

高3 化学総合 S・SA～夏期講習会～＜解答＞◆第5回分離・実験操作◆

＜予習用問題＞

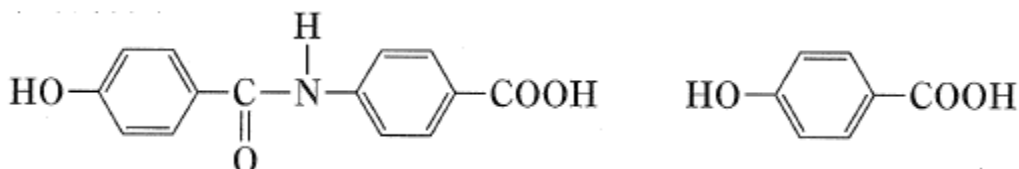
【1】

＜解答＞

問1 ① CO_2 ② N_2

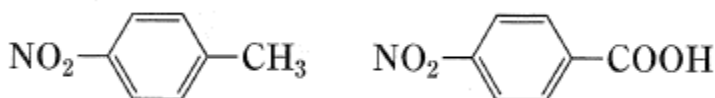
問2 化合物(A)

化合物 B



問3 化合物(C)

化合物(D)



(1) HNO_3 (2) HCl

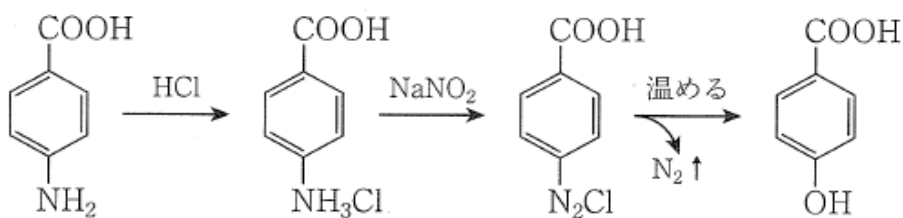
＜解説＞

問1, 問2 分子式 $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{NO}_4$ の化合物(A)はアミド結合 $-\text{CO}-\text{NH}-$ をもち、加水分解すると $p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)\text{COOH}$ を生じることより

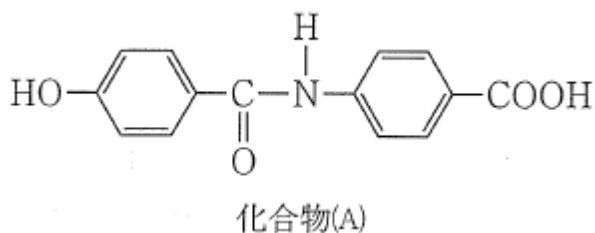
化合物(B)の分子式 $= \text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{NO}_4 + \text{H}_2\text{O} - \text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)\text{COOH} = \text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$

となる。化合物(A)はカルボキシル基、フェノール性ヒドロキシ基をもつので、化合物(B)は *o*-, *m*-, $p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH}$ のいずれかである。

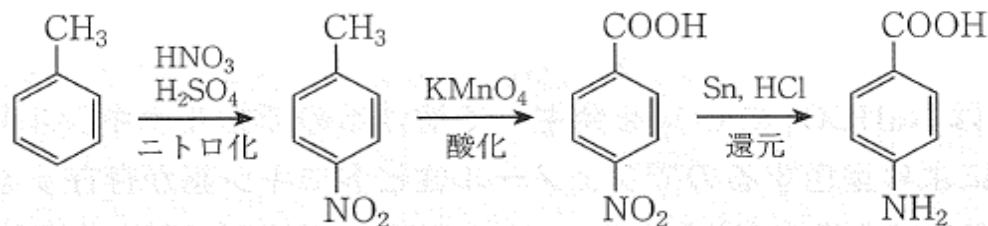
p-アミノ安息香酸を塩酸に溶かし亜硝酸ナトリウムを加えて温めると、 N_2 を発生して化合物(B)が生成することにより、化合物(B)は $p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH}$ と決まる。



また、化合物(A)の構造式は下図のように表される。



問3 *p*-アミノ安息香酸の合成過程は、次のように表される。



【2】

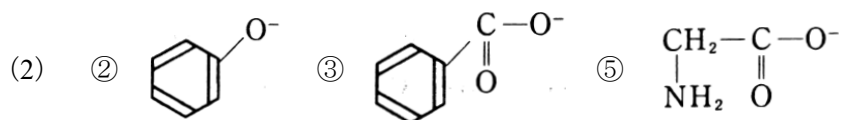
<解答>

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) ①C₆H₅NO₂ ④C₆H₅NH₂



<解説>

問2 この実験操作は混酸をつくる時も、さらにベンゼンを加える時も発熱する。

しかし、反応温度は 50～60℃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 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 C₆H₆ (分子量 78) → C₆H₅NO₂ (分子量 123)

