

問題

《アゾ染料の合成》

次の文章を読み、問1～問5に答えよ。ただし、原子量はH=1.0, C=12.0, N=14.0, O=16.0とし、各反応によって置換基がその位置を移動することはないものとする。(25点)

元素分析値が炭素 65.40%, 水素 4.29%, 窒素 5.46%, 酸素 24.85% の中性化合物 **A** がある。水酸化ナトリウム水溶液で **A** を完全に加水分解してから二酸化炭素を吹き込み、反応後の溶液をガラス器具 **X** に移し取る。次に、ジエチルエーテルを加えてよく振り混ぜて静置し、二層に分かれたらエーテル層を取り出してエーテルを蒸留することにより、化合物 **B** が得られる。水層には、希塩酸を加えて酸性にした後、ジエチルエーテルを加えて前述と同様の操作を行うことにより、化合物 **C** を得ることができる。

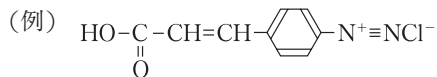
B と **C** は、ともにパラ位に異なる置換基をもつベンゼンの二置換体である。**B** は、無色透明の結晶(室温)で水に難溶であるが、薄い塩化鉄(Ⅲ)水溶液を加えると紫色を呈する。また、**B** を完全燃焼させると、二酸化炭素と水のみが生成する。**C** をスズまたは鉄と塩酸で還元した後、水酸化ナトリウム水溶液を加えると、化合物 **D** が遊離する。**D** に炭酸水素ナトリウム水溶液を加えると二酸化炭素を発生しながら溶解し、また、**D** の元素分析値は炭素 61.31%, 水素 5.15%, 窒素 10.21%, 酸素 23.33% であり、その分子量は 150 以下であることがわかっている。① **D** からは、亜硝酸ナトリウムと希塩酸により冷時のみ安定な化合物 **E** が得られ、水溶液中で **E** は加熱により②気体を発生しながら分解し、化合物 **F** になる。**F** は、**B** を過マンガン酸カリウムで酸化しても得られる化合物である。

③冷時、**E** の水溶液にナトリウムフェノキシド水溶液を加えると、アゾ化合物 **G** が得られる。

問1 ガラス器具 **X** の名称を答えよ。(1点)

問2 化合物 **A** の組成式を求めよ。(2点)

問3 化合物 **A**～**C**, **F** の各構造式を例にならって記せ。(12点)



問4 下線部①, ③の各変化を化学反応式で示し、それぞれに対応する反応名を記せ。なお、有機化合物は問3の例にならって構造式で示すこと。(8点)

問5 下線部②の気体の名称を記せ。(2点)

出題のねらい

高校で学習する段階では、加水分解される物質といえば、エステル、アミド、糖(炭水化物)など、一部に限られる。本問を通して、加水分解生成物の反応性などからもとの化合物を推論する力を養成してほしい。

ポイント

問3 Dの分子式が元素分析値より求められること、および、Cの元素組成が決定できることから、1つの元素に注目すればAの分子式が決定できる。これをもとに、Bの分子式を決定する。

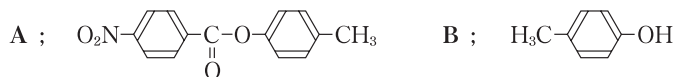
問4 いずれの反応も、アニリンからアゾ染料(*p*-ヒドロキシアゾベンゼン)を合成するとき用いられるのと同様の反応である。本問では、ベンゼン環に複数の置換基をもつ化合物であっても、アミノ基のみに注目して考えればよい。

解答

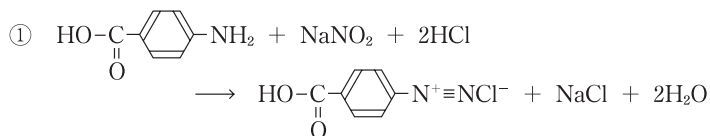
問1 分液漏斗

問2 $C_{14}H_{11}NO_4$

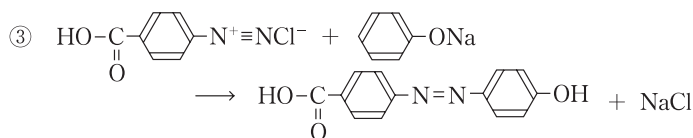
問3



問4



反応名：ジアゾ化



反応名：(ジアゾ)カップリング

問5 窒素

解説

問1 有機化合物の抽出には一般に、水や水溶液などと有機溶媒とが用いられ、これらの溶媒は互いに混ざり合わない。このような、互いに混ざり合わない2種類の液体を分離するために、分液漏斗が用いられる。

