

## 高3 化学総合 S～夏期講習会第5回～<解答>◆有機化合物⑤◆

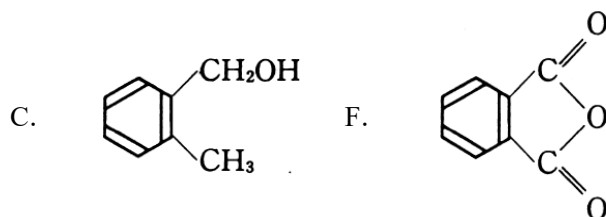
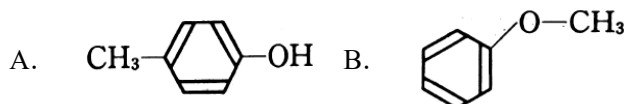
### <予習用問題>

【1】

<解答>

〔1〕問1 3.08 [g]

問2



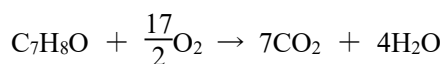
問3 A

問4 B 3 E 2

〔2〕(1) コ (2) オ (3) イ (4) ウ (5) サ

<解説>

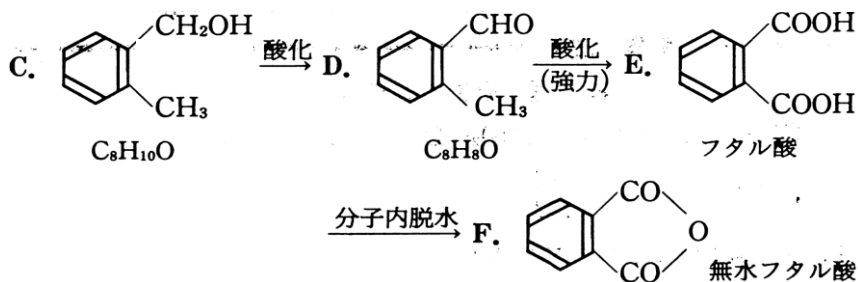
〔1〕問1 燃焼の反応式は



である。C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O=108, CO<sub>2</sub>=44.0 なので

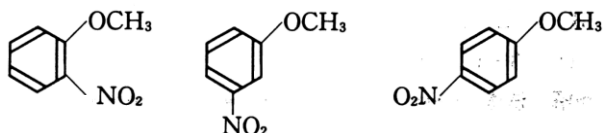
$$\frac{1.08}{108} \times 7 \times 44.0 = 3.08 \text{ [g]}$$

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, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OH)CH<sub>3</sub>で, これには*o*-, *m*-, *p*-の3種の異性体があるが, ⑤の-NO<sub>2</sub>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C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-O-CH<sub>3</sub>とわかる。Cは分子式がC<sub>8</sub>H<sub>10</sub>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。

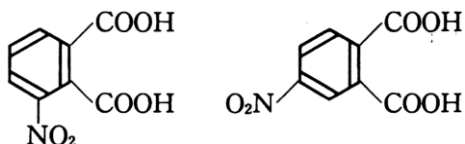


問3 FeCl<sub>3</sub>反応はフェノール類の確認反応である。

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  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$  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。

【2】

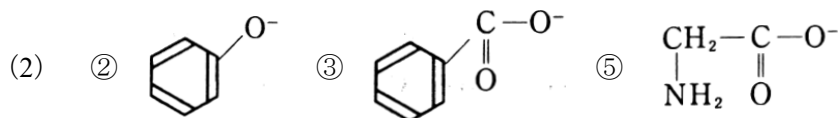
<解答>

問1 10mL用の試験管では容量が小さすぎる。(20字)

問2 モノニトロ化を十分に進める。(14字) 問3 (ウ) - (c) (エ) - (d)

問4 (d) 問5 (b)

問6 (1) ① $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$  ④ $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$



<解説>

問2 この実験操作は混酸をつくるときも、さらにベンゼンを加えるときも発熱する。

しかし、反応温度は  $50\sim 60^\circ\text{C}$  以上に上がらないように冷やし、また、これ以下に下がらないように適度に加熱しなければならない。これはこれ以上温度が上がると、*m*-ジニトロベンゼンを生じるし、これ以下に下げると反応速度が遅くなるからである。

