$$\frac{1.00}{878} \times 6 \times 22.4 = 0.1530 \text{ [L]}$$

(答) 0.153L

問 5 硬水中のカルシウムイオンやマグネシウムイオンとセッケンは不溶性の塩を作るが、合成洗剤はそれらと不溶性の塩を作らないから。(60 字)

II 問 1 2

問 2 $C_{17}H_{33}COOH$, $C_{17}H_{31}COOH$



問 4 E

(理由) 分子量が小さいものほど、水酸化カリウムが多く必要なため。(28 字)

解説

I

問 1 構成する脂肪酸の炭素骨格は、二重結合が多いほど湾曲するため、分子がまとまりにくくバラバラになりやすい。そのため融点は低くなる。一方、炭素骨格が直鎖であったり、枝分かれのない化合物は融点が高くなる。よって、水素が付加すると直鎖となり硬化油の融点は高くなる。

問 2 油脂 1 分子にはエステル結合が 3 つあるため、必要となる NaOH の物質量は油脂の 3 倍となる。

問 3 反応するヨウ素が多いということは不飽和度が高いということであり、炭素間の二重結合が多いことを示す。よって不飽和度が高い油脂の融点は低くなる。B は油脂中の脂肪酸の不飽和度が 0 であり融点が高い。反応するヨウ素の物質量が多い C は、D よりも不飽和度が高いので融点は低くなる。

問 4 リノール酸は不飽和度が 2 であり、C=C 結合が 2 つある高級不飽和脂肪酸である（飽和脂肪酸の炭化水素基を C_nH_{2n+1-} とし、これより水素原子がいくつ少ないかで不飽和度を判断する）。リノール酸は、付加反応によって飽和脂肪酸のステアリン酸となる。

問5 セッケンの欠点としては他に、弱酸の塩であるため強酸水溶液中で遊離してしまう（強い酸性の漂白剤と併用できない）、冷水に溶けにくい、などがある。合成洗剤はいずれの条件でも使用が可能である。

II

問1 油脂Aの物質量は

$$\frac{22.15}{886} = 2.50 \times 10^{-2} \text{ [mol]}$$

これに付加した H_2 は

$$\frac{1.12}{22.4} = 5.00 \times 10^{-2} \text{ [mol]}$$

である。よって、物質量の比は油脂A : H_2 = 1 : 2といえるので、油脂1個あたり H_2 は2個付加し、C=C結合は2つある。

問2 油脂Aに H_2 を完全に付加した油脂Dからは同一の飽和脂肪酸Bのみができるので、元々含まれていた脂肪酸はすべて炭素数が等しい骨格をもつことがわかる。この飽和脂肪酸Bの分子量をMとおくと、油脂Dの分子量は890（油脂Aに水素が2分子付加）として、グリセリンの分子量92、水の分子量18より、次の式が成り立つ。

$$3M + 92 - 18 \times 3 = 890 \quad \therefore M = 284$$

飽和脂肪酸を $C_nH_{2n+1}COOH$ とすると

$$14n + 46 = 284 \quad \therefore n = 17.0$$

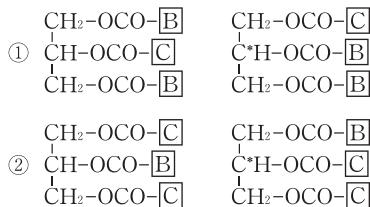
これより、Bは $C_{17}H_{35}COOH$ （ステアリン酸）とわかる。ここで油脂Aを構成する脂肪酸は

- ① ステアリン酸 B×2 + 不飽和脂肪酸 C×1
- ② ステアリン酸 B×1 + 不飽和脂肪酸 C×2

の2つのケースを考えられる。不飽和度が2より

- ① 不飽和脂肪酸Cの分子内にC=C結合が2つ存在する。 $\rightarrow C_{17}H_{31}COOH$
- ② 不飽和脂肪酸Cの分子内にC=C結合が1つ存在する。 $\rightarrow C_{17}H_{33}COOH$

