



5 有機化合物の構造の推定 [2011 慶応義塾大]

次の文章を読み、 $(ア)$ には分子式、 $(イ)$ には有効数字3桁の数値、 $(ウ) \sim (カ)$ には構造式を入れよ。H=1.00, C=12.0, O=16.0

1個の不斉炭素原子をもつ化合物Aは炭素、水素、酸素だけからなる分子量252のエステルである。1molの化合物Aを触媒の存在下、 $H_2$ と反応させたところ、2molの $H_2$ が消費され、1個の不斉炭素原子をもつ化合物Bが1mol得られた。

また、1molの化合物Aを完全に加水分解したところ、アルコールC、アルコールD、およびカルボン酸Eが1molずつ得られた。アルコールCは1個の不斉炭素原子をもっていた。

(1) アルコールCとアルコールDは同一の分子式をもつ。アルコールC 12.9 mgを完全燃焼させたところ、二酸化炭素 33.0 mgと水 13.5 mgを生じた。この結果より、アルコールCの分子式は $(ア)$   であるとわかった。したがって、カルボン酸Eの分子量は $(イ)$   である。

(2) アルコールCを硫酸酸性の二クロム酸カリウム溶液で酸化したところ、化合物Fが得られた。アルコールDを同様に酸化したところ、化合物Gが得られた。化合物FおよびGにそれぞれ炭酸水素ナトリウム水溶液を加えたところ、化合物Fは気体を発生しながら溶けたが、化合物Gはほとんど溶けなかった。これらの結果から、アルコールCの構造は $(ウ)$  、アルコールDの構造は $(エ)$   である。

(3) カルボン酸Eを加熱したところ、分子内で脱水が起こった。したがって、カルボン酸Eの構造は $(オ)$   である。

(4) 以上の結果から、化合物Aの構造は  である。

6 エステル化の実験 [2014 大阪大]

次の実験に関する文章を読み、問1～問7に答えよ。(H=1.0, C=12, O=16)

【実験1】 分子量が100以下の第二級アルコールで、炭素、水素、酸素からなる化合物Aがある。化合物A (5.28 mg)を完全燃焼させると、二酸化炭素 13.20 mgと水 6.48 mgが得られた。

【実験2】 分子量が100以下の脂肪酸で、炭素、水素、酸素からなる化合物B (0.5 mol)を化合物A (6.6 g)に加え、さらに少量の濃硫酸を加えて加温した。反応終了後、反応液をジエチルエーテルと水が入った分液ろうとに移してよく振った。水層を除き、ジエチルエーテル層に再度水を加えてよく振った後に、さらにジエチルエーテル層に炭酸水素ナトリウム水溶液を加えてよく振った。ジエチルエーテル層を減圧下で濃縮したところ、芳香をもつ化合物Cが11 g得られた。

【実験3】 化合物C (6.32 mg)を完全燃焼させると、二酸化炭素 15.84 mgと水 6.48 mgが得られた。

【実験4】 化合物A (10 g)をジエチルエーテル 20 mLに溶解し、単体のナトリウムを徐々に加えたところ、気体が発生した。発生する気体を回収したところ、標準状態 (0°C,  $1.013 \times 10^5$  Pa) で560 mLの体積の気体が集まった。

問1 化合物Aの分子式を答えよ。 [  ]

問2 化合物Aの異性体は光学異性体も含めて何種類あるか答えよ。 [  ]種類

問3 化合物Cの分子式を答えよ。 [  ]

問4 化合物Bの分子式を答えよ。 [  ]

問5 化合物Cの異性体は、光学異性体も含めて何種類あるか答えよ。 [  ]種類

問6 分液ろうと中のジエチルエーテル層に炭酸水素ナトリウム水溶液を加えて処理した理由を25字以内で記せ。  
[  ]

問7 単体のナトリウムとの反応で消費された化合物Aは何gか答えよ。 [  ]g

7 油脂の構成とセッケン [2002 早稲田大]

