

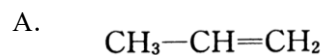
高3 化学総合 S・SA～夏期講習会～＜解答＞◆第4回芳香族化合物◆

＜予習用問題＞

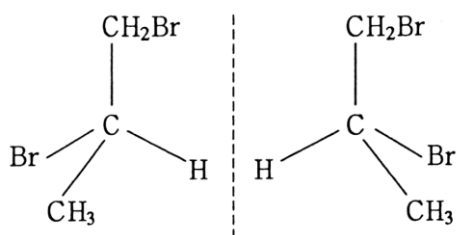
【1】

＜解答＞

問1

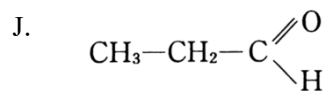
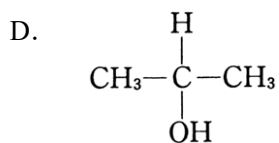
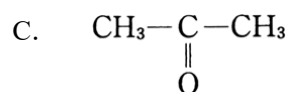


B.



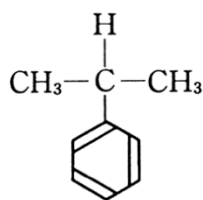
問2 光学異性体（実像と鏡像，対掌体）

問3

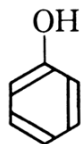


問4

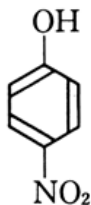
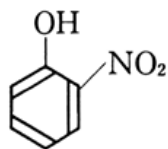
E.



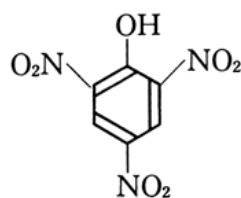
F.



G・H.



I.