問3 ニトロベンゼンは油状物質で密度は約  $1.2\text{ g/mL}$  である。そのためはじめ混酸の中で生じたときは、油状物質の方が軽く上に浮かんでくる。しかし、これを多量の水の中に注ぐと、水よりは重いから下に黄色の球状になって沈んでくる。

問4  $\text{C}_6\text{H}_6$  (分子量 78)  $\rightarrow$   $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$  (分子量 123)

3 mL の  $\text{C}_6\text{H}_6$  は 2.6 g であるから、理論上得られる A (ニトロベンゼン) は

$$\frac{2.6}{78} \times 123 = 4.1 \text{ [g]}$$

よって、収率は  $\frac{3.2}{4.1} \times 100 \approx 78 \text{ [%]}$

問5 ベンゼンのニトロ化は置換反応である。(a)~(e)の反応のうちで置換反応は(b)だけで、(a), (d)は付加反応, (c)は HCl, (e)は  $\text{H}_2$  がとれる脱離反応である。

問6 Aはニトロベンゼン、Bはニトロベンゼンを還元して得られるから、分子式から分子式からみてもアニリンである。Cは2より、トルエンの酸化で得られ、分子式からみても安息香酸とわかる。また、Dは3より、アニリンのジアゾ化で得られる塩化ベンゼンジアゾニウムとカップリング反応でアゾ化合物を生じること、分子式からフェノールとわかる。Eは4から-COOHと-NH<sub>2</sub>をもつα-アミノ酸(グリシン)と決まる。

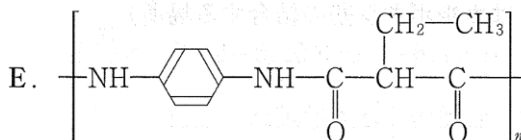
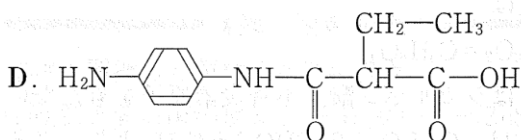
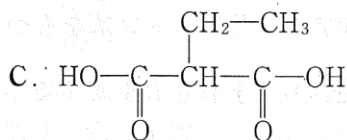
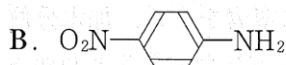
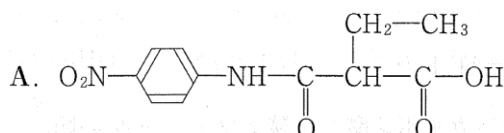
まず、A~Eの混合溶液にHClを加えたとき、水層に移るものは塩基性の-NH<sub>2</sub>をもつBとEの塩酸塩で、これを塩基性にしてジエチルエーテルを加えると、Bの塩はアニリンにもどりエーテル層に移るが、Eは塩基性でも塩をつくるから水層に入る。よって、④にはB、⑤にはEの塩が溶解している。次に操作1のエーテル層にはA、C、Dが含まれ、これにNaHCO<sub>3</sub>水溶液を加えると、炭酸より強い安息香酸Cは塩となって水層③に移る。エーテル層(AとD)にNaOH水溶液を加えると、酸性のフェノールDが塩となって水層②に移る。したがって、エーテル層①にはAのニトロベンゼンが溶けている。

【3】

(1) 炭素：52.4% 水素：4.8% 窒素：11.1%

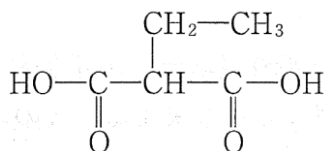
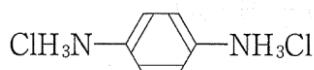
(2)  $\text{RCOOH} + \text{NaHCO}_3 \rightarrow \text{RCOONa} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$

(3)



