

芳香族炭化水素

1. 次の文を読み、問いに答えよ。

ベンゼンは、分子中の6個の炭素原子が正六角形にならんだ環状構造をしており、炭素原子と水素原子はすべて同じ平面上にある。ベンゼン環がもつ不飽和結合は非常に安定なため、ベンゼン環が壊される[ア]反応よりも、環の構造が保存される[イ]反応が起こりやすい。ベンゼンに鉄粉を加え塩素を反応させると、[イ]反応により[ウ]と塩化水素が生じる。一方、紫外線を照射しながら塩素を作用させると、ベンゼンは塩素と[ア]反応を行い、①1,2,3,4,5,6-ヘキサクロロシクロヘキサンが生じる。

ベンゼンの水素原子1個をメチル基で[イ]した化合物は[エ]である。さらに、[エ]のベンゼン環の水素原子1個をメチル基で[イ]した化合物は[オ]である。②[オ]には、ベンゼン環に結合したメチル基の位置の違いによる異性体が3種類存在し、さらに同じ分子式をもつ芳香化合物として、もう1種類の異性体が存在する。

フェノールは、ベンゼンの水素原子1個をヒドロキシ基で[イ]した化合物である。ベンゼン環から受ける影響により、③フェノールのヒドロキシ基はアルコールとは異なり水溶液中でわずかに電離し、弱酸性を示す。その一方で、④フェノールはアルコールと同様に、無水酢酸と反応してエステルと酢酸を生成する。

問1 空欄[ア]と[イ]に適切な語句を、[ウ]～[オ]には化合物名を記せ。

問2 下線部①の物質の構造式を、すべての原子を省略せずに記せ。なお、異性体を区別する必要はない。

問3 下線部②に記された異性体について以下の問いに答えよ。

- 4種類の異性体の構造式をすべて示せ。なお、構造式は図1を参考に簡略化してもよい。
- 4種類の異性体のうち、酸化されて(A)フタル酸および(B)テレフタル酸を生じる異性体の名称をそれぞれ記せ。

問4 下線部③の記述に関して以下の問いに答えよ。

フェノールのナトリウム塩の水溶液に二酸化炭素を通じると、フェノールが遊離してきた。また、炭酸水素ナトリウムの水溶液に酢酸を加えると、二酸化炭素が遊離してきた。これらの結果をもとに、酸の強さの正しい順番をa～dの中から選び、記号で答えよ。なお、左にある酸ほど強い酸とする。

- a. 酢酸 > 炭酸 > フェノール
- b. 酢酸 > フェノール > 炭酸
- c. 炭酸 > フェノール > 酢酸
- d. フェノール > 炭酸 > 酢酸

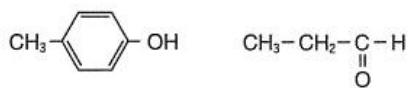


図 1

問 5 下線部④に記されている、フェノールと無水酢酸を反応させたときの反応式を構造式を用いて完成させよ。なお、構造式は、図 1 を参考にして簡略化してもよい。

(2015 京都産業大)

2. 以下の文を読み、設問(1)~(3)の問いに答えよ。ただし、原子量は H : 1.0 , C : 12.0 とする。

芳香族炭化水素 A の分子量は 104 である。元素分析による A の成分元素の質量組成は炭素 92.3% , 水素 7.7% であった。A を臭素水に加えると赤褐色の溶液が無色となった。酸を触媒に用いて A と水を反応させると化合物 B と化合物 C が得られた。B は C の構造異性体であった。B と硫酸酸性のニクロム酸カリウム水溶液を反応させると中性の化合物 D が得られた。D に十分な量のヨウ素と水酸化ナトリウム水溶液を加えて加熱すると、黄色沈殿が得られた。C を硫酸酸性のニクロム酸カリウム水溶液と反応させると弱酸性の化合物 E が得られた。触媒として濃硫酸を加えて B と E を加熱すると、化合物 F が得られた。

- (1) 化合物 A の分子式を記せ。
- (2) 化合物 A ~ F の構造式を示せ。
- (3) 化合物 D の構造異性体のなかで、以下の①と②の条件を同時にみたした化合物の構造式をすべて示せ。
 - ① ベンゼン環を有する。
 - ② アンモニア性硝酸銀水溶液に加えて温めると銀が析出する。

(2018 青山学院大)