油脂は高級脂肪酸とグリセリンからできているエステルである。H=1.0, O=16, K=39, I=127

(i) 不飽和油脂に触媒の存在下 180°C で水素を付加すると飽和油脂に変わるが、この操作を油脂の $A^1$  (  ) という。たとえば、構成脂肪酸としてリノール酸  $C_{18}H_{32}O_2$  だけを含む油脂、すなわち、リノール酸のグリセリンエステルは、1 molあたり $B^2$  (  ) molの水素の付加により $C^3$  (  ) のグリセリンエステルになる。

(ii) 油脂を $D^4$  (  ) の水溶液とともに加熱すると、加水分解されてセ

ッケンと呼ばれる高級脂肪酸のナトリウム塩とグリセリンが生じる。

(iii) 構成脂肪酸として1種類の不飽和脂肪酸だけを含む油脂Qがある。10.0 gの油脂Qをけん化するのに1.92 gの水酸化カリウムを必要とした。また、油脂100 gに付加するヨウ素の質量(g数)をヨウ素価というが、この油脂Qのヨウ素価は260であった。

- (A), (B), (D)に適切な語句、または数字を記入せよ。
- (C)に適切な語を次の(a)~(d)の中から一つ選んで、記号で答えよ。  
(a) オレイン酸 (b) ステアリン酸 (c) パルミチン酸 (d) リノレン酸
- セッケンが毛糸や絹の洗濯に適さないのはなぜか。  
[  ]
- セッケンの洗浄作用が海水や硬水の中で低下するのはなぜか。  
[  ]
- 油脂Qの分子量を求めよ。 [  ]
- 油脂Qを構成している脂肪酸の分子量を求めよ。 [  ]
- 油脂Q 100 gに付加する水素の体積は、標準状態において何Lか。 [  ]L

8 有機化合物の反応と推定② [2010 九州大]

炭素と水素からなり、常温・常圧で気体である化合物Aは、臭素水に通じると臭素水の赤褐色を脱色した。化合物Aを水と反応させると、常温・常圧において液体で、沸点が異なる異性体の化合物Bおよび化合物Cを生じた。化合物B 11.1 mgを完全燃焼させたところ、二酸化炭素が26.4 mg、水が13.5 mg生じた。化合物BおよびCに二クロム酸カリウムの硫酸酸性水溶液を加えて加熱すると、化合物Bからは化合物Dが、化合物Cからは化合物Eが得られた。化合物Dに $(a)$ ヨウ素と水酸化ナトリウム水溶液を加えて温めた結果、黄色沈殿が生じた。また、化合物Dに $(b)$ アンモニア性硝酸銀水溶液を加えて温めたが、とくに変化は見られなかった。一方、化合物Eについて同様の操作を行ったところ、下線(a)の操作では変化が見られず、下線(b)の操作では試験管壁面への金属析出が確認された。また、化合物DおよびEをそれぞれ過マンガン酸カリウムの硫酸酸性水溶液で処理すると、片方の化合物 $(a)$  [  ] でのみ水溶液中に色の変化が生じた。色の変化が生じた水溶液中に、化合物 $(a)$ から化合物Fが生成した。H=1.0, C=12.0, O=16.0

- 化合物Bの分子式を記せ。 [  ]
- 化合物BとCの構造式を記せ。また、化合物BおよびCの構造異性体の構造式をすべて記せ(ただし、化合物BおよびCは含めない)。なお、構造式中に不斉炭素原子が存在する場合は当該炭素原子に\*を付すこと。  
B: [  ]  
C: [  ]

構造異性体: [  ]

- 化合物Aの構造式を記せ。また、化合物Aの構造異性体の構造式をすべて記せ(ただし、化合物Aは含めない)。  
A: [  ]

構造異性体: [  ]

- 下線(a)の操作で沈殿を生じる反応、および下線(b)の操作で金属が析出する反応の名称を答え、化合物DおよびEの構造式を記せ。  
(a) [  ] (b) [  ]

D: [  ] E: [  ]

- 文章中の下記の化学反応のうち、最も起こりにくいと考えられる反応の一つ選べ。  
[  ]

(i) 化合物A → 化合物B (ii) 化合物A → 化合物C  
(iii) 化合物B → 化合物D (iv) 化合物C → 化合物E

- [(a)]に当てはまる化合物を記号で答え、化合物Fの構造式を記せ。  
(a) [  ] F: [  ]