問3 Aの分子内には二種類の脂肪酸BとCが2:1もしくは1:2で含まれる。その脂肪酸がエステル結合する部位によってそれぞれ二種類の構造が考えられる。



問4 けん化にはKOHは油脂の3倍の物質量が必要である。それぞれの分子量を考えると

油脂D 890

油脂E 92(グリセリン) + 284(ステアリン酸) + 256×2(パルミチン酸)

$$- 3 \times 18 (\text{脱水した水}) = 834$$

$$\begin{aligned} \text{油脂 F} &= 92(\text{グリセリン}) + 284 \times 2(\text{ステアリン酸}) + 256(\text{パルミチン酸}) \\ &\quad - 3 \times 18(\text{脱水した水}) = 862 \end{aligned}$$

これらの 1.00g の物質量を比較すると、分子量が大きいものほど小さくなるので、要する水酸化カリウムの量は次のようになる。

油脂 E > 油脂 F > 油脂 D

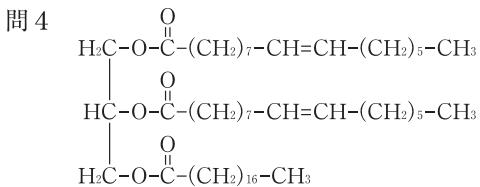
【4】

解答

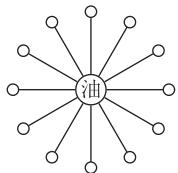
問1 830

問2 2

問3 $C_{53}H_{98}O_6$



問5 疎水基を内側の油汚れに向け、親水基を外側に向けて油汚れを囲んで乳濁液を作るため。
(40字)



解説

問1 分子量を M とおくと油脂の物質量は $\frac{415 \times 10^{-3}}{M}$ [mol] である。けん化する際に NaOH は油脂の 3 倍必要であるので

$$\frac{415 \times 10^{-3}}{M} \times 3 = \frac{60 \times 10^{-3}}{40} \quad \therefore M = 830$$

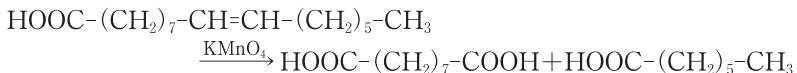
問2 油脂の物質量と付加した水素の物質量は

$$\text{油脂 } \frac{415 \times 10^{-3}}{830} = 5.00 \times 10^{-4} \text{ [mol]}$$

$$\text{水素 } \frac{22.4 \times 10^{-3}}{22.4} = 1.00 \times 10^{-3} \text{ [mol]}$$

これより、油脂 1 分子に H_2 は 2 分子付加する。よって不飽和度は 2 となる。

問3 A は酸化開裂し、生じた化合物から二重結合の部分は次のようになる。



よって A は $C_{15}H_{29}COOH$ (分子量 254) で、C=C 結合を 1 つ含み、油脂に 2 分子含まれることがわかる。

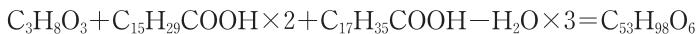
次に、脂肪酸 B の分子量を M_b とおくと

$$92(\text{グリセリン}) + 254(\text{脂肪酸 A}) \times 2 + M_b(\text{脂肪酸 B})$$

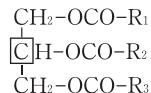
$$-18 \times 3(\text{脱水した水分子}) = 830(\text{油脂 X})$$

$$\therefore M_b = 284$$

B を $C_nH_{2n+1}COOH$ とおくと $14n+46=284$ より、 $n=17.0$ となり、油脂の分子式は



問4 油脂に不斉炭素原子が存在するためには、グリセリン由来の炭素原子について次のような条件が必要である（本問では枝分かれのない脂肪酸が生じているので、脂肪酸由来の炭化水素基の不斉炭素原子を考える必要はない）。



