

1 問題

《ハロゲン化アルキルの合成など》

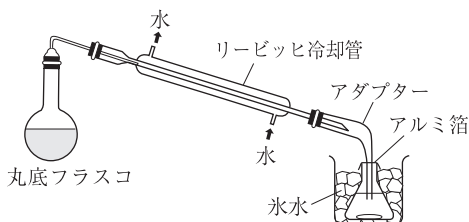
次の I, II の各問に答えよ。ただし、気体は理想気体としてふるまうものとし、必要があれば以下の値を用いよ。

原子量：H=1.0, C=12, O=16

気体定数： $R=8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol})$

I 次に示すのは臭化エチル $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ (密度 1.46 g/mL) の合成法である。

丸底フラスコにエタノールを入れ、絶えず振りながら濃硫酸を少しずつ十分に加える。熱くなったフラスコを冷やした後、水を加える。最後に臭化カリウム KBr を加え、図のような装置を組み立てる。三角フラスコには半分ほど水



を入れ、① アダプターの先がその水中に浸るようにする。また、三角フラスコのまわりを氷水で冷却する。リービッヒ冷却管に水を通じ、丸底フラスコを弱く加熱する。反応が終了したところで三角フラスコ内の溶液を分液漏斗に入れ、放置して完全に2層に分離させる。

A 層の液を取り出して、これに 10% 炭酸ナトリウム水溶液を加えてよく洗浄した後、静置すると2層に分かれる。このうち **B** 層を取り出して、さらに水を用いて洗浄し、最終的に臭化エチルの層を得る。得られた臭化エチルを三角フラスコに入れ、② 無水硫酸ナトリウムを加えてコルク栓をして放置する。十分に放置した後、③ ろ過して得られた溶液を蒸留フラスコに入れ、蒸留して臭化エチルを得る。

〔問〕

ア 臭化エチルを得る、この反応の化学反応式を記せ。反応液の液性に注意し、また、有機化合物は示性式で記せ。

こう考える!

硫酸も反応に関与している。

イ 下線部①は、生成物の性質を考慮しての操作である。これより、主生成物の臭化エチルにはどのような性質があるといえるか。簡潔に述べよ。

ウ **A**, **B** には「上」か「下」の字が入る。それぞれ正しいものを入れよ。

こう考える!

密度の大きい液体が下層になる。

エ 下線部②を行う目的は何か。

こう考える!

臭化エチル層に含まれる不純物の1つを除去している。

オ 下線部③には、主生成物の臭化エチルの他、不純物として含まれている有機化合物がある。その不純物として考えられるもの2種類を示性式で記せ。

こう考える！

未反応の液体物質，および副反応で生じた液体物質もろ液に含まれる。

II 炭素，水素，酸素のみからなり，同じ組成式をもつ化合物 **A** と **B** がある。**A** は常温で気体であり，刺激臭をもつ。**B** は不斉炭素原子をもち，酸敗した物質中や，筋肉，動物組織中に存在する。**B** 0.540 g を完全燃焼させると，二酸化炭素が 0.792 g，水が 0.324 g 生じた。**A** と **B** を 2 : 1 の物質量 [mol] の割合で混合し，その 1.00 g を 177 °C， 1.0×10^5 Pa にしたところ，すべて気体となって，747 mL の体積を示した。**A** に硫酸を作用させると，重合して環状化合物 **C** が生じたが，**C** は **B** の異性体であった。**B** を炭酸ナトリウム水溶液に入れると，二酸化炭素の気体を生じた。また，**C** には酸素原子どうしの結合は存在していなかった。

〔問〕

カ 化合物 **A**，**B**，**C** の構造式を答えよ。ただし，構造式はすべての価標を示して解答せよ。

こう考える！

B の元素分析値をもとにして，**A**，**B** の組成式を求める。次に，**A**，**B** の混合物の平均分子量を求め，**A** と **B** の混合比を用いて **A**，**B** の分子式を求める。**A** は，その分子式からすぐに構造が決定できる。**B** は，その分子式，反応性および不斉炭素原子の存在から構造を決定できる。**C** は，**A** が重合してできた環状化合物であることとその構造上の条件より，構造が決定できる。

解 答

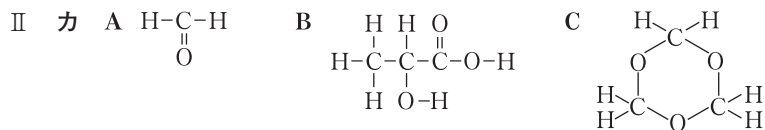


イ 沸点が常温に近く，気化しやすい性質。

ウ A 下 B 下

エ 水分を除去するため。

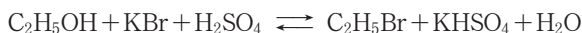
オ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ， $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$



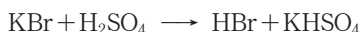
解説

I

ア、ウ～オ この実験では、以下の反応により $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ を生じている。



この副反応としては、以下が考えられる。



反応終了後の三角フラスコ内に存在する物質は、水、主生成物の臭化エチル、副生成物のジエチルエーテルと臭化水素、未反応のエタノールである。副生成物のエチレンは気体なので、冷却管を通過して三角フラスコ内に向かうが、液体に溶解せず逃げてしまう。