3 mL の C₆H₆ 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 $\frac{3.2}{4.1} \times 100 \div 78 \text{ [%]}$

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 H₂ 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と、分子式からフェノールとわかる。E は 4 から -COOH と -NH₂ 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_2 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_3 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。

<演習問題>

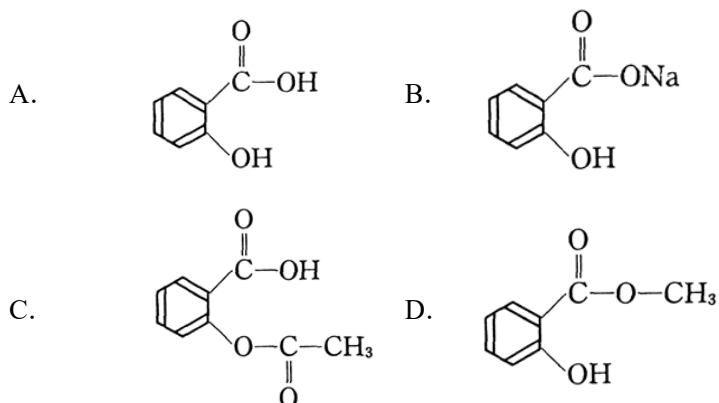
【1】

<解答>

問 1 ア. (フェノール性)ヒドロキシ イ. カルボキシ ウ. オルト エ. 水素 オ. 酢酸

問 2

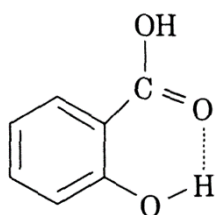
構造式：



化合物名： A サリチル酸 B サリチル酸ナトリウム
C アセチルサリチル酸 D サリチル酸メチル

問 3 カルボキシル基

問 4



問 5 A は他の異性体が形成する分子間水素結合ではなく、分子内水素結合を形成するので、融点が低い。(45 字)