3. 次の文章を読んで、下の問い(1)~(3)に答えよ。

分子式が C_8H_{10} で表される芳香族炭化水素の一つである [①] を酸化したところ [②] が生成した。この [②] はさらに加熱することで分子内脱水が起こり、 [③] を生成した。これは酸化バナジウム(V)を触媒としてナフタレンを酸化しても合成できる。

一方、分子式が C_8H_{10} で表される芳香族炭化水素の一つである [④] を酸化して生成される [⑤] は加熱しても分子内脱水は起こらなかった。この [⑤] と [⑥] を縮合重合させると [⑦] が得られる。 [⑦] はペットボトルなどに用いられる。

(1) 分子式が C_8H_{10} で表される芳香族炭化水素の構造異性体は何種類あるか。正しい数字を次の(ア)~(オ)の中から一つ選べ。

(ア) 3 (イ) 4 (ウ) 5 (エ) 6 (オ) 7

(2) 文中の空欄①~⑦にあてはまる物質名を、次の(ア)~(シ)の中からそれぞれ一つずつ選べ。

(ア) ポリエチレンテレフタレート (イ) ポリスチレン (ウ) *o*-キシレン

(エ) *m*-キシレン (オ) *p*-キシレン (カ) マレイン酸 (キ) フタル酸

(ク) テレフタル酸 (ケ) 無水フタル酸 (コ) 無水マレイン酸

(サ) 1,2-エタンジオール (シ) 1,2,3-プロパントリオール

(3) 分子量 3.8×10^4 の [⑦] 分子 1 個の中には何個のエステル結合が含まれるか。最も近い値を次の(ア)~(オ)の中から一つ選べ。

(ア) 1.0×10^2 (イ) 2.0×10^2 (ウ) 4.0×10^2 (エ) 6.0×10^2 (オ) 1.0×10^3

(2019 千葉工大)