(4) 理由：塩酸中での加熱のため、還元反応だけでなくアミド結合の加水分解も起きるため。

生成物：



<解説>

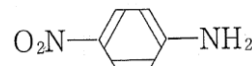
(1) 分子式  $C_{11}H_{12}N_2O_5$  の分子量は 252 であり、炭素、水素、窒素の含有率は、

$$\text{それぞれ } \frac{12 \times 11}{252} \times 100 = 52.38 \approx 52.4[\%], \quad \frac{1 \times 12}{252} \times 100 = 4.76 \approx 4.8[\%],$$

$$\frac{14 \times 2}{252} \times 100 = 11.11 \approx 11.1[\%]$$

(2) 酸の強さは、塩酸・硫酸 > 炭酸 > フェノールの順。

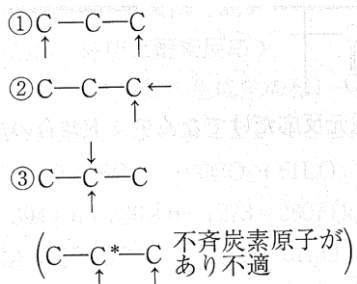
(3) (a)より、Aにはカルボキシ基があり、分子式に窒素を含み、加水分解により塩酸に溶ける物質Bを生じることから、アミド結合もあるとわかる。Cに窒素が含まれないことから、黄色のBはアミノ基、ニトロ基をもつ



と推定され、分子式  $C_6H_6N_2O_2$ 、分子量 138 は与条件に合う。

したがってCの分子式は  $C_{11}H_{12}N_2O_5 + H_2O - C_6H_6N_2O_2 = C_5H_8O_4$

Aにカルボキシ基があるのでCはジカルボン酸、不斉炭素原子をもたない。2つのカルボキシ基以外の組成は、 $C_5H_8O_4 - 2(CHO_2) = C_3H_6$  より、考えられるCの構造は次の3種 (↑はカルボキシ基の結合する場所)



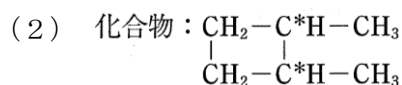
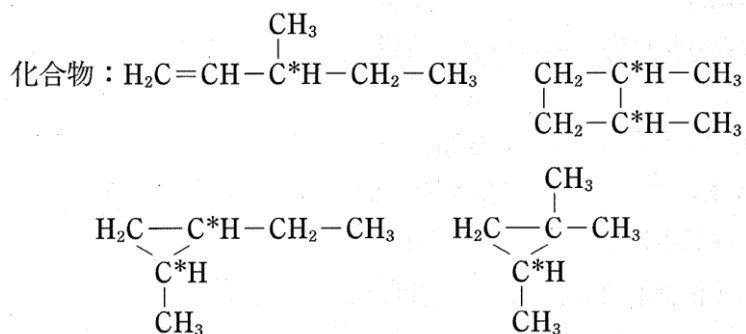
このうち、Bと縮合してAとなったとき、不斉炭素原子が存在するのは②。

Cは  $C_2H_5CH(COOH)_2$  と決まり、したがってAも決まる。Aのニトロ基が還元されてアミノ基になったのがD。Dにはアミノ基とカルボキシ基があり、加熱すれば縮合重合が起き、ポリアミドEが生成する。

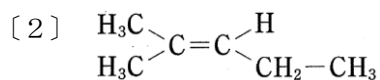
(4) アミド結合が加水分解を受け、ジアミンとジカルボン酸が生じるが、塩酸中の反応であり、生じたジアミンは塩酸塩になる。

<演習問題>

【1】〔1〕(1) ア : 25

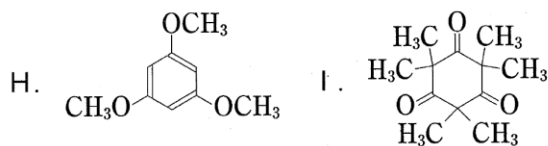
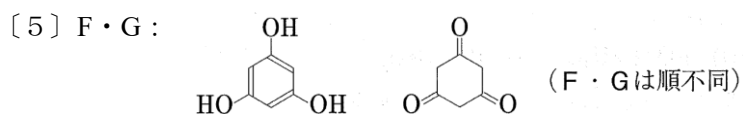