□で囲った炭素原子のみが不斉炭素原子となりうる。そのとき、 $\text{R}_1 \neq \text{R}_3$ でなくてはならない。 $\text{R}_1 = \text{R}_3$ であると□で囲った炭素原子は不斉炭素原子とならない。

問5 油汚れが水に溶けないのは疎水性の物質であるからであり、セッケンは水と油の両方に對して親和性のある構造をもつ。水溶液中で、セッケンの分子が汚れに近づくと、親水基側 $-\text{COO}^-$ を水の方に向け、疎水基側（炭化水素基）は汚れの方に向けることとなる。

添削課題

解答

問1 $(C_{17}H_{29}COO)_3C_3H_5 + 3KOH \longrightarrow 3C_{17}H_{29}COOK + C_3H_5(OH)_3$

問2 油脂の分子量は

$$\text{リノレン酸}(278) \times 3 + \text{グリセリン}(92) - \text{水}(18) \times 3 = 872$$

となる。油脂1分子あたりエステル結合は3つある。よって、けん化に使用する KOH は油脂の3倍の物質量となる。けん化価は油脂1gあたりに必要な水酸化カリウムの質量 [mg] なので

$$\frac{1}{872} \times 3 \times 56 \times 10^3 = 192.6 \text{ [mg]}$$

(答) 193

問3 ヨウ素は C=C 結合1つあたり1分子付加する。リノレン酸には二重結合が3つあり、

この油脂にはリノレン酸3分子が含まれるので、油脂1分子あたりヨウ素は9分子付加する。

ヨウ素価は油脂100gに付加するヨウ素の質量 [g] なので

$$\frac{100}{872} \times 9 \times 254 = 262.1 \text{ [g]}$$

(答) 262

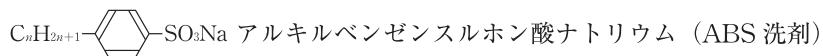
問4 硬水中にはカルシウムイオンやマグネシウムイオンが多く、セッケンはこれらのイオン

と不溶性の塩をつくるが、合成洗剤は不溶性の塩をつくりにくいため洗浄力が落ちない。

解説

問1 油脂は、3価のアルコールであるグリセリンと、高級脂肪酸3つがエステル結合しているトリグリセリドである。エステル結合は強塩基によってけん化される。水酸化カリウムを使用した場合、アルコールとカルボン酸カリウム塩（脂肪酸カリウム塩）に分解される。

問4 セッケン分子の R-COO⁻ 部分は Ca²⁺ や Mg²⁺ と結合して不溶性の塩をつくるため洗浄力は落ちてしまう。一方、合成洗剤のスルホ基の部分は不溶性の塩をつくらない。



6章 芳香族化合物①

問題

■演習

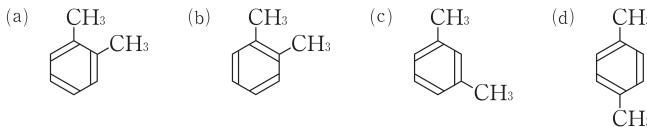
【1】

解答

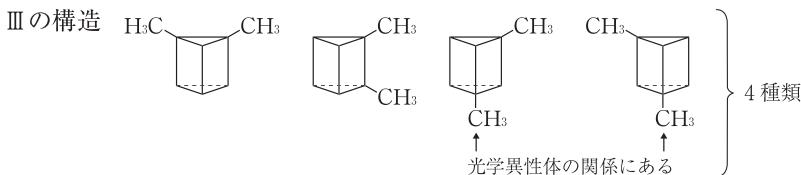
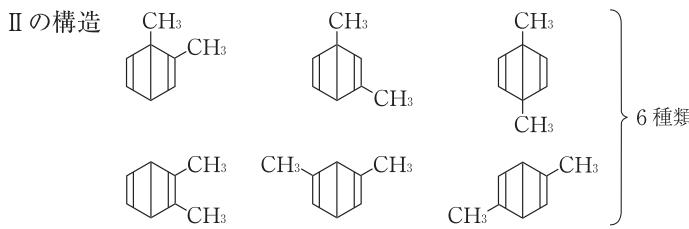
① ; 4 ② ; 6 ③ ; 4 ④ ; 3