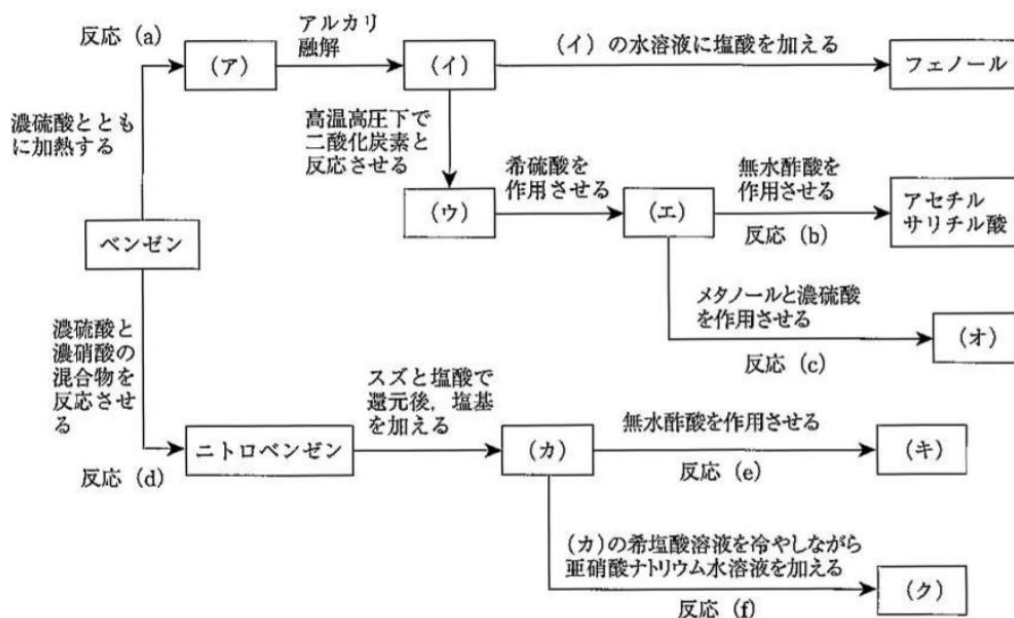
4. 下図は芳香族化合物の反応を示したものである。次の問1～問3に答えよ。

問1 図の(ア)～(ク)に該当する化合物名を書け。

問2 化合物(ア)～(ク)のうち強酸性を示す物質はどれか。記号で答えよ。

問3 反応(a)～(f)に該当する反応名を下の①～⑦から選べ。なお、同じ番号を複数回選んでも構わない。

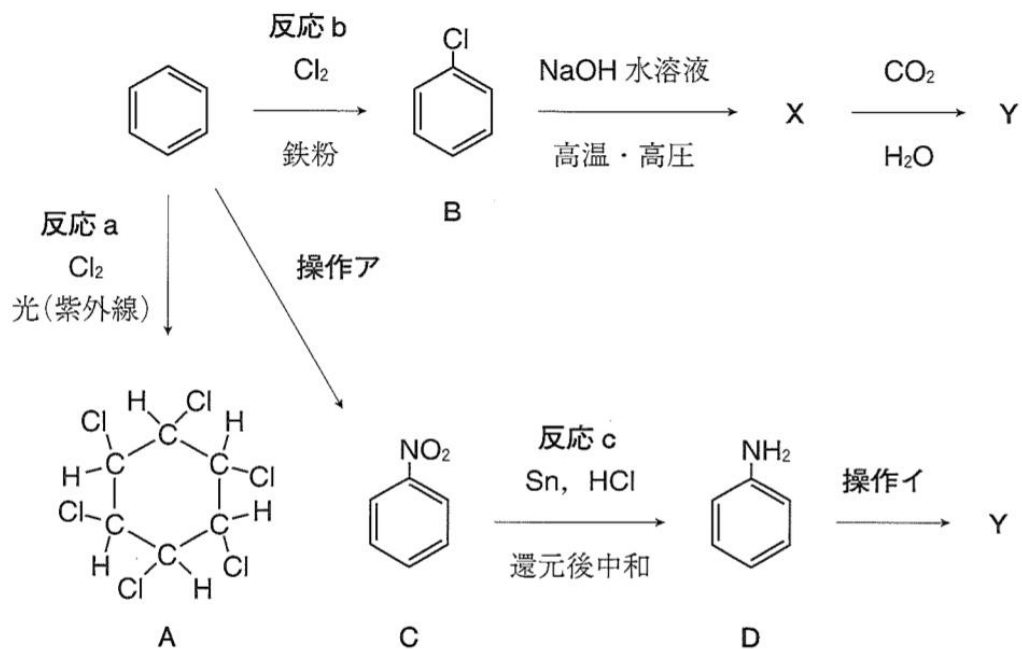
- ① アセチル化 ② ジアゾ化 ③ スルホン化 ④ ハロゲン化
- ⑤ エステル化 ⑥ ニトロ化 ⑦ メチル化



(2013 熊本県立大)

5. 次の記述を読んで、下の問い(問1～問5)に答えよ。

次の図は、ベンゼンを出発物質として、種々の有機化合物 A～D, X および Y を合成する経路を示したものである。

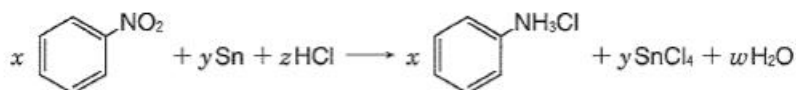


問1 反応 a および反応 b の名称を記せ。

問2 次の記述①～⑥のうち、操作 A として最も適当なものはどれか。

- ① アンモニア水を加えて加熱する。
- ② さらし粉水溶液を加える。
- ③ 水酸化ナトリウム水溶液を加えて加熱する。
- ④ 窒素中で加熱する。
- ⑤ 濃硫酸を加えて加熱する。
- ⑥ 濃硫酸と濃硝酸の混合物を加えて加熱する。

問3 反応 c で進行する化合物 C の還元反応は次式で表される。下の①～⑨のうち、x および y の値を求めよ。ただし、z および w に答える必要はない。



問4 次の記述①～⑥のうち、操作イとして最も適当なものはどれか。

- ① 冷却しながら、希塩酸および亜硝酸ナトリウム水溶液を加え、その後加熱する。
- ② 硫酸酸性のニクロム酸カリウム水溶液を加える。
- ③ 白金を触媒として、水素を高圧で反応させる。
- ④ 水酸化ナトリウム水溶液を加えて加熱する。
- ⑤ 希硫酸を加えて加熱する。
- ⑥ 無水酢酸を加える。

