

高3 化学総合 SA～夏期講習会～＜解答＞◆第4回 芳香族化合物◆

＜予習用問題＞

【1】

＜解答＞

- (1) ① イ ② カ ③ セ ④ ソ ⑤ ツ ⑥ タ
 ⑦ カ ⑧ ス ⑨ シ ⑩ チ ⑪ サ ⑫ エ
 ⑬ エ (またはツ) ⑭ ア ⑮ セ

- (2) h (3) c, k, l (4) c (5) b

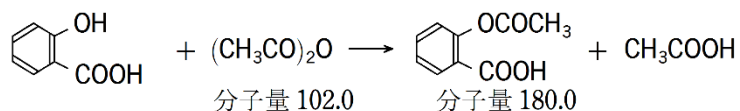
- (6) -OH, (CH₃)₂CO (7) アニリン (8) j, k

- (9) ⑫ メタノール ⑬ 無水酢酸 (または氷酢酸)

- (10) 1.7 g

＜解説＞

- (1) ⑦は、プロピレンにベンゼンが付加する反応である。
 (3) アセトアニリド (c) はアンチフェブリンとよばれる解熱剤、サリチル酸メチル (k) 外用塗布薬、アセチルサリチル酸 (l) はアスピリンとよばれる鎮痛解熱剤である。
 (5) アニリン (b) はアミノ基をもち、弱塩基性を示す。ナトリウムフェノキシド (g) の水溶液は加水分解して塩基性を示すが、解答からは外した。
 (6) クメン (e) を酸化、分解すると、フェノールとアセトンが得られる (クメン法)
 (10) (j) から (l) への化学反応式は



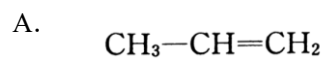
サリチル酸 1 mol のアセチル化には無水酢酸 1 mol が必要で、アセチルサリチル酸 1 mol が生成するから、必要な無水酢酸を x [g] とすると

$$\frac{x}{102.0} = \frac{3.0}{180.0} \quad \text{ゆえに} \quad x = 1.7 \text{ [g]}$$

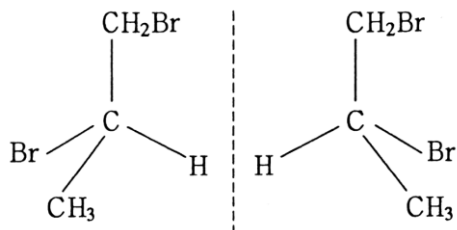
【2】

<解答>

問1

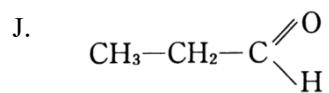
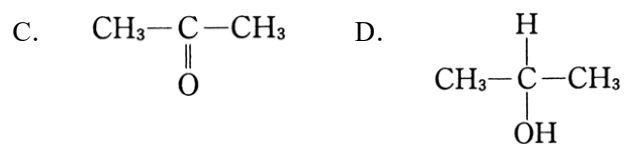


B.



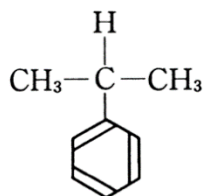
問2 光学異性体 (実像と鏡像, 対掌体)

問3

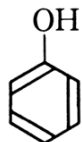


問4

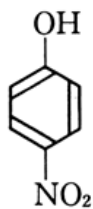
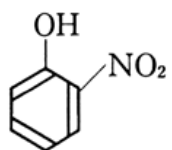
E.



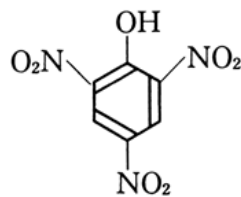
F.



G・H.



I.



(G・Hは順不同)

イ クメン法

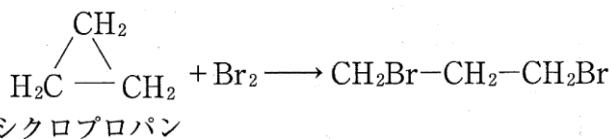
ウ ニトロ化

エ 水素結合

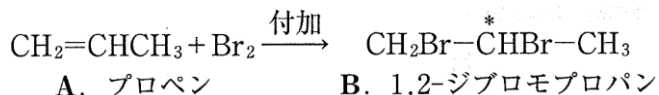
オ 酸性

<解説>

問1 C₃H₆の構造異性体には、アルケンのプロペンとシクロアルカンのシクロプロパンがある。シクロプロパンは不安定な環状構造をもつため、付加反応が考えられるが、その付加生成物は、不斉炭素原子をもたない。