（G・Hは順不同）

イ クメン法

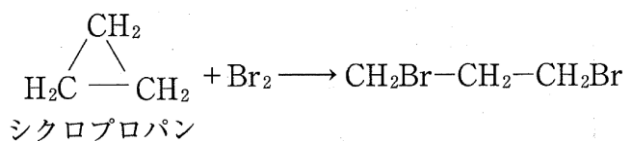
ウ ニトロ化

エ 水素結合

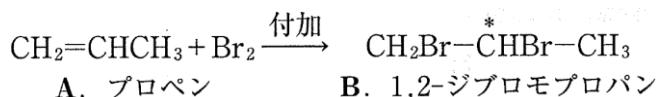
オ 酸性

<解説>

問1 C_3H_6 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。

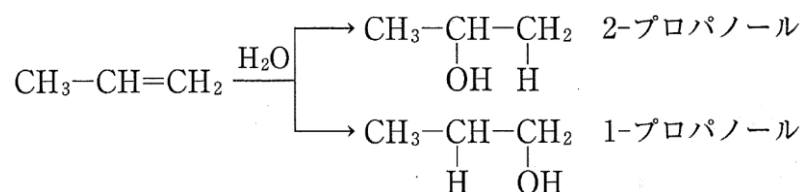


よって、Aはプロペンである。

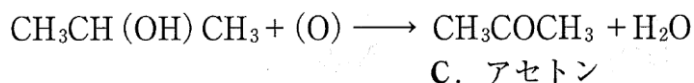


1, 2-ジブロモプロパンは、不斉炭素原子 C^* をもつため、1対の光学異性体が存在する。

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。

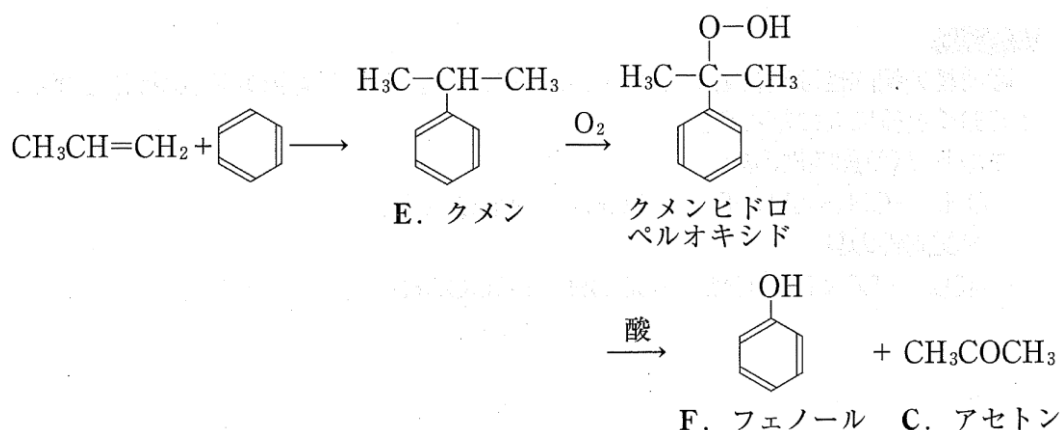


この2つの化合物のうち、酸化するとフェーリング液を還元する化合物を生じるのは1-プロパノールである。よって、Dは2-プロパノールであり、これを酸化すると、Cのアセトンが得られる。

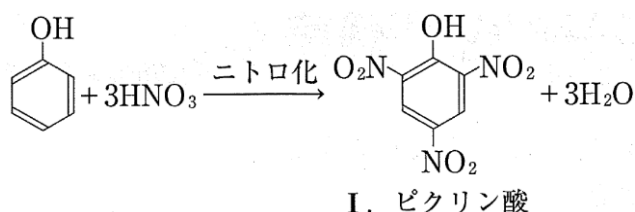


アセトンには還元性はないが、その構造異性体であるJのプロピオンアルデヒド $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ はフェーリング液を還元する。

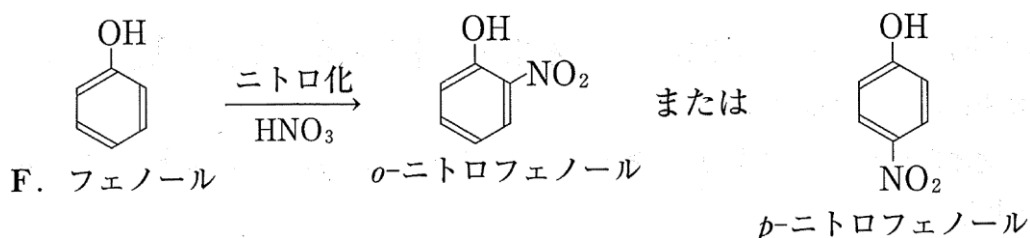
問4 イ.Eのクメンを用いたフェノールの製法であるので、クメン法という。



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。

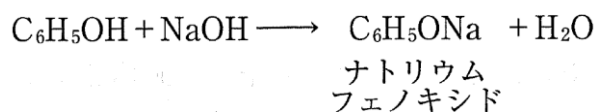


したがって、ニトロ化が1回起こったときに生成する化合物は、オルト位かパラ位のどちらかがニトロ化したと考えればよい。



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。

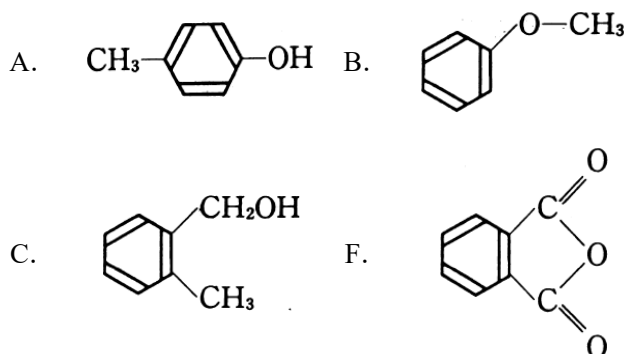


【2】

<解答>

〔1〕問1 3.08 [g]