問5 Yに関する次の記述 a～dのうち、正しいものの組み合わせを、下の①～⑥から選べ。

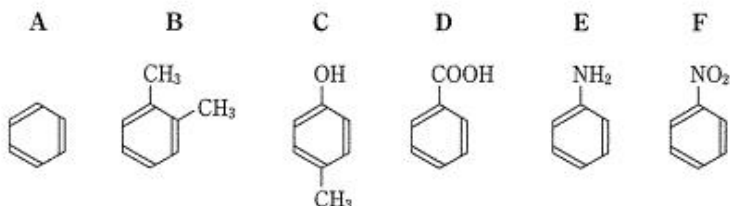
- a. Yに塩化鉄(III)水溶液を加えると、紫色を呈する。
- b. Yに塩酸を加えると、水溶性の塩が生成する。
- c. Yと過マンガン酸カリウム水溶液を反応させると、安息香酸が生成する。
- d. Yと臭素 Br_2 との反応は、ベンゼンと Br_2 との反応よりも起こりやすい。

- ① (a, b) ② (a, c) ③ (a, d) ④ (b, c) ⑤ (b, d) ⑥ (c, d)

(2016 武庫川女子大)

6. 次の問1～3の答えをA～Fの中から選べ。

A～Fの物質が溶けているエーテル溶液がある。このエーテル溶液に希塩酸を加え、よくふり混ぜ、エーテル層Ⅰと水層Ⅰに分離した。エーテル層Ⅰに炭酸水素ナトリウム水溶液を加え、よくふり混ぜ、エーテル層Ⅱと水層Ⅱに分離した。次に、エーテル層Ⅱに水酸化ナトリウム水溶液を加え、よくふり混ぜ、エーテル層Ⅲと水層Ⅲに分離した。



問 1 水層Ⅱに分離されたもとの物質はどれか。

問 2 水層Ⅲに分離されたもとの物質はどれか。

問 3 エーテル層Ⅲのエーテルのみを蒸発させたのち、水浴を用いて蒸留した。蒸留液に最も多く存在する物質はどれか。

(2016 麻布大)

7. 次の文章を読み、問に答えよ。

問 1 から問 6 について、それぞれの条件を満たす化合物を、構造式で書け。該当する化合物が複数考えられる場合は、そのうち 1 つの構造式を示せ。なお、解答を書くとき立体構造を省略してよい。また、部分的に示性式を用いてよい。

問 1 分子式が C_3H_5O であり、臭素やナトリウムとそれぞれ反応するが、フェーリング液を還元せず、ヨードホルム反応を示さない化合物。

問 2 炭素数 5 のエーテルで、メチル基を 4 個有する化合物。

問 3 分子式が $C_6H_{12}O$ であり、不斉炭素原子を有するケトン。

問 4 分子式が C_3H_7NO のアミドで、あるアミンと無水酢酸を用いて合成できる化合物。

問 5 分子量が 105 であり、炭素含有率が 34.3% である。天然に存在する α -OK アミノ酸。

問 6 ある油脂を不十分に加水分解して得られる。分子式が $C_{19}H_{38}O_4$ である化合物。

アニリン ($C_6H_5NH_2$) と化合物 A の混合物が 260mg ある。化合物 A の分子量は 229 で、アニリンと化合物 A の物質量の比は 1 : 3 であった。なお、化合物 A はフェノールのニトロ化によって合成される。

問 7 上の文章に示した混合物中のアニリンの質量を、有効数字 2 桁で答えよ。

問 8 化合物 A を造式で書け。

(2017 関西学院大)

8. 次の文を読み、問1～問8に答えよ。

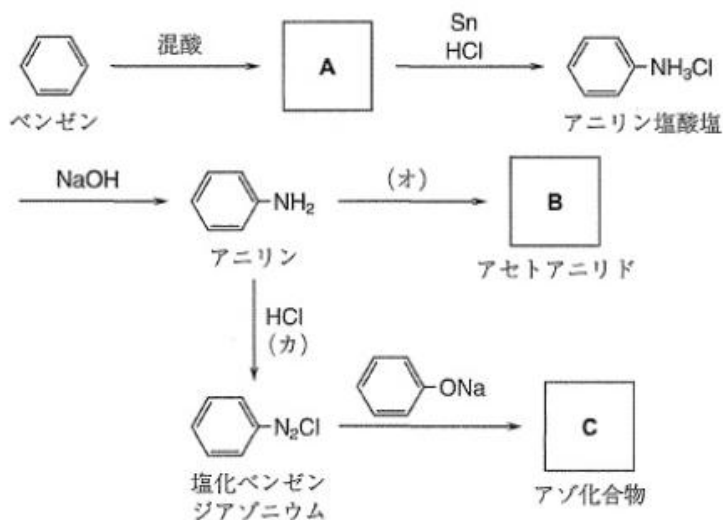
ベンゼンを混酸と反応させると化合物 A が生成する。この A にスズと塩酸を加えて加熱すると、A は[ア]されてアニリン塩酸塩が生成する。得られたアニリン塩酸塩に水酸化ナトリウム水溶液を充分に加えると、アニリンが遊離する。アニリンにさらに粉水溶液を加えると[イ]色に変化する。