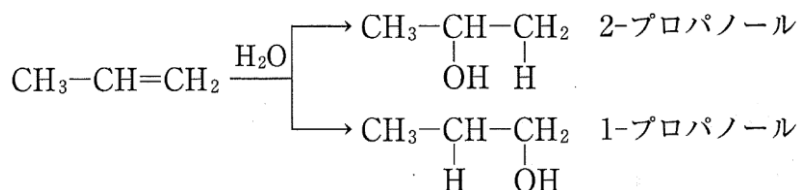


よって、Aはプロペンである。

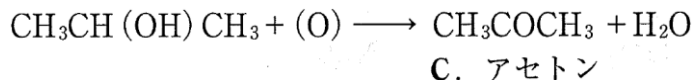


1, 2-ジブロモプロパンは、不斉炭素原子 C*をもつため、1 対の光学異性体が存在する。

問3 プロペンに水が付加した場合、2 種類の生成物が考えられる。

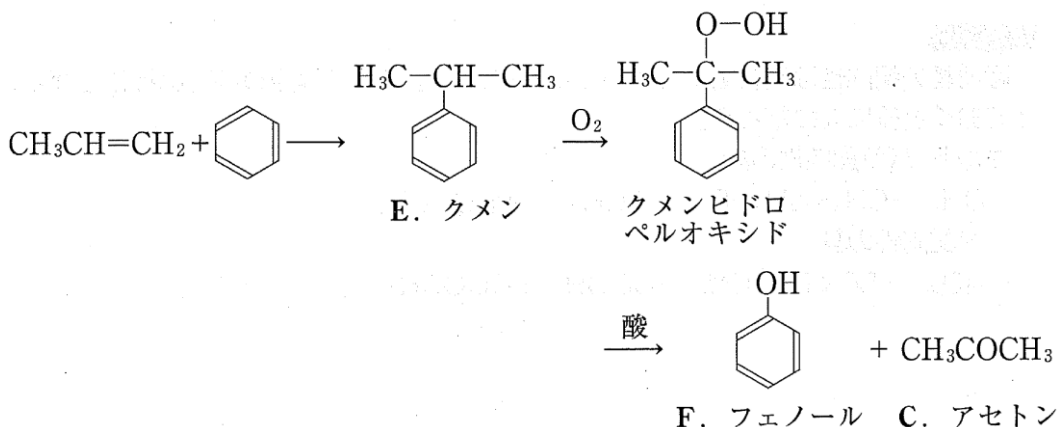


この2つの化合物のうち、酸化するとフェーリング液を還元する化合物を生じるのは1-プロパノールである。よって、Dは2-プロパノールであり、これを酸化すると、Cのアセトンが得られる。