問2



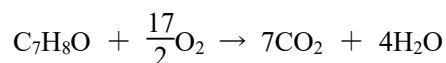
問3 A

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

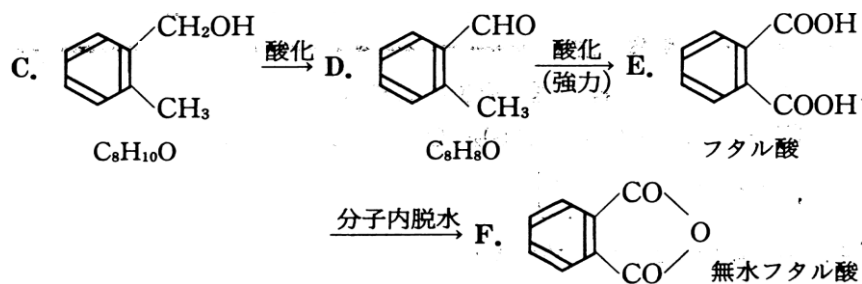


である。 $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}=108$, $\text{CO}_2=44.0$ なので

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

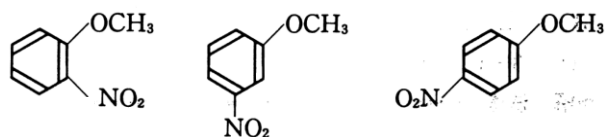
問2 AとBは異性体関係にある。Aは③、④から考えて-OH（フェノール性）をもつことから、 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{CH}_3$ で、これにはo-, m-, p-の3種の異性体があるが、⑤の-NO₂の置換体が2種しかできないから、p-クレゾールと決まる。Bは水に溶けず、エテルもつからないから、エーテル結合をもつ $\text{C}_6\text{H}_5\text{-O-CH}_3$ とわかる。Cは分子式が