アニリンは、以下に示すように様々な機能性有機化合物の原料として重要な役割を果たす。

・硫酸酸性のニクロム酸カリウム水溶液で[ウ]すると、染料として用いられる[エ]色の物質が得られる。

・[オ]と反応させるとアミノ基がアセチル化され、解熱作用を示すアセトアニリド(化合物 B)が得られる。

・希塩酸を加えてアニリン塩酸塩とし、これに[カ]水溶液を少しずつ反応させると、塩化ベンゼンジアゾニウムを生じる。ここにナトリウムフェノキシドを加えると、様々な色素の基本骨格となる[キ]色のアゾ化合物(化合物 C)が得られる。



問1 ベンゼンの性質について記述した次の(1)～(5)のうち、誤っているものをすべて選び、番号を記せ。

- (1) 芳香族炭化水素に分類される。
- (2) 隣り合った炭素原子間の6つの結合の長さはすべて等しい。
- (3) 揮発性の液体である。
- (4) 臭素水を加えると色が消える。
- (5) 水によく溶ける。

問2 化合物 A の名称を記せ。

問3 下線部について化合物 A を合成する際に必要な混酸は 2 種類の酸の混合物である。それらの酸の名称を両方とも記せ。

問4 [ア]および[ウ]に当てはまる語句の組み合わせを次の【解答群】の中から選び、番号を記せ。

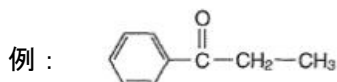
【解答群】

- (1) (ア) 酸化 , (ウ) 酸化
- (2) (ア) 酸化 , (ウ) 還元
- (3) (ア) 還元 , (ウ) 酸化
- (4) (ア) 還元 , (ウ) 還元

問5 [オ]および[カ]に当てはまる最も適当な化合物名を記せ。

問6 [イ], [エ]および[キ]およびに当てはまる最も適当な語句を記せ。

問7 化合物 B および C の構造式を例にならって記せ。



問8 化合物 C を得る際に用いるナトリウムフェノキシドの原料となるフェノールも、塩化ペンゼンジアゾニウムと水との反応により合成することができる。その化学反応式を例にならって記せ。



(2015 甲南大)

9. 次の文を読み、問1～問2に答えよ。

芳香族化合物 A は、炭素、水素、および酸素からなり、無色で特異臭がある。この芳香族化合物 A を精密に 10.8mg 計りとり完全燃焼すると、二酸化炭素 30.8mg と水 7.2mg を生じた。また、芳香族化合物 A の分子量は 108 である。このことから、芳香族化合物 A の分子式は(ア)となる。なお、分子式(ア)について、全部で(イ)種類の構造異性体がある。

次に、芳香族化合物Aに金属ナトリウムを作用させると水素ガスを生じた。さらに、塩化鉄(Ⅲ)水溶液に対して(ウ)色を呈する構造異性体のなかで、芳香族化合物Aは最も対称性の高い構造であり、その融点は35℃であった。よって、芳香族化合物Aの構造式は(エ)となる。

