

3

問1. 元素分析

有機化合物を完全燃焼することで発生したCO₂とH₂Oの質量から、有機化合物中のC, Hの質量を測定する

【Point!】

ソーダ石灰はH₂OとCO₂の両方を吸収する性質をもつ
 ソーダ石灰管を塩化カルシウム管よりも前にするとH₂OとCO₂の両方を吸収するため、質量をそれぞれ測定することができなくなる
 そのため、塩化カルシウム管とソーダ石灰管の順番を逆にはいけない

問2. 構造式の決定

まずは、試料(化合物A) 154mg を用いた元素分析から分子式を特定する

- ① ソーダ石灰管に吸収されたCO₂の質量 385mg からCの質量を求める
 CO₂の分子量とCの原子量の比から

$$Cの質量 = 385mg \times \frac{12.0}{44.0} = 105mg$$

- ② 塩化カルシウム管に吸収されたH₂Oの質量 189mg からHの質量を求める
 H₂Oの分子量とHの原子量の比から

$$Hの質量 = 189mg \times \frac{2.00}{18.0} = 21.0mg$$

- ③ 試料の質量とC, Hの質量の差からOの質量を求める

$$Oの質量 = 154 - (105 + 21.0) = 28.0mg$$

- ④ C:H:Oの物質質量比を求め、組成式(実験式)とする

$$C:H:O = \frac{105}{12.0} : \frac{21.0}{1.00} : \frac{28.0}{16.0} = 5:12:1$$

よって、組成式 C₅H₁₂O₁

- ⑤ 分子量と組成式から、分子式を決定する

(C₅H₁₂O₁)_nの分子量が88であるから

$$(12.0 \times 5 + 1.00 \times 12 + 16.0 \times 1)n = 88 \quad \text{よって、} n = 1$$

ゆえに、分子式 C₅H₁₂O₁

問3. 銀鏡反応

アルデヒドやギ酸を、アンモニア性硝酸銀水溶液に加えておだやかに加熱すると、水溶液中のジアンミン銀(I)イオン[Ag(NH₃)₂]⁺が還元されて、Agが析出する
 このとき、銀が試験管の内側に付着し、銀鏡をつくる

問4. 臭素水の脱色

アルケンを臭素水に通じると、付加反応によって臭素水の赤褐色が消える
この反応は、アルケンの検出に利用される

【Point!】

アルケンの二重結合は、性質の異なる2種類の共有結合から形成されている
2種類の共有結合のうち、1つの結合は、アルカンと同様の炭素間の単結合であり、もう片方は結合が弱く不安定な結合である
そのため、不安定な結合の方が、他の原子や原子団と結合して安定な単結合になりやすい
このような反応を付加反応という

問5. 構造式の決定

エステルは水に溶けにくい液体だが、酸の H^+ や塩基の OH^- が触媒となって加水分解されて、カルボン酸(もしくはカルボン酸の塩)とアルコールが生成する
問4・5より、化合物Cは炭素間二重結合を持つアルコールで還元性をもつ化合物ということになるが、アルコールには還元性がないため、別の物質に変化していると考え
炭素間二重結合およびアルコールで還元性を示す条件として、ケト-エノール変換を起しているということが今回の問題の重要なポイントになる

【Point!】

ビニルアルコールのように炭素間の二重結合に直接ヒドロキシ基-OHが結合した構造をエノール形という
エノール形の構造はケト形の構造と互いに異性化することができる
室温では、一般に、エノール形の構造をもつ分子は不安定であり、すみやかにケト形の構造をもつ分子に異性化する
これをケト-エノール変換という

問6. 水素の付加反応

化合物B($C_{10}H_{10}O_2$)は炭素間二重結合を1つ持っているため、化合物B 1molに対し、水素1molが付加する

化合物Bの分子量は $12.0 \times 10 + 1.00 \times 10 + 16.0 \times 2 = 162$

よって $\frac{121.5g}{162g/mol} \times 22.4L/mol = 16.8L$

問7. サリチル酸の製法と誘導體

D サリチル酸の製法

フェノールを水酸化ナトリウムと中和させたナトリウムフェノキシドの水溶液に、高温高圧条件で二酸化炭素を通じると、フェノール性ヒドロキシ基のオルト位にカルボキシ基が結合したサリチル酸の塩が生成する

このとき、カルボキシ基はヒドロキシ基よりも電離度が大きいので、化合物中で弱酸の遊離が起こり、カルボキシ基がナトリウム塩となったサリチル酸ナトリウムが生成する

これに希硫酸を反応させると、弱酸の遊離によってサリチル酸が得られる

E アセチルサリチル酸

サリチル酸に無水酢酸を反応させると、ヒドロキシ基がアセチル化され、アセチルサリチル酸が生成する

アセチルサリチル酸は白色の固体でアスピリンとも呼ばれ、解熱鎮痛剤として利用されている

F サリチル酸メチル

サリチル酸メチルにメタノールと濃硫酸を加えて加熱すると、エステル化によってサリチル酸メチルが生成する

サリチル酸メチルは水に溶けにくい無色の液体で特有の芳香をもつ

サロメチールとも呼ばれ、消炎鎮痛作用をもつため、湿布薬などの外用塗布剤として利用されている

問8, 問9 有機化合物の系統分離, 塩化鉄(Ⅲ)の呈色反応

化合物Eは酸性のカルボキシ基、化合物Fは酸性のフェノール性ヒドロキシ基をもつ酸性の強さとしてはカルボン酸 > 炭酸 > フェノールとなるので、炭酸の塩(NaHCO_3 水溶液)を加えることでカルボン酸と弱酸の遊離を起こし、カルボン酸の塩ができ、水層へ移動する

よって、水槽へ移動したのはアセチルサリチル酸ナトリウムであり、これにカルボン酸より強い酸である希塩酸を加えることで、弱酸の遊離によりアセチルサリチル酸が得られる

また、ジエチルエーテル層に残ったサリチル酸メチルはジエチルエーテルの濃縮によって得られる

塩化鉄(Ⅲ)の呈色反応においては、フェノール性ヒドロキシ基を持つ化合物が呈色を起こすので、サリチル酸メチルが反応し、紫色に呈色する

【Point!】

有機化合物の分離には、中和と遊離を利用する

水に少し溶ける芳香族化合物もあるが、有機溶媒層と水層が存在していれば、ほとんど有機溶媒層に溶解していく

芳香族化合物が中和して塩になると、水槽に分離される

中性の芳香族化合物は中和して塩にならないので、水槽に分離されることはなく、常に有機溶媒層に溶解している