問2 Aの元素分析値より

$$\begin{aligned} C : H : N : O &= \frac{65.40}{12.0} : \frac{4.29}{1.0} : \frac{5.46}{14.0} : \frac{24.85}{16.0} \\ &= 5.45 : 4.29 : 0.390 : 1.553 \\ &\doteq 14 : 11 : 1 : 4 \end{aligned}$$

よって、Aの組成式は $C_{14}H_{11}NO_4$ である。

問3～問5 Dの元素分析値より

◀ 溶媒に対する物質の溶解度の差を利用して、適当な溶媒に目的物質のみを溶かし出して取り出す操作を、抽出という。

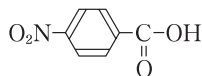
◀ 最も小さい値 0.390 で各値を割ると

$$\begin{aligned} C : H : N : O \\ &= 13.97 : 11 : 1 : 3.982 \\ &\doteq 14 : 11 : 1 : 4 \end{aligned}$$

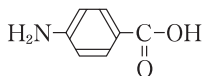
$$\begin{aligned} \text{C} : \text{H} : \text{N} : \text{O} &= \frac{61.31}{12.0} : \frac{5.15}{1.0} : \frac{10.21}{14.0} : \frac{23.33}{16.0} \\ &= 5.109 : 5.15 : 0.7292 : 1.458 \\ &\approx 7 : 7 : 1 : 2 \end{aligned}$$

よって、**D**の組成式は $\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2$ (組成式量 137.0)である。

ここで、**D**は分子量が150以下であることから、**D**の分子式は組成式に等しく $\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2$ とわかる。**C**をスズまたは鉄と塩酸で還元すると**D**が得られることから、**C**は $-\text{NO}_2$ 、**D**は $-\text{NH}_2$ をもつと推測できる。また、**D**は炭酸水素ナトリウム水溶液と反応するから、分子式 $\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2$ と比較して、**C**、**D**は $-\text{COOH}$ をもつことがわかる。よって、**C**、**D**は次の構造と決定できる。



C ; *p*-ニトロ安息香酸



D ; *p*-アミノ安息香酸

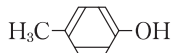
Bは完全燃焼により二酸化炭素と水のみを生じることから、**B**はC、H、Oだけからなり、Nを含まない。これより、**A**に含まれるN原子の数は**C**に含まれるN原子の数と等しいと考えられる。よって、**A**の分子式は組成式に等しく $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{NO}_4$ と決定できる。

A、**C**の分子式より、**B**の分子式は次のように決定できる。



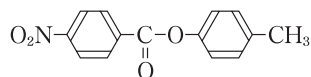
$$\therefore \text{B} : \text{C}_7\text{H}_8\text{O}$$

また、**B**は薄い塩化鉄(III) FeCl_3 水溶液により紫色を呈することから、フェノール類と考えられる。これより、分子式と比較して、**B**は $-\text{CH}_3$ をもつことがわかる。よって、**B**は次の構造と決定できる。



B ; *p*-クレゾール

よって、**A**は次の構造と決定できる。



以上を踏まえ、一連の抽出過程を確認してみよう。**A**を水酸化ナトリウム水溶液で加水分解すると、**B**、**C**のナトリウム塩が生じる。

◀最も小さい値0.7292で各値を割ると

$$\text{C} : \text{H} : \text{N} : \text{O}$$

$$= 7.006 : 7.06 : 1 : 1.999$$

$$\approx 7 : 7 : 1 : 2$$

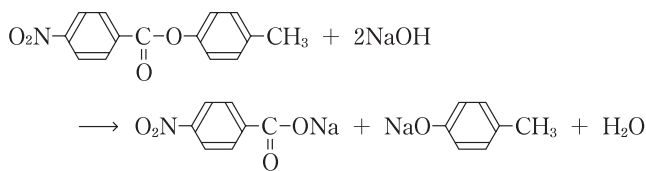
◀ $\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2 - \text{NH}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 = \text{CHO}_2$

◀題意より、**C**はパラ二置換体である。また、反応により置換基の位置は変化しないから、**D**もパラ二置換体である。

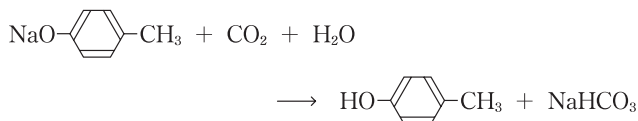
◀フェノール類は FeCl_3 水溶液により、青紫～赤紫色を呈することが知られている。この呈色反応は、フェノール性ヒドロキシ基と Fe^{3+} との複雑な錯体形成によって起こるものである。

◀ $\text{C}_7\text{H}_8\text{O} - \text{OH} - \text{C}_6\text{H}_4 = \text{CH}_3$

