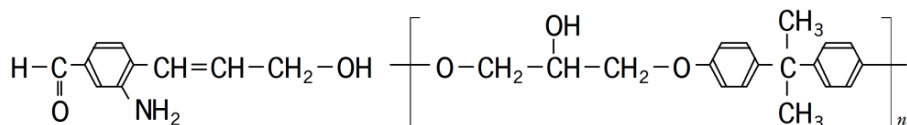


次の文を読んで、問 1～問 6 に答えよ。(H=1.0, C=12, O=16)
 なお、有機化合物と高分子化合物の構造式は記入例にならって書け。

構造式の記入例



ポリビニルアルコールは水に可溶な高分子化合物であり、接着剤やバインダー、液晶ディスプレイの偏光フィルムなど、幅広い用途に利用されている。ポリビニルアルコールは、ビニルアルコールが重合した構造を有している。硫酸水銀(Ⅱ)を触媒として、アセチレンに水を反応させると、中間体としてビニルアルコールが生成するが、ビニルアルコールは極めて不安定であるため、より安定な化合物Ⅰが生成する。したがって、ビニルアルコールから直接ポリビニルアルコールを合成することはできない。①化合物Ⅰをアンモニア性硝酸銀水溶液に加えて加熱すると、化合物Ⅰが酸化されて化合物Ⅱが生成し、アンモニアと反応して塩となる。

一方、酢酸亜鉛(Ⅱ)を触媒としてアセチレンに化合物Ⅰを反応させると、化合物Ⅱが生成する。化合物Ⅱを^(ア)()重合させることで高分子化合物Ⅲを合成したのち、加水分解・ケン化^(イ)することで、ポリビニルアルコールを合成することができる。②ポリビニルアルコールを紡糸したのち、化合物Ⅰと反応^(ウ)アセタール化^(エ)させて、水に溶けないようにしたもののが合成繊維の^(オ)()である。

高分子化合物Ⅲは、加熱するとやわらかくなり、冷却すると再び硬くなる性質を有する^(カ)()性樹脂である。

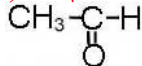
これに対して、③フェノールと化合物Ⅰと塩基触媒を加熱して合成した^(キ)()を、さらに加圧^(ク)加熱して得られるフェノール樹脂は^(ケ)()性樹脂とよばれ、加熱しても再び軟化することはない。

問 1 文中の^(ア)～^(オ)に当てはまる適切な語句を書け。

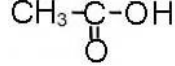
(ア 付 加) (イ ビニロン) (ウ 熱可塑) (エ レゾール) (オ 熱硬化)

問 2 化合物Ⅰ～Ⅱと化合物Ⅲの構造式を書け。

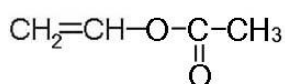
Ⅰ アセトアルデヒド



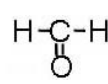
Ⅱ 酢 酸



Ⅲ 酢酸ビニル

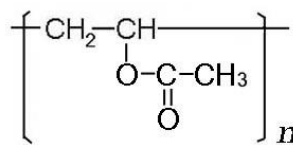


Ⅳ ホルムアルデヒド



問 3 高分子化合物Ⅲの構造式を書け。

Ⅲ ポリ酢酸ビニル



問4 ガラス製の試験管中で下線部①の反応を行った。どのような変化が観察されるか、簡潔に答えよ。

試験管の内壁に、銀鏡が生成する。

問5 下線部②について、平均分子量 8.80×10^4 のポリビニルアルコールのヒドロキシ基のうち、40% をアセタール化して合成繊維「イ」を得た。次の問「→」,「↓」に答えよ。

「→」 このポリビニルアルコールの原料となる、高分子化合物「λ」の平均分子量を求めよ。ただし、高分子化合物「λ」は完全に加水分解されたものとする。

1.7×10^5

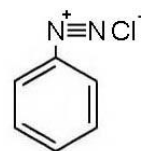
「↓」 ポリビニルアルコール _____ から何 _____ の合成繊維が得られるか。小数点以下第1位まで求めよ。

46.4 kg

問6 下線部③のフェノールについて、次の問「→」 ~ 「↓」に答えよ。

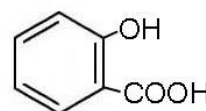
「→」 アニリンを冷やししながら、塩酸と亜硝酸ナトリウムを反応させると化合物「□」が生成し、さらに加熱するとフェノールが生成する。化合物「□」の構造式を書け。

□ 塩化ベンゼンジアゾニウム



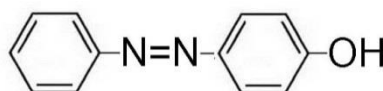
「↓」 フェノールを水酸化ナトリウムと反応させると、化合物「□」が生成する。化合物「□」を高温、高压で二酸化炭素と反応させたのち、希塩酸で処理すると化合物「□」が生成する。化合物「□」の構造式を書け。