解説

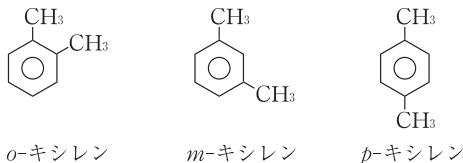
I の構造 水素原子のうち、2個をメチル基に置き換えた構造異性体は



と、4種類考えられる。とくに1,3,5-シクロヘキサトリエンと考えたとき、構造(a)と(b)が異なるものであることに注意する。メチル基に置き換えられた隣接する炭素間の結合が構造(a)では単結合、(b)では二重結合である。



実際のキシレンの異性体は3種類である。

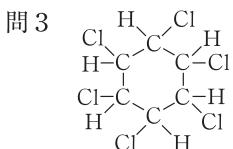
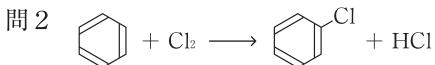


【2】

解答

問1 ア；芳香族炭化水素、イ；置換反応、ウ；スルホ基、エ；ニトロベンゼン

オ；シクロヘキサン



問4 C₆H₅SO₃H

問5 3

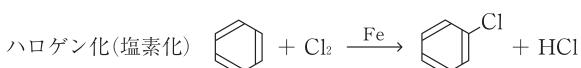
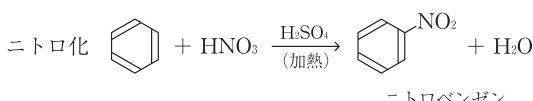
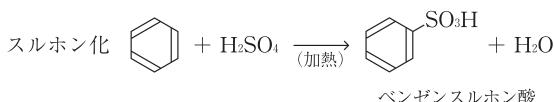
解説

問1, 問2, 問4 ベンゼン環を構造式中に含む場合、それを総称し芳香族と分類する。

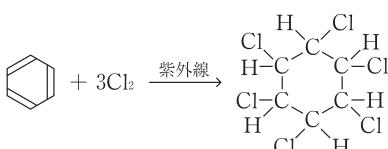
炭素骨格による分類

炭化水素	鎖式（脂肪族）		(例) アルカン、アルケン、アルキン
	環式	脂環式	(例) シクロアルカン
		芳香族	(例) ベンゼン、トルエン

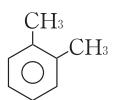
またベンゼン環は付加反応よりも置換反応しやすいため、使用する物質によって様々な官能基が置換する。濃硫酸を使用した場合はスルホ基が、濃硝酸と濃硫酸を使用した場合はニトロ基が置換する。



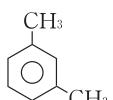
問3 ベンゼン環は共鳴構造をとっており安定であるため付加反応はしにくく、置換反応をしやすい。しかし塩素を光を用いて反応させると、ベンゼン環は付加反応を起こしBHC（ベンゼンヘキサクロリド）すなわち、ヘキサクロロシクロヘキサンを生じる。これは代表的な有機塩素系殺虫剤で、残留毒性のため、現在では製造販売が禁止されている。