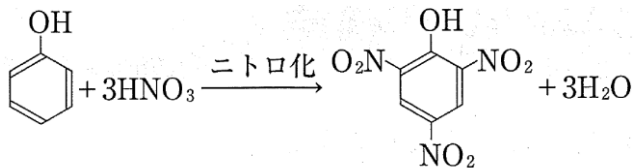


アセトンには還元性はないが、その構造異性体であるJのプロピオンアルデヒド CH₃CH₂CHO はフェーリング液を還元する。

問4 イ.Eのクメンを用いたフェノールの製法であるので、クメン法という。

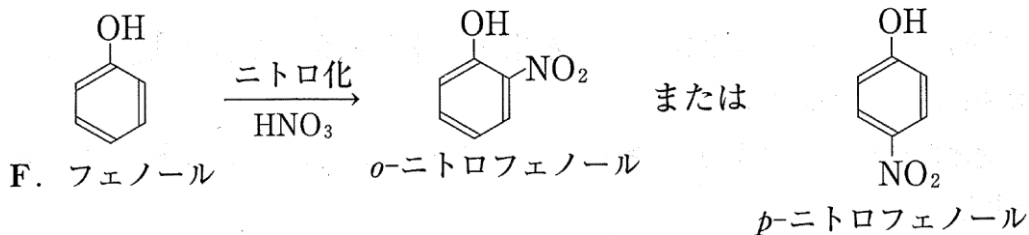


ウ. フェノールのニトロ化によって、最終的に生成する化合物はピクリン酸である。



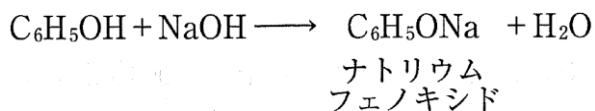
I. ピクリン酸

したがって、ニトロ化が1回起こったときに生成する化合物は、オルト位かパラ位のどちらかがニトロ化したと考えればよい。



エ. フェノール類もアルコール類と同様、分子間で水素結合しており、分子量が同程度の芳香族炭化水素に比べて沸点は高い。

オ. フェノールは弱酸性を示し、水酸化ナトリウムによって水和される。

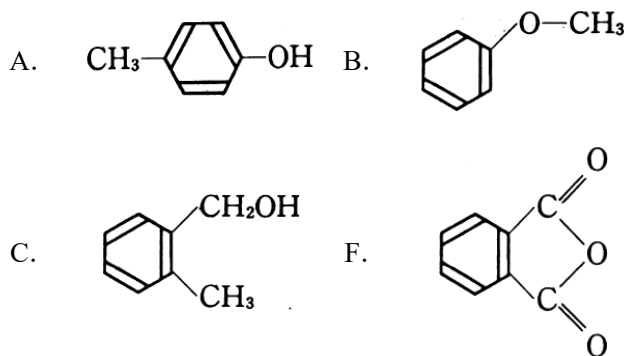


【3】

<解答>

〔1〕問1 3.08 [g]

問2



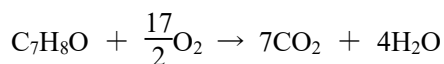
問3 A

問4 B 3 E 2

〔2〕(1) コ (2) オ (3) イ (4) ウ (5) サ

<解説>

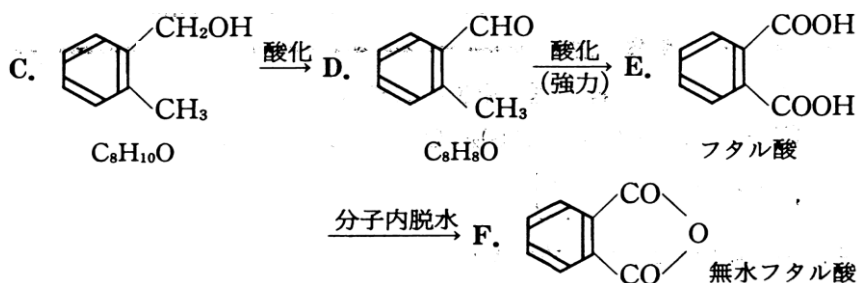
[1] 問1 燃焼の反応式は



である。 $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}=108$, $\text{CO}_2=44.0$ なので

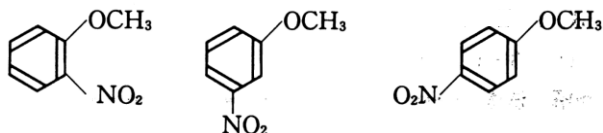
$$\frac{1.08}{108} \times 7 \times 44.0 = 3.08 \text{ [g]}$$

問2 AとBは異性体関係にある。Aは③, ④から考えて-OH(フェノール性)をもつことから, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{CH}_3$ で, これには*o*-, *m*-, *p*-の3種の異性体があるが, ⑤の-NO₂の置換体が2種しかできないから, *p*-クレゾールと決まる。Bは水に溶けず, エルテルもつからないから, エーテル結合をもつ $\text{C}_6\text{H}_5\text{-O-CH}_3$ とわかる。Cは分子式が $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$ で, エステルを生成することと, ⑥, ⑦の酸化生成物がジカルボン酸を生じること, さらにこれが分子内脱水することなどから, 次の構造式と変化が推定される。