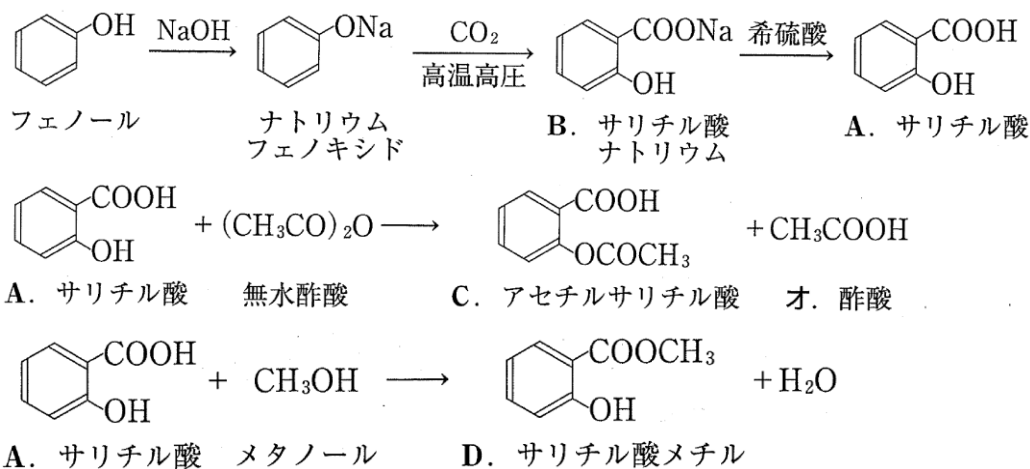
問 6 カ. 1.3 キ. 再結晶

問 7 ク. 可逆 ケ. 抽出

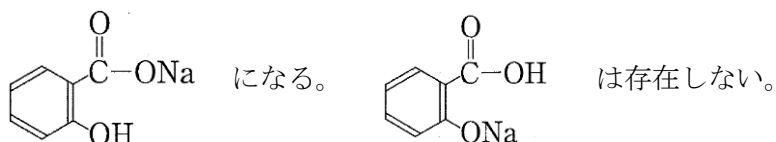
<解説>

問1・問2

問題文の一連の反応をまとめると次のようになる。

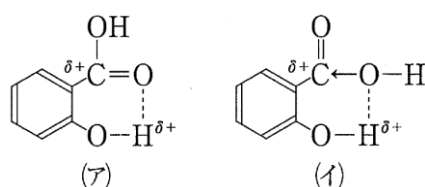


問3 カルボキシ基の方がヒドロキシ基よりも酸性が強いの、カルボン酸塩

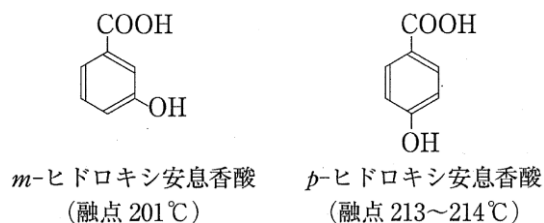


問4 サリチル酸の分子内水素結合には、次の(ア)～(イ)の2つの構造が考えられる。

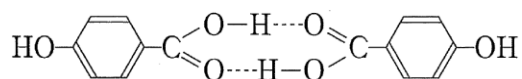
(ア)は、カルボニル基の酸素原子にヒドロキシ基の水素原子が水素結合したもので、これが正解。一方、(イ)では、カルボニル基の炭素原子に結合したヒドロキシ基の酸素原子が、電子不足の状態になっており、(ア)ほど強い水素結合をつくることができない。



問5 官能基の位置関係が異なる2つの異性体は次のとおり。



これらは、2 個の分子が 2 か所で分子間水素結合を形成して、環状の二量体をつくるため、見かけの分子量が大きくなる。その結果、分子間力は強くなり、融点が高くなる。



一方、分子内水素結合を形成するサリチル酸の融点は、 159°C と低い。

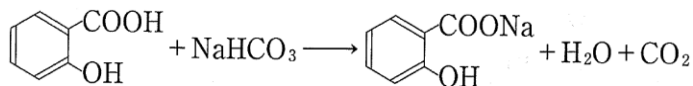
問 6 カ：1 mol の A サリチル酸から 1 mol の C アセチルサリチル酸が生成する。

したがって、1.0 g の A がすべて C になったとき、得られる C の質量は、 $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3=138$ 、 $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4=180$ より

$$180 \times \frac{1.0}{138} = 1.30 \div 1.3 \text{ [g]}$$

ク：エステル化は可逆反応であるので、平衡状態に到達すると、見かけ上反応は停止し、それ以上 D サリチル酸メチルは生成しない。また、原料の A(サリチル酸)の一部は未反応のまま残る。

ケ：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、未反応のサリチル酸はサリチル酸ナトリウムとなって水に溶ける。

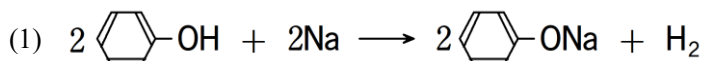


一方、サリチル酸メチルはフェノール性ヒドロキシ基をもつが、炭酸より弱酸のため、炭酸水素ナトリウム水溶液に溶けない。

混合物にエーテルを加えると、炭酸水素ナトリウム水溶液に溶けなかったサリチル酸メチルをエーテルで溶かし出すことができる。このような分離操作を抽出という。

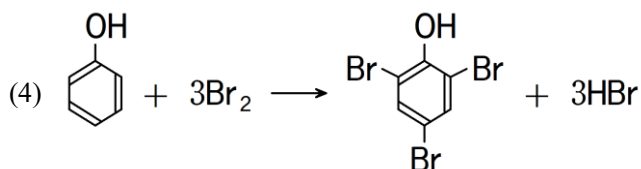
【2】

<解答>



オ NaHCO_3 (エ, オは順不同)

(3) 331



(5) A リノール酸 B スチレン C トルエン

(6) ア, ウ, エ

<解説>

(2) (実験 1)で、フェノール類は炭酸より弱い酸であるから、フェノール類の塩の水溶液に二

酸化炭素を通じると、フェノール類が遊離する。

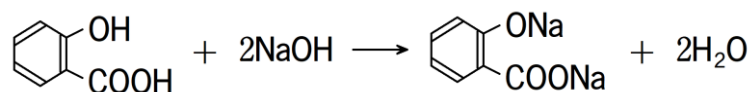
(実験 2)で、サリチル酸(分子量 138)0.10 g の物質量は、

$$\frac{0.10}{138} \div 7.2 \times 10^{-4} \text{ (mol)}$$

1.2% NaOH(式量 40.0)水溶液 5.0 mL 中の NaOH の物質量は、この水溶液を 1.0 g/mL 1.0 とすると、

$$\frac{1.0 \times 5.0 \times \frac{1.2}{100}}{40.0} = 1.5 \times 10^{-3} \text{ (mol)}$$