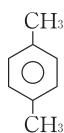
問5 ベンゼン環の構造異性体には、2つの置換基が存在する場合、その位置関係によってオルト (*o*-), メタ (*m*-), パラ (*p*-) の3つが存在する。



o-キシレン



m-キシレン



p-キシレン

【3】

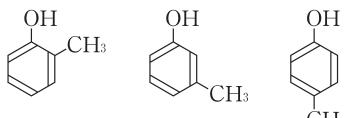
解答

問1 C_7H_8O

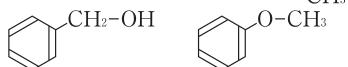
問2 108

問3 C_7H_8O

問4



問5



解説

問1 C, H, O からなる有機化合物を完全燃焼させると、C は二酸化炭素 CO_2 に、H は水 H_2O になる。生じた CO_2 (分子量 44) 62.7mg 中に含まれる C 原子 (原子量 12) の質量は

$$62.7 \times \frac{12}{44} = 17.1 \text{ [mg]}$$

生じた H_2O (分子量 18) 14.7mg 中に含まれる H 原子 (原子量 1.0) の質量は

$$14.7 \times \frac{1.0 \times 2}{18} = 1.63 \text{ [mg]}$$

であるから、この化合物 22.0mg 中に含まれている O 原子の質量は

$$22.0 - 17.1 - 1.63 = 3.27 \text{ [mg]}$$

したがって、この化合物に含まれていた C, H, O (原子量 16) の物質量の比は

$$\frac{17.1}{12} : \frac{1.63}{1.0} : \frac{3.27}{16} = 1.42 : 1.63 : 0.204 \approx 7 : 8 : 1$$

よって、組成式は C_7H_8O である。

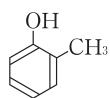
問2 求める分子量を M とすると、この化合物 20.0mg の物質量は $\frac{20.0 \times 10^{-3}}{M}$ [mol] である。
したがって、気体の状態方程式より

$$1.01 \times 10^5 \times \frac{7.60}{1000} = \frac{20.0 \times 10^{-3}}{M} \times 8.31 \times 10^3 \times (273 + 227)$$

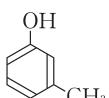
$$\therefore M = 108.2$$

問3 問1 より組成式が C_7H_8O なので、分子式は $(C_7H_8O)_n$ 、分子量は $108n$ と表される。また、問2 より分子量は 108 であるから、 $n=1$ となり、分子式は組成式に等しく C_7H_8O と決まる。

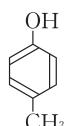
問4 ベンゼン二置換体のベンゼン環の化学式は C_6H_4 であるから、残りの部分 (2つの置換基の合計) の化学式は CH_4O である。したがって、考えられる置換基の組み合わせは 「-OH, -CH₃」 であり、次の 3 つの構造が考えられる。



o-クレゾール

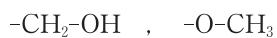


m-クレゾール

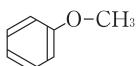
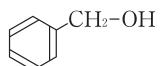


p-クレゾール

問5 ベンゼン一置換体のベンゼン環の化学式は C_6H_5 であるから、残りの部分（置換基）の化学式は CH_3O である。したがって、考えられる置換基は



であり、可能な構造は次の2種類である。



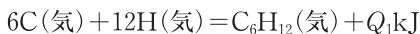
【4】

解答

- (1) 618
 (2) 360
 (3) (ウ)

解説

(1) 結合エネルギーが与えられているので、(反応熱)=(生成物の結合エネルギーの総和)-(反応物の結合エネルギーの総和)を用いるとよい。なお、この関係は気体の反応で成り立つ。
 シクロヘキサン(気)について