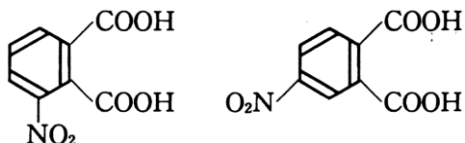


問3 FeCl_3 反応はフェノール類の確認反応である。

問4 Bには次の3種ができる。



Eには次の2種のみ。



[2] (1) 強酸性を示すのはベンゼンスルホン酸。

(2) 塩化ベンゼンジアゾニウムからアゾ色素をつくる反応。

(3) アセチレンに水を付加するとアセトアルデヒドを生じる。

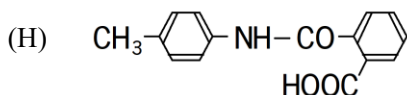
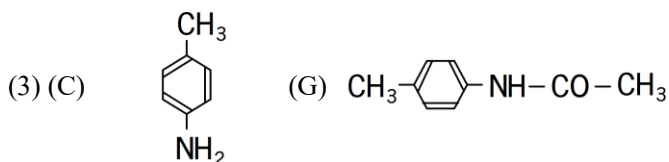
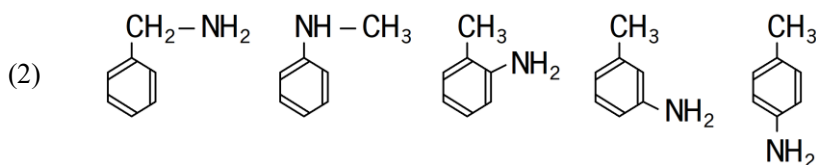
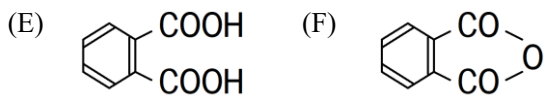
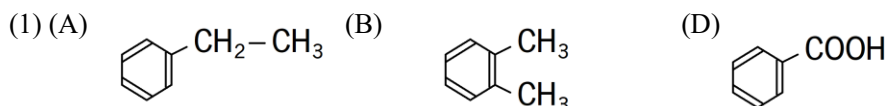
(4) アセトン CH_3COCH_3 と考えられる。

(5) メタノールを酸化すると刺激臭のホルムアルデヒドを生じる。

<演習問題>

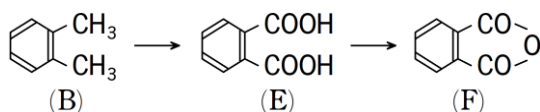
【1】

<解答>

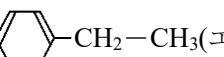
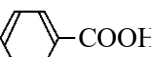


<解説>

(1) A, B は C₈以下の芳香族炭化水素。Bの酸化生成物 E を脱水したのが F(C₈H₄O₃)だから、E の分子式は、C₈H₄O₃+H₂O=C₈H₆O₄。KMnO₄による芳香族炭化水素の酸化ではカルボン酸が生成するから、E は-COOH をもち、酸素の数からジカルボン酸と推定される。E は加熱脱水するからオルト二置換体のフタル酸、Fは無水フタル酸と決まる。よって炭化水素 B は o-キシレン。



Bの異性体が A。Aの酸化生成物 D は E より炭素数が 1 つ少ないから、A は

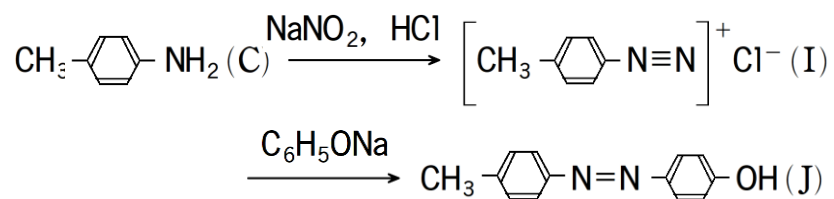
ベンゼンの一置換体  (エチルベンゼン)、D は安息香酸 

と決まる。KMnO₄による芳香族炭化水素の酸化では、側鎖の炭素数にかかわらず、ベンゼン環に直接結合した炭素原子が-COOH に酸化される。

(2) C のアセチル化により G(C₉H₁₁NO)が生成するから、C は芳香族アミンで、C の分子式は、C₉H₁₁NO-CH₃CO+H=C₇H₉N。C の異性体は C₇H₉N=C₆H₆+(-CH₂-)+(-NH-)より、一置換体、二置換体に分けて考えると 5 種類。

(3) C をジアゾ化したのがジアゾニウム塩 I である。ジアゾニウム塩が低温(氷点下)

で安定に存在できるのは、ベンゼン環に直接結合した-NH₂をジアゾ化したときのみ。よって、Cの候補のうち、一置換体は不適。IとナトリウムフェノキシドとのジアゾカップリングからJが得られたことから、C、Iはパラ二置換体と決まる。



GはCをアセチル化した $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NH-CO-CH}_3$ である。

F(無水フタル酸)も無水酢酸と同様にCと反応して、アミドH(C₁₅H₁₃NO₃)となる。