$C_8H_{10}O$ 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。

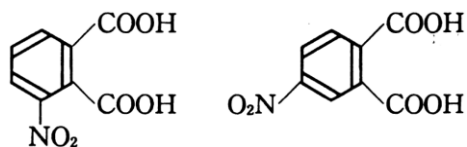


問 3 $FeCl_3$ 反応はフェノール類の確認反応である。

問 4 B には次の 3 種ができる。



E には次の 2 種のみ。

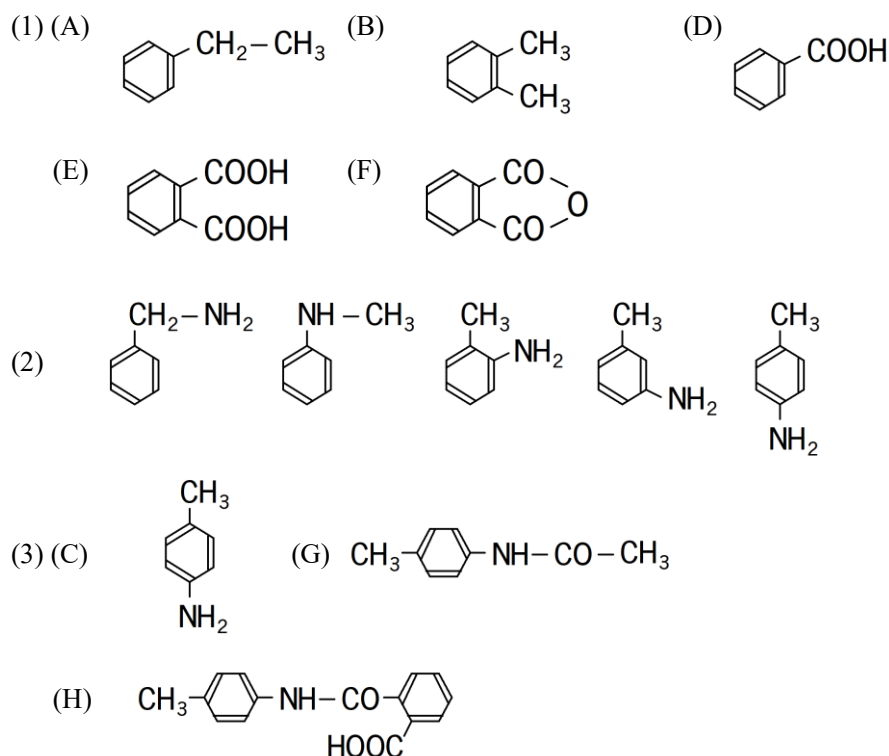


- [2] (1) 強酸性を示すのはベンゼンスルホン酸。
- (2) 塩化ベンゼンジアゾニウムからアゾ色素をつくる反応。
- (3) アセチレンに水を付加するとアセトアルデヒドを生じる。
- (4) アセトン CH_3COCH_3 と考えられる。
- (5) メタノールを酸化すると刺激臭のホルムアルデヒドを生じる。

<演習問題>

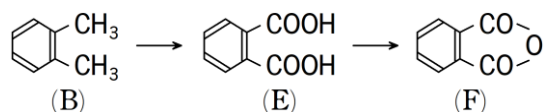
【1】

<解答>



<解説>

- (1) A, B は C_8 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($C_8H_4O_3$) だから、E の分子式は、 $C_8H_4O_3 + H_2O = C_8H_6O_4$ 。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

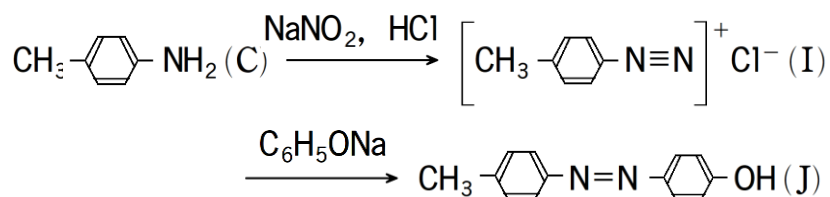
ベンゼンの一置換体  $-CH_2-CH_3$ (エチルベンゼン), D は安息香酸 

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($C_9H_{11}NO$) が生成するから、C は芳香族アミンで、C の分子式は、 $C_9H_{11}NO - CH_3CO + H = C_7H_9N$ 。C の異性体は $C_7H_9N = C_6H_6 + (-CH_2-) + (-NH-)$ より、一置換体、二置換体に分けて考えると 5 種類。

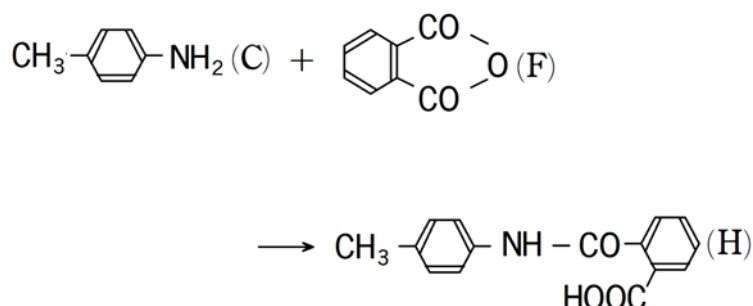
- (3) C をジアゾ化したのがジアゾニウム塩 I である。ジアゾニウム塩が低温(氷点下)

で安定に存在できるのは、ベンゼン環に直接結合した -NH_2 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。

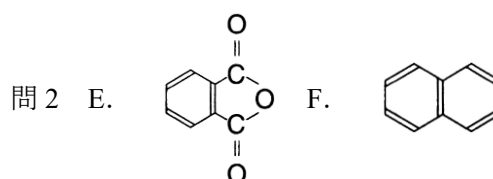


GはCをアセチル化した $\text{CH}_3\text{-}\langle\bigcirc\rangle\text{-NH-CO-CH}_3$ である。

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($\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{NO}_3$)となる。