理由 : 1, 2-ジメチルシクロブタンでは, 1位と2位の炭素原子に結合したメチル基がシス体の場合, 分子内に対称面をもつので, 光学異性体をもたない。



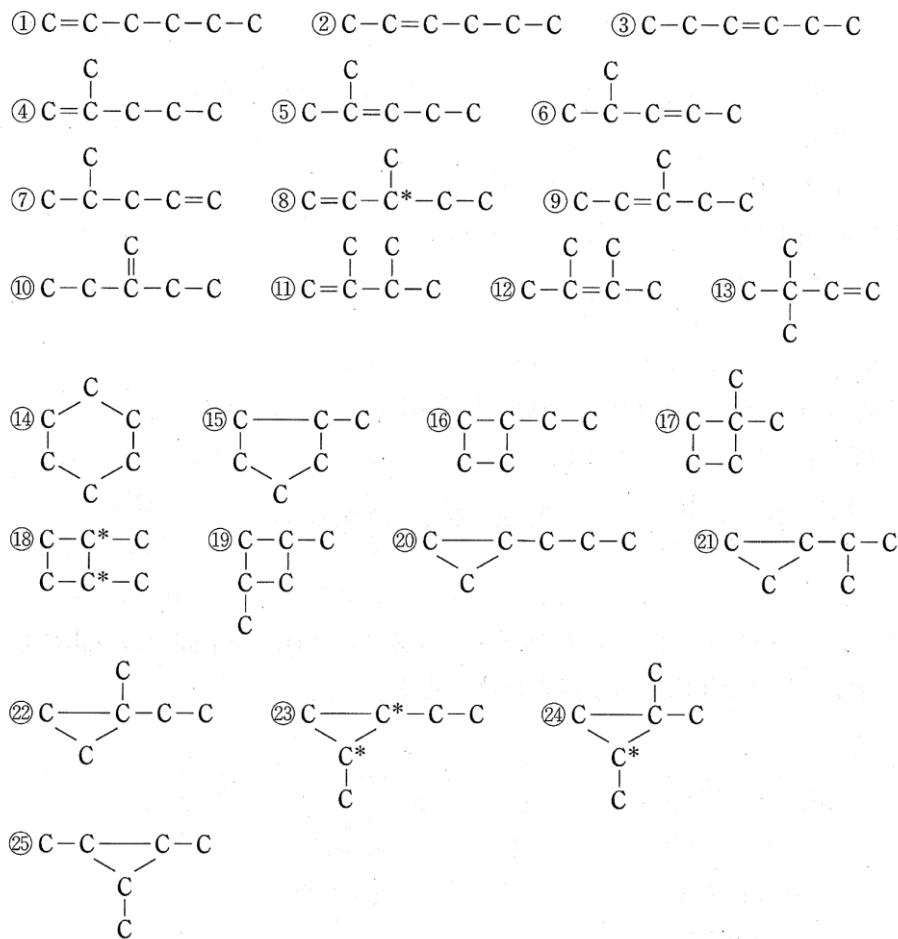
〔3〕 分子内でも水素結合をするマレイン酸よりも分子間水素結合のみを形成するフマル酸の方が, 分子どうしの結びつきが強いので高い融点を示す。

〔4〕 A : アセチレン      C : エタノール



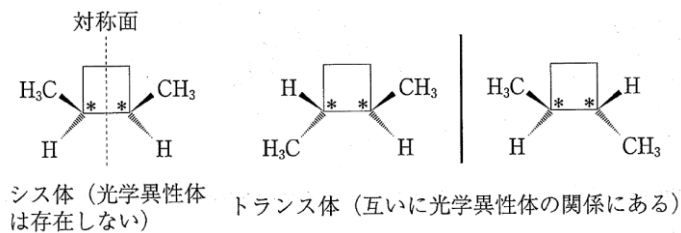
<解説>

[1] (1) 分子式  $C_6H_{12}$  の炭化水素として考えられるのは、アルケンかシクロアルカンであり、構造異性体としては次の 25 種類がある (C\* : 不斉炭素原子)。



(2) 不斉炭素原子をもつものから、分子内に対称面をもつ化合物をさがす。

1, 2-ジメチルシクロブタンには 3 種の立体異性体があるが、次図のようにシス体の場合は、対称面があるので、光学異性体はもたない。一方、トランス体の場合は光学異性体をもつ。



[2] 分子式  $C_6H_{12}$  である化合物 D の質量 840mg の物質量は

$$\frac{840 \times 10^{-3}}{6 \times 12 + 12 \times 1} = \frac{840 \times 10^{-3}}{84} = 1.0 \times 10^{-2} \text{ [mol]}$$