□ サリチル酸



「↓」 化合物「□」と化合物「□」を反応させると、橙赤色の化合物「Ⅰ」が得られた。化合物「Ⅰ」の構造式を書け。

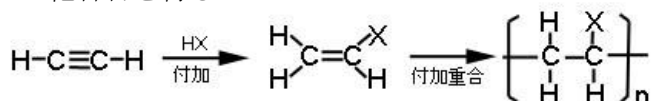
Ⅰ p-ヒドロシアゾベンゼン



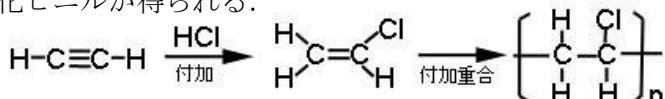
< 解説 > ビニロンの合成

● ポリビニル化合物の合成

一般に、アセチレンに HX を付加してビニル化合物とし、これを付加重合してポリビニル化合物を得る。



たとえば、アセチレンに HCl を付加して塩化ビニルとし、これを付加重合するとポリ塩化ビニルが得られる。

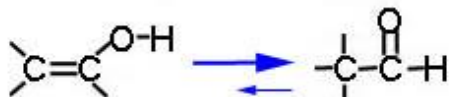


ところが、ポリビニルアルコールを合成しようとするとき、重合体の分子構造はビニルアルコールを単量体として付加重合した形ではあるが、問題文にあるように、ビニルアルコールは不安定で、安定なアセトアルデヒドに変化してしまうため、単量体として直接付加重合することができない。



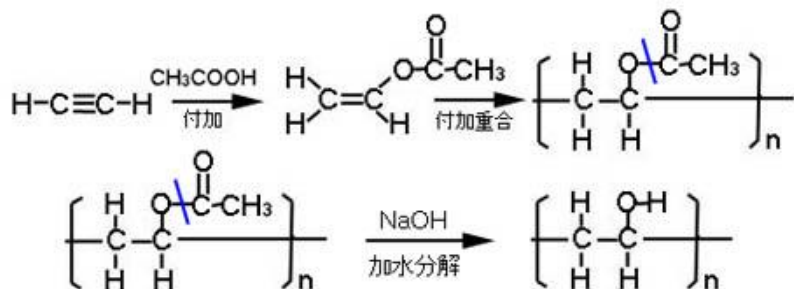
● ケト・エノール互変異性

二重結合をもつ炭素 C=C に -OH が結合した構造 C=C-O-H をエノール型(en+ol)といい、二重結合のπ電子が酸素原子に引き寄せられ、C=O となる。これをケト型(keto)という。この2種の構造は平衡状態となるが、一般にケト型の方がずっと安定なため、ほとんど不可逆的にケト型に変化してしまうのである。



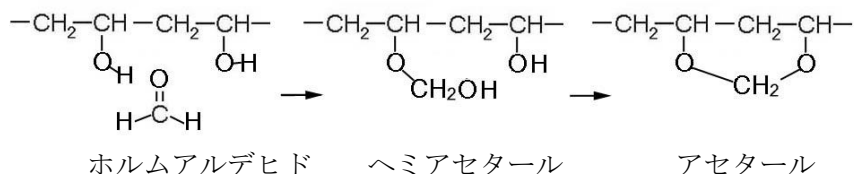
● ポリビニルアルコールを合成するには

まず、アセチレンに酢酸を付加して酢酸ビニルとし、これを付加重合してポリ酢酸ビニルとする。枝の酢酸基はポリビニルアルコールと酢酸のエステルの形であるから、エステル結合を加水分解で切断し、ポリビニルアルコールとするのである。

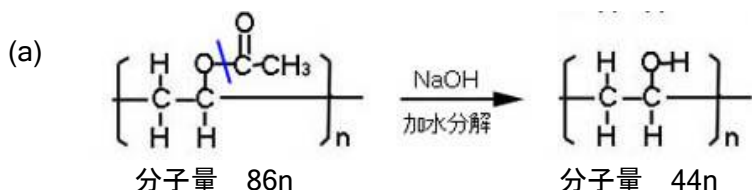


● アセタール化 (ポリビニルアルコールからビニロンへ)

ポリビニルアルコールは-OH 基がひとつおきに多数あるので、このままでは水溶性であり、繊維として使うことができない。そこで硫酸触媒のもと、ホルムアルデヒドを用いて、アセタール化し、全体の 30~40%程度の-OH 基の数を減らし、丈夫な繊維とする。



● 問 5 の考え方



ポリビニルアルコールの分子量は、

$$M = 44n = 8.80 \times 10^4$$

重合度は、

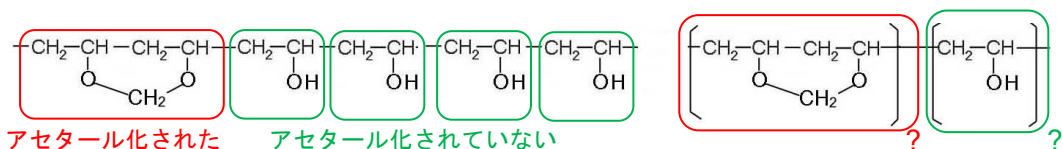
$$n = \frac{8.80 \times 10^4}{44} = 2000$$

同じ物質量の酢酸ビニルの分子量は

$$M = 86n = 86 \times 2000 = 1.72 \times 10^5$$

(b) アセタール化された部分は式量 100 ビニルアルコール 2 単位分だから
平均 1 単位あたり 50 と考える。

アセタール化されていない部分は式量 44 ビニルアルコール 1 単位分



$$44\text{kg} \times \left(\frac{50}{44} \times 0.40 + 0.60 \right) = 46.4 \text{ kg}$$