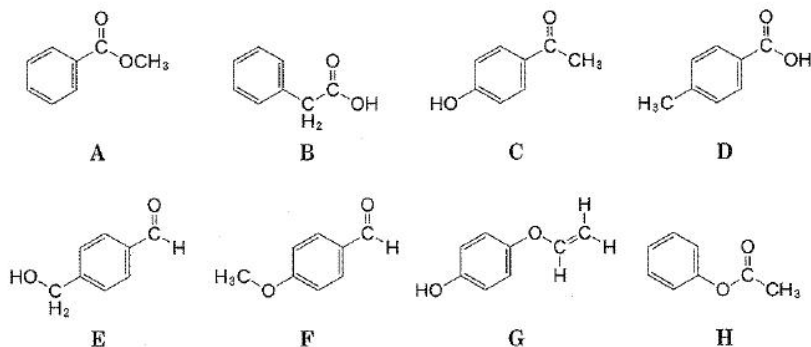
一方、芳香族化合物Aと同じ分子式であり、金属ナトリウムとは反応するが、塩化鉄(Ⅲ)水溶液による呈色を示さない芳香族化合物Bの構造式は(オ)である。また、芳香族化合物Aと同じ分子式であり、金属ナトリウムとも反応しない芳香族化合物Cは、分子内の炭素と酸素間に(カ)結合をもつ。

問1 文章中の空欄(ア)にあてはまる分子式を求めよ。ただし、計算過程も示すこと。

問2 文章中の空欄(イ)～(カ)にあてはまる適切な数値、語句、あるいは構造式を答えよ。

(2015 県立広島大)

10. 分子式 $C_8H_8O_2$ の有機化合物 A およびその異性体 B～H に関して、問1～問3に答えよ。



問1 有機化合物Aについて以下の設問(1)と設問(2)に答えよ。

- (1) 有機化合物Aに希硫酸を加えて加熱すると、加水分解によりカルボン酸とアルコールが生成する。それぞれの名称を答えよ。
- (2) 有機化合物Aの完全燃焼の化学反応式を書け。

問2 有機化合物A~Hの中から以下の化学反応(1)~化学反応(4)が進行する化合物おをすべて選び、記号で答えよ。また、該当する化合物がない場合には×印を解答欄に記入せよ。

- (1) 塩化鉄(Ⅲ)水溶液を加えると、青色から赤紫色の呈色を示す。
- (2) 銀鏡反応を示す。
- (3) 白金触媒の存在下で水素ガスを反応させると、分子式 $C_8H_{10}O_2$ の新たな化合物が生成する。
- (4) 炭酸水素ナトリウム水溶液を加えると、気体を発生しながら溶解する。

問3 有機化合物B~Hについて以下の設問(1)~設問(5)に答えよ。

- (1) ジエチルエーテル中で有機化合物B 金属ナトリウムを加えたところ、気体が発生した。その化学反応式を書け。
- (2) 有機化合物Cに水酸化ナトリウム水溶液とヨウ素を作用させ、続いて十分な量の希硫酸を加えたところ、ヨードホルムとともに新たな有機化合物Iが生成した。有機化合物Iの構造式を書け。
- (3) 有機化合物Dとエタノールを濃硫酸の存在下で反応させたところ、新たな有機化合物Jが生成した。有機化合物Jの構造式を書け。
- (4) 有機化合物Dに硫酸酸性の条件下で十分な量の過マンガン酸カリウム水溶液を加えたところ、新たな有機化合物Kが生成した。有機化合物Kの構造式を書け。
- (5) 有機化合物B~H以外に、1個のベンゼン環と1個の不斉炭素原子を有する有機化合物Aの異性体がいくつか存在する。その中から一つを選び、その構造式を書け。また、その不斉炭素原子に*印をつけよ。

(2018 岩手大)

11. 次の文章を読み、問1から問5に答えよ。

ベンゼンの水素原子を置換することで、様々な芳香族化合物を作り出すことができる。例えば①ベンゼンに濃硝酸と濃硫酸の混合物(混酸)を作用させるとニトロベンゼンを生じる。さらにニッケルなどを触媒に用いて、この②ニトロベンゼンを水素で還元することでアニリンが得られる。アニリンは最も簡単な構造を持つ芳香族アミンであり、合成染料などの原料にも用いられる。また、適切な触媒を用いて③ベンゼンにプロペンを反応させることで生じる中間体から、フェノールが生成する。フェノールはヒドロキシ(OH)基がベンゼン環に直接結合した芳香族化合物であり、医薬品や合成樹脂などの原料にも用いられる。芳香族化合物の化学的性質は、官能基の種類や結合位置の違いによって異なっており、目的に応じて様々な構造の化合物が作り分けられている。