サリチル酸は二価の酸で、NaOH の物質量はサリチル酸の物質量の 2 倍以上あるから、サリチル酸二ナトリウムが生じる。



この水溶液に二酸化炭素を通じると、フェノール性ヒドロキシ基のみが遊離し、カルボキシ基は炭酸より強い酸なので塩のままとなり、サリチル酸ナトリウムが生じる。

(3) 分子量を M とすると、1 分子から生じる二酸化炭素は 6 分子になるから、

$$\frac{60.2}{M} \times 6 = \frac{48.0}{44.0} \quad M = 331.1 \div 331$$

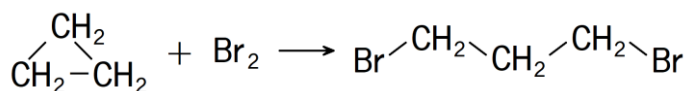
(4) (実験 3)の白色沈殿はフェノール $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ (分子量 94.0)の臭素化により生成したと考えられる。臭素原子が n 個つくとする。 $-\text{H} \rightarrow -\text{Br}$ の変化で式量は 79.0 増加するので、
 $79.0n = 331 - 94.0 \quad n = 3$ (個)

フェノールの $-\text{OH}$ はオルト・パラ配向性の基であるから、この白色沈殿は 2, 4, 6-トリブロモフェノールと推定される。

(5) トルエン - CH_3 ，スチレン - $\text{CH}=\text{CH}_2$ ，およびリノール酸 $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COOH}$ の

うち、スチレンとリノール酸はベンゼン環以外の $\text{C}=\text{C}$ をもち、臭素を脱色する。よって脱色しない C はトルエンである。また、炭酸ナトリウム水溶液と反応して溶ける A は、炭酸より強いカルボン酸であるリノール酸。よって B がスチレン。

(6) イは鉄粉が触媒になるので、室温、暗所でも進行する。オのシクロプロパンは環のひずみが大きく、室温、暗所でも臭素と反応して 1,3-ジブロモプロパンを生じる。



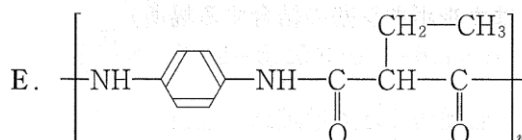
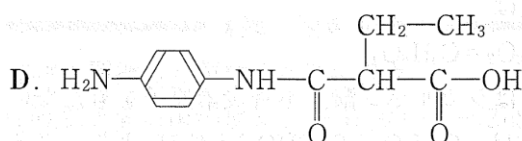
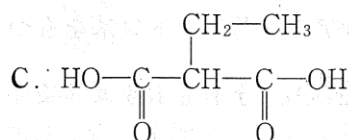
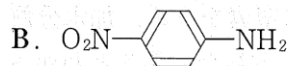
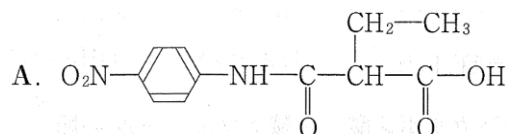
他の反応は光の照射が必要である。

【3】

(1) 炭素：52.4% 水素：4.8% 窒素：11.1%

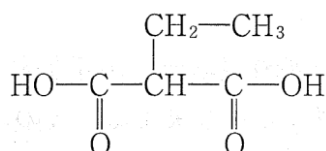
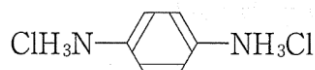
(2) $\text{RCOOH} + \text{NaHCO}_3 \rightarrow \text{RCOONa} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$

(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>

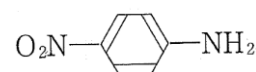
(1) 分子式 $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_5$ の分子量は 252 であり、炭素、水素、窒素の含有率は、

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

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

(2) 酸の強さは、塩酸・硫酸 > カルボン酸 > 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

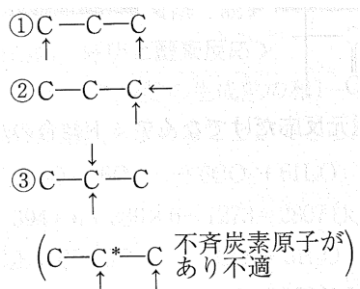


と推定され、分子式 $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$ ，分子量 138 は与条件に合う。

したがって C の分子式は $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} - \text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2 = \text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$

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、 $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4 - 2(\text{CHO}_2) = \text{C}_3\text{H}_6$ 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 $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}(\text{COOH})_2$ 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。