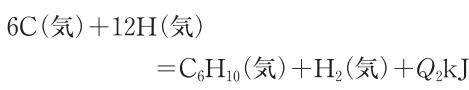


とすると、与えられた結合エネルギーより

$$Q_1 = 413 \times 12 + 348 \times 6 = 7044 \text{ [kJ]}$$

C-H 結合 C-C 結合

シクロヘキセン(気)について



とし、C=C の結合エネルギーを x [kJ/mol] とおくと

$$Q_2 = 413 \times 10 + 348 \times 5 + x + 436 = 6306 + x \text{ [kJ]}$$

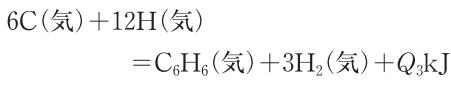
C-H 結合 C-C 結合 C=C 結合 H-H 結合

エネルギー図より、 $Q_1 = Q_2 + 120$ となるから

$$7044 = 6306 + x + 120$$

$$\therefore x = 618 \text{ [kJ/mol]}$$

(2) (1)と同様にエネルギー図を考えると右図となる。



$$Q_3 = 413 \times 6 + 348 \times 3 + 618 \times 3 + 436 \times 3$$

C-H 結合 C-C 結合 C=C 結合 H-H 結合

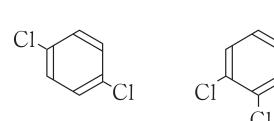
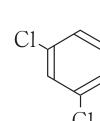
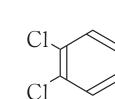
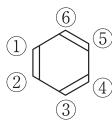
$$= 6684 \text{ [kJ]}$$

$$Q_1 = Q_3 + Q_4 \text{ より}$$

$$Q_4 = 7044 - 6684 = 360 \text{ [kJ/mol]}$$

(3) 二重結合と単結合が交互に結合している場合、その違いを長さで表現してみると下図のようになる。2つの塩素原子を置換させると異性体は4つになる。

(i) ①, ②に結合 (ii) ①, ③に結合 (iii) ①, ④に結合 (iv) ②, ③に結合



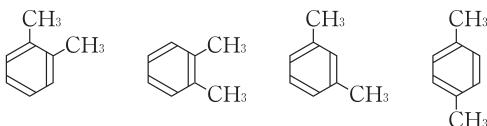
添削課題

解答

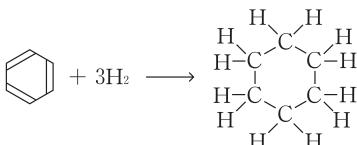
問1 $(CH)_6$

問2 一置換Bの置換位置異性体の数；2，一置換Dの置換位置異性体の数；3

問3



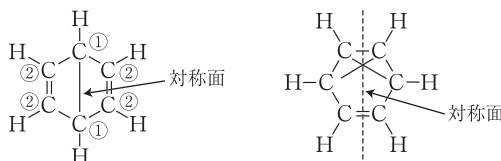
問4



解説

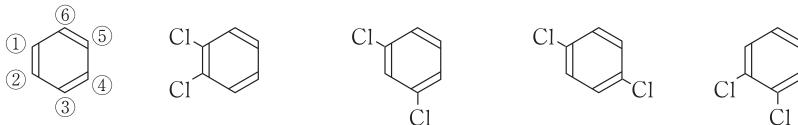
問1 組成式は $(CH)_6$ となり、6つの炭素がそれぞれ水素と結合しているという条件より $(CH)_6$ となる。

問2 図のように炭素骨格の対称性に着目すると重なり合う炭素の位置がわかる。デュワーベンゼンは①と①を結んだ線で、2つの面が折れ曲がって結合したような構造である。ベンズバレンは、二重結合に垂直な面で対称な構造となっている。



問3 ケクレの予想した構造では二重結合と単結合が交互に結合している。よって、その違いを長さで表現してみると下図のようになる。これにたとえば2つの塩素原子を置換させると、異性体は4つであることがわかる。

(i) ①, ②に結合 (ii) ①, ③に結合 (iii) ①, ④に結合 (iv) ②, ③に結合



問4 ベンゼン環は共鳴構造をとっており安定であるため付加反応はしにくく、置換反応をしやすい。しかし、問題文のような触媒を利用するとベンゼン環の構造が壊され環状飽和炭化水素になる。また、塩素を光を用いて付加反応を行うとBHC（ベンゼンヘキサクロリド）、すなわち、ヘキサクロロシクロヘキサンを生成する。



会員番号	
氏名	