問1 下線部①に関連して、以下の(1)から(3)に答えよ。

(1) この反応を化学反応式で示せ。

(2) 以下の文章の空欄[ア]から[キ]に入る適切な語句を答えよ。

ニトロベンゼンを混酸中で加熱してさらにニトロ化を進行させると、生成物として主に[ア]のみを与え、結合位置の異なる他の2種類の異性体は少量しか生じない。一方で、フェノールのニトロ化は希硝酸によって室温で進行し、生成物として主に[イ]と[ウ]の2種類の異性体を与えるが、これらとニトロ基の結合位置が異なる[エ]は少量しか生じない。このように、ベンゼン環に存在する官能基の種類は次の置換基が結合する位置に影響を与える。フェノールと同じ構造を分子内に有するアミノ酸である[オ]も、濃硝酸を作用させることでニトロ化を受ける。この反応は[カ]と呼ばれ、タンパク質の検出にも応用されている。なお、このアミノ酸分子中でニトロ基が結合しやすい位置は、フェノール性のヒドロキシ基から見て[キ]の位置となる。

(3) フェノールのニトロ化を混酸中で進行させると、爆薬の原料としても利用される芳香族化合物が得られる。この化学反応式を1段階で示し、生成した芳香族化合物の名称を答えよ。

問2 下線部②について以下の(1)と(2)に答えよ。

(1) この反応を化学反応式で示せ。

(2) アニリンは合成染料の原料としても用いられる。その染料の一種である4-ヒドロキシアゾベンゼン(橙色)は、次の2段階の反応で合成される。各反応を化学反応式で示せ。また、各段階の反応名を示せ。

(反応1) アニリンを塩酸に溶かして冷却し、亜硝酸ナトリウム水溶液を加えることで、塩化ベンゼンジアゾニウムを生じる。

(反応2) この水溶液を冷却し、フェノールを溶かした水酸化ナトリウム水溶液を加えると橙色の化合物を生じる。

問3 下線部③について以下の(1)と(2)に答えよ。

(1) この工業的製造法の名称を示せ。また、この反応でフェノールとともに副生する化合物の名称を示せ。

(2) フェノールはサリチル酸の原料としても利用されている。このサリチル酸に無水酢酸を作用させることで、解熱鎮痛剤として用いられるアセチルサリチル酸が生成する。サリチル酸の92%が反応すると仮定した場合、1gのサリチル酸から得られるアセチルサリチル酸の重量を答えよ。また計算式も示せ。

問4 芳香族化合物であるフェノール、安息香酸、アニリンの3種類をジエチルエーテルに溶かした混合溶液から、図のような手順で化合物を分離した。以下の(1)から(3)の条件を用いて図中の分離操作①、②を実施した場合、水層A、水層B、エーテル層Cの各層にはどの芳香族化合物がどんな形で含まれているかそれぞれ化学式で示せ。

複数の化合物が含まれる場合はすべてを、含まれる化合物がない場合は「なし」と答えよ。

(1) 分離操作①で塩酸、分離操作②で水酸化ナトリウム水溶液をそれぞれ水層として用いた場合。

(2) 分離操作①で炭酸水素ナトリウム水溶液、分離操作②で水酸化ナトリウム水溶液をそれぞれ水層として用いた場合。

(3) 分離操作①で炭酸水素ナトリウム水溶液、分離操作②で塩酸をそれぞれ水層として用いた場合。

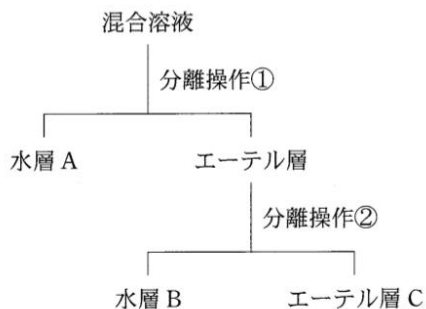


図 混合溶液の分離操作

問5 芳香族化合物であるアニリン、スチレン、ベンズアルデヒド、フェノール、安息香酸を各々検出するのに適切だと思われる方法を、aからeよりそれぞれ一つ選べ。

- a. 臭素水を加えると白色沈殿を生じる。
- b. さらし粉水溶液に滴下すると赤紫色を呈する。
- c. フェーリング液を還元して赤色沈殿を生じる。
- d. 炭酸水素ナトリウム水溶液を加えると二酸化炭素を生じる。
- e. 臭素水を加えるとこれを脱色する。

(2019 東京海洋大)