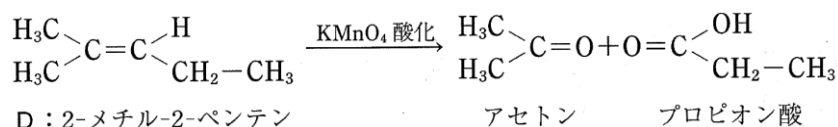
D を過マンガン酸カリウム水溶液で酸化して得られる 2 種類の生成物の物質質量も  $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol}$  であるので、これらの生成物の分子量は

$$\frac{740 \times 10^{-3}}{1.0 \times 10^{-2}} = 74, \quad \frac{580 \times 10^{-3}}{1.0 \times 10^{-2}} = 58$$

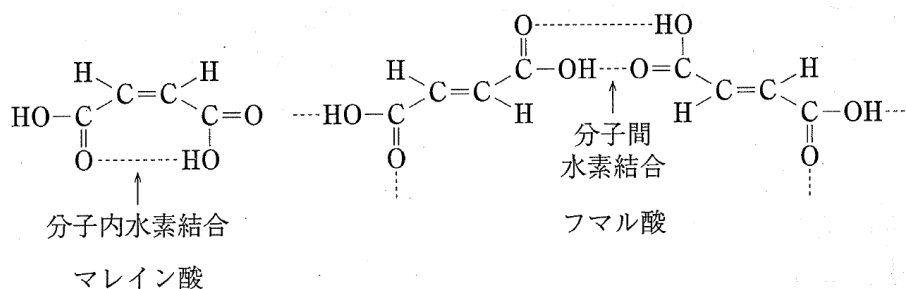
アルケンの酸化で結合した酸素原子の数は  $\frac{(74 + 58) - 84}{16} = 3$  [個]

したがって、生成物はカルボン酸とケトンである。

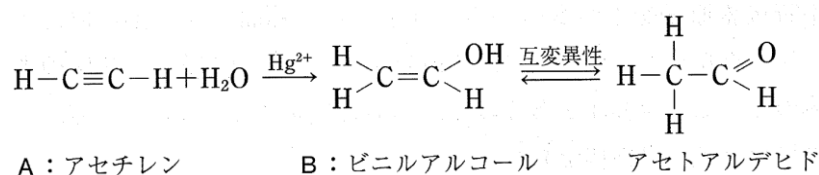
分子量 74 の化合物はプロピオン酸  $C_2H_5COOH$  で、分子量 58 の化合物はアセトン  $(CH_3)_2CO$  である。よって、化合物 D は 2-メチル-2-ペンテンとわかる。



[3] マレイン酸は分子内でも水素結合を形成するために、分子間でのみ水素結合を形成するフマル酸の方が融点は高くなる。



[4]



[5] F の分子式を考える。炭素含有率 57% であるので、分子量から炭素原子数は

$$126 \times \frac{57}{100} \times \frac{1}{12} = 5.9 \approx 6 \text{ [個]}$$

分子式を  $C_6H_xO_y$  とすると、酸素含有率は炭素含有率の  $\frac{1}{2}$  以上なので

$$16y \geq \frac{126 \times \frac{57}{100}}{2} \quad \therefore y \geq 2.2$$

また、水素原子が含まれるので、炭素原子と酸素原子の式量の和が分子量 126 より小さいことから  $6 \times 12 + 16y < 126 \quad \therefore y < 3.3$

$y$  は整数であるので  $y = 3$

$$\text{よって } x = 126 - (6 \times 12 + 3 \times 16) = 6$$

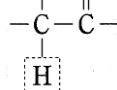
F の分子式は、 $C_6H_6O_3$  である。F の不飽和度は  $\frac{6 \times 2 + 2 - 6}{2} = 4$

ヨウ化メチルを反応させると、H 原子が  $CH_3$  基に置き換わるので、反応箇所のは、

化合物 H (分子量 168) の場合、 $\frac{168 - 126}{15 - 1} = 3$  であり、化合物 I (分子量 210) の

場合、 $\frac{210 - 126}{15 - 1} = 6$  とわかる。

よって、H のもとの物質 F (または G) は、 $C=C-O-H$  を 3 個もつ。  
また、I のもとの物質 G (または F) は、 $\begin{array}{c} H \\ | \\ -C-C- \\ | \\ H \end{array}$  を 3 個もつ。



F の不飽和度は 4 であり、エーテル結合や三重結合がなく、対称面をもつことから、ベンゼン環をもつと考えられる。