【2】問1 $\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_2$



問3 (ア) ホルムアルデヒド (イ) ギ酸 (ウ) カルボキシル (エ) アルデヒド

題意より、Aはジエステルで、加水分解によりアルコールB、Cと芳香族ジカルボン酸Dが得られることから、それらが脱水縮合して形成されるエステルであることが推定される。Aの組成式を $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ とすると、Aの20.7mg中に含まれる構成元素の質量は

$$\text{C} : 51.0\text{mg} \times \frac{12.0\text{g/mol}}{44.0\text{g/mol}} = 13.90\text{mg}$$

$$\text{H} : 13.4\text{mg} \times \frac{1.0\text{g/mol}}{18.0\text{g/mol}} = 1.48\text{mg}$$

$$\text{O} : 20.7\text{mg} - (13.90 + 1.48)\text{mg} = 5.32\text{mg}$$

$$x : y : z = \frac{13.9\text{mg}}{12.0\text{g/mol}} : \frac{1.48\text{mg}}{1.0\text{g/mol}} : \frac{5.32\text{mg}}{16.0\text{g/mol}} = 1.15 : 1.48 : 0.33 \div 7 : 9 : 2$$

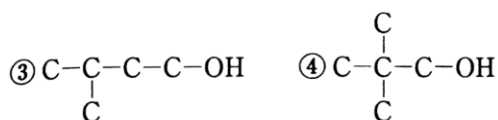
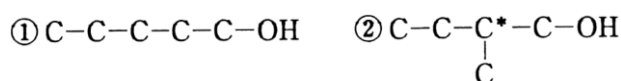
したがって、Aの組成式は $\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_2$ である。

芳香族炭化水素F(C_{10}H_8 ：ナフタレン)を V_2O_5 触媒を用いて空気酸化すると芳香族酸無水物E(無水フタル酸)が得られることから、Dはフタル酸($\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$)で、その分子内脱水反応でEが

生成したと考えることができる。よって、ジエステル A は分子中に O 原子を少なくとも 4 個含むことになるので、分子式は組成式を 2 倍した $C_{14}H_{18}O_4$ になると推定される。一方、B は水によく溶けるアルコールで、酸化されて(ア)を経て酸性の G になる。G は還元剤として働き、硫酸酸性の過マンガン酸カリウムと酸化・還元を行うのでギ酸ということになる。したがって、B は CH_3OH 、(ア)は $H-CHO$ と決まる。ギ酸は分子中に $-COOH$ をもつため酸性を示し、また $-CHO$ ももつため還元性を示す。

A は分子式が $C_{14}H_{18}O_4$ と推定され、その加水分解で CH_3OH 、C と $C_8H_6O_4$ が生成することから、C の分子式は $C_{14}H_{18}O_4 + 2H_2O - CH_3OH - C_8H_6O_4 = C_5H_{12}O$

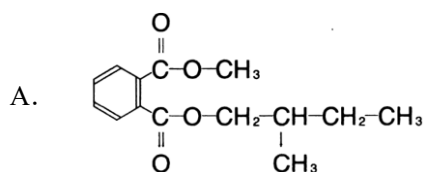
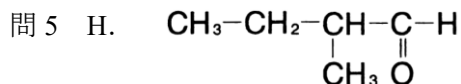
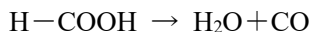
また、C は穏やかに酸化すると銀鏡反応を示す H になるので、H はアルデヒドであり、C は第一級アルコールということになる。さらに、H の分子中に存在する不斉炭素原子は C 中に存在していたものを指すことになると考えられるので、次の 4 種のアルコールのうち②が C ということになる。



(H 原子は省略, C^* は不斉炭素原子)

よって、H は $CH_3-CH_2-\underset{\substack{| \\ CH_3}}{CH}-CHO$ と決まる。

問 4 一酸化炭素



A はフタル酸とメタノール、2 - メチル - 1 - ブタノールとのエステルである。