三角フラスコ内の液体を分液漏斗に入れると2層に分かれるが、臭化エチルの密度が 1.46 g/mL (水の密度よりも大きい) であるため、水層が上層に、臭化エチル層が下層になる。各層に存在する物質は

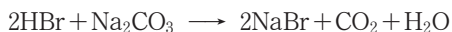
上層…水、エタノール、

臭化水素(、臭化エチル、ジエチルエーテル)

下層…臭化エチル、ジエチルエーテル、

エタノール(、水、臭化水素)

下層を取り出し、ここに炭酸ナトリウム水溶液を加えると、わずかに存在する臭化水素が塩となり、臭化エチル層から除去できる。



これによって、各層に存在する主な物質は

上層…水、炭酸ナトリウム、臭化ナトリウム

下層…臭化エチル、ジエチルエーテル、

エタノール(、水)

この下層を取り出し、無水硫酸ナトリウムの結晶を加えると、わずかに存在する水が結晶に吸収され、臭化エチル層から除去される。

よって、その後ろ過して得られた溶液には、臭化エチルの他に、不純物としてジエチルエーテルとエタノールが存在する。この混合物の蒸留によって純粋な臭化エチルを得ることができる。

イ 臭化エチルの沸点は 38.4°C であり、常温における蒸気圧が高いので氷冷して気化しにくくしている。また、水に溶けにくく、

補足

◀ エタノールの分子間脱水、および分子内脱水がわずかに起こる。

◀ 揮発性の酸の塩に不揮発性の酸を作用させると、不揮発性の酸の塩と揮発性の酸を生じる。

◀ カリウム塩と硫酸は丸底フラスコの反応液内に残る。

◀ 一般に、ハロゲンを含む液体の有機化合物は、水よりも密度の大きいものが多い。

◀ () はごくわずかに存在する物質を示す。

◀ ここでも臭化エチル層は下層になる。

◀ 無水硫酸ナトリウムの結晶は乾燥剤として用いられている。

水よりも密度が大きいことから、三角フラスコに水を入れ、臭化エチルを下層に分離することにより、外部に漏れるのを防いでいる。

II

カ 化合物 **B** 0.540 g 中の各元素の質量は、CO₂=44, H₂O=18 より

$$C : 0.792 \times \frac{12}{44} = 0.216 \text{ [g]}$$

$$H : 0.324 \times \frac{2.0}{18} = 0.036 \text{ [g]}$$

$$O : 0.540 - (0.216 + 0.036) = 0.288 \text{ [g]}$$

$$\therefore C : H : O = \frac{0.216}{12} : \frac{0.036}{1.0} : \frac{0.288}{16} = 1 : 2 : 1$$

よって、**B** の組成式は CH₂O (式量 30) となる。

混合物の平均分子量を *M* とすると

$$M = \frac{1.00 \times 8.3 \times 10^3 \times (273 + 177)}{1.0 \times 10^5 \times 0.747} = 50$$

となる。**A** と **B** の分子式を、それぞれ (CH₂O)_{*m*}, (CH₂O)_{*n*} (*m*, *n* は自然数) とすると、分子量はそれぞれ 30*m*, 30*n* となる。**A** と **B** を 2 : 1 の物質質量比で混合しているの、以下の式が成り立つ。

$$30m \times \frac{2}{3} + 30n \times \frac{1}{3} = 50$$

$$\therefore 2m + n = 5 \quad \text{.....①}$$

A が重合してできた **C** は **B** の異性体であるから

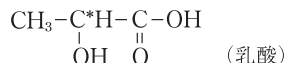
$$m < n \quad \text{.....②}$$

①式、②式を満足する自然数 *m*, *n* は

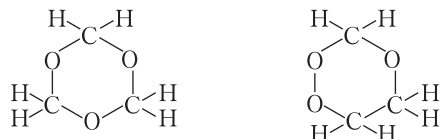
$$m = 1, n = 3$$

よって、**A** の分子式は CH₂O, **B** の分子式は C₃H₆O₃ となる。

B は Na₂CO₃ と反応して CO₂ を生じたことから、カルボキシ基をもち、また不斉炭素原子が存在することから



と考えられる。**A** は分子式よりホルムアルデヒドであり、**C** はホルムアルデヒドが重合したもので、**B** の異性体である環状化合物であるから、以下の構造が考えられる。



◀ 気体の状態方程式を変形

$$PV = nRT$$

$$PV = \frac{w}{M} RT$$

$$M = \frac{wRT}{PV}$$

◀ 混合物の平均分子量についての式

◀ つまり、**C** (**B**) は **A** よりも構成原子数が多い。

◀ C, H, O のみからなる物質がこのように反応するので、カルボキシ基をもつと考えてよい。

◀ C* … 不斉炭素原子

◀ CH₂O として考えられる物質はホルムアルデヒドのみである。

Cには酸素原子どうしの結合は存在しないから、前者である。 :

採点基準

配点 20点

I ア:3点 イ:2点 ウ:2点 エ:2点 オ:2点
II カ:9点

配点のめやす

I

ア **3点**

- ・反応式を「→」で結んでいるものは可
- ・ $2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 2\text{KBr} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{C}_2\text{H}_5\text{Br} + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ は可

イ **2点**

- ・「揮発性」「沸点が低い」は可

ウ **2点** (A, B 各 **1点**)

エ **2点**

- ・「脱水」「乾燥」は可

オ **各1点**

- ・分子式で示したものは不可

II

カ **各3点**