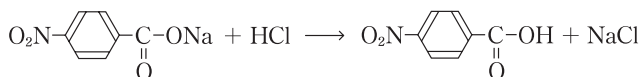
◀題意より、**B**はパラ二置換体である。



これらは水溶性であるから、いずれも水層に溶け込んでいる。この水溶液に二酸化炭素 CO_2 を十分通じると、炭酸 ($\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$) よりも酸として弱い **B**(*p*-クレゾール)のみが遊離する(弱酸の遊離)。

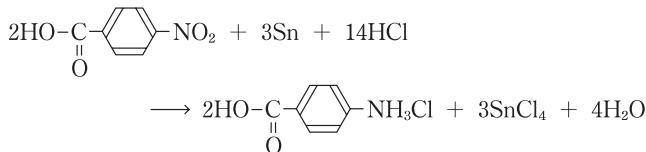


一方、炭酸よりも酸として強い **C**(*p*-ニトロ安息香酸)は、未反応のまま Na 塩として水溶液中に残る。ここにジエチルエーテルを加えた後、分液漏斗によりエーテル層を取り出して蒸留すると、**B**(*p*-クレゾール)のみが得られる。残った水層に強酸性の希塩酸を加えると、塩酸よりも酸として弱い **C**(*p*-ニトロ安息香酸)が遊離する(弱酸の遊離)。



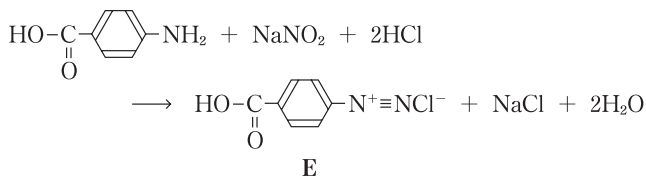
Bと同様の操作によりエーテル層を取り出して蒸留すると、**C**(*p*-ニトロ安息香酸)のみが得られる。

Cにスズまたは鉄と塩酸を加えると、次のように還元されて **D**の塩酸塩を生じる。



これに水酸化ナトリウム水溶液を加えると、**D**が遊離する。

Dに、冷却しながら希塩酸と亜硝酸ナトリウムを作用させると、次の反応により **E**が得られる。



この反応を、ジアゾ化という。

◀ 酸としての強さ

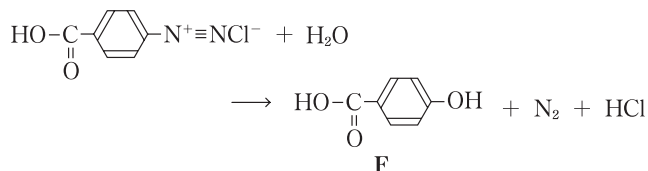
塩酸, スルホン酸 > 炭酸
> 炭酸 > フェノール類

◀ 弱酸の遊離

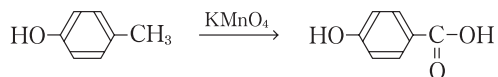
(弱酸の塩)+(強酸)
→ (弱酸)+(強酸の塩)

◀ 高校段階では学習しないが、ニトロ基の還元は非常に複雑で、実際には、アミンの塩酸塩と Sn の錯イオンとからなる錯塩が生成している。たとえば、アニリンの場合には、実際には $(\text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}_2)_2[\text{SnCl}_6]$ ヘキサクロロスズ(IV)酸アニリニウムが生成している。ただし、高校段階ではこれをアニリン塩酸塩としている。

E は熱に対して不安定な化合物であるから、加熱により次のように分解して **F** を生じ、窒素を発生する。

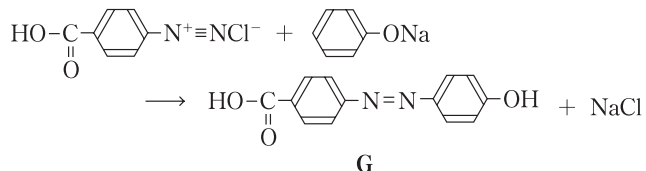


なお、ベンゼン環に直接結合した炭化水素基は、過マンガン酸カリウム KMnO_4 により酸化されて、 $-\text{COOH}$ に変化する。これより、**B** を過マンガン酸カリウムで酸化すると、**F** が得られる。



これは、題意に一致する。

E に、冷却しながらナトリウムフェノキシド水溶液を加えると、次の反応により **G** が得られる。



この反応を、(ジアゾ)カップリングという。

◀ ジアゾニウム塩は、不安定で乾燥するだけで爆発するものもある。よって、この塩の水溶液を加熱している。

◀ ベンゼンの一置換体であるトルエン $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_3$ 、エチルベンゼン $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_2\text{H}_5$ 、スチレン $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}_2$ などは、過マンガン酸カリウムで強く酸化すると、いずれも安息香酸 $\text{C}_6\text{H}_5-\text{COOH}$ になる。この反応は、入試問題でも頻出である。