12. 次の文章を読み、(1)~(7)の問いに答えよ。ただし、必要に応じて以下の値を用いよ。 原子量：H = 1.0, C = 12, O = 16

分子式が $C_8H_{10}O$ で表される芳香族化合物にはいろいろな構造異性体が存在する。この化合物の酸素原子に着目すると、中性のヒドロキシ基をもつ[あ]類、弱酸性のヒドロキシ基をもつ[い]類および中性のC-O-C結合をもつ[う]類がある。一方、ベンゼン環の置換基に着目すると、[あ]類の中で一置換体は[え]種類あり、化合物Aはそのうちのひとつである。また、[あ]類の中で二置換体は[お]種類あり、化合物Bはそのうちのひとつである。化合物Cは[い]類のうちのオルト二置換体である。これら化合物A, B, Cの構造を決定するために次のような実験を行った。

実験1：(a)Aに水酸化ナトリウム水溶液とヨウ素を加えて温めると黄色の沈殿が生じた。Aには不斉炭素原子が存在した。

実験2：Aに少量の濃硫酸を加えて高温で加熱すると芳香族炭化水素Dが生成した。Dに臭素を加えると、臭素の赤褐色が消えた。Dは(b)合成樹脂Eの原料として用いられる。

実験3：Bを硫酸酸性の過マンガン酸カリウム水溶液を加えて加熱すると、化合物Fが生成した。Fはポリエチレンテレフタレート(PET)の合成原料として用いられる。

実験4：Cの側鎖の炭化水素基を選択的に酸化することでサリチル酸を得た。サリチル酸に無水酢酸(CH_3CO)₂Oを作用させると、医薬品の(c)解熱鎮痛剤Gが得られた。

(1) 文章中の[あ]~[う]にあてはまる最も適当な語句を下の選択肢の中から選び、番号で答えよ。

- ① アルコール ② アルデヒド ③ カルボン酸 ④ エーテル
⑤ エステル ⑥ アミン ⑦ フェノール ⑧ アミド

(2) 文章中の[え]および[お]にあてはまる最も適当な数値を下の選択肢の中から選び、番号で答えよ。

- ① 1 ② 2 ③ 3 ④ 4 ⑤ 5 ⑥ 6 ⑦ 7 ⑧ 8 ⑨ 9 ⑩ 10

(3) 文章中の[あ]と[い]について述べた次の記述のうち、どちらにもあてはまるものを下の選択肢の中から2つ選び、番号で答えよ。

- ① 塩化鉄(III)水溶液を加えると呈色する。
② 炭酸水素ナトリウム水溶液を加えると発泡しながら溶ける。
③ 水酸化ナトリウム水溶液を加えると塩をつくって溶ける。
④ ナトリウムを加えると水素を発生する。
⑤ 臭素水を加えると白色の沈殿を生じる。
⑥ 濃硝酸と濃硫酸の混合物を作用させると硝酸エステルになる。
⑦ 濃硫酸を触媒として加えると、室温で速やかに分子間の脱水反応が起こる。
⑧ 濃硫酸を触媒として無水酢酸を作用させるとエステルを生じる。

(4) 文章中の下線部(a)にあてはまる最も適当な反応名を下の選択肢の中から選び、番号で答えよ。

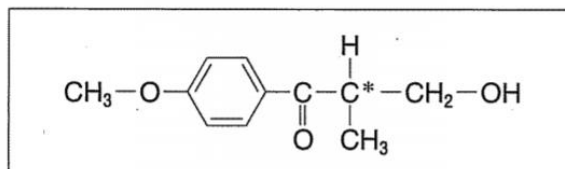
- ① 付加反応 ② けん化反応 ③ 中和反応 ④ 置換反応
⑤ 銀鏡反応 ⑥ ヨードホルム反応 ⑦ フェーリング液の還元反応

(5) 文章中の下線部(b)合成樹脂と(c)解熱鎮痛剤について、化合物 E および G の名称を記せ。

(6) 実験 4 で、サリチル酸 5.52g に十分な量の無水酢酸を作用させるとき、得られる G の質量(g)を求め、その値を有効数字 2 桁で求めよ。ただし、反応は完全に進行したものとする。

(7) 化合物 A, B, C の構造を、解答例にならって記入せよ。解答例に示してあるように不斉炭第原子に*印を付けること。

(解答例)



(2019 立命館大)

13. 次の文章を読んで、以下の問い(問 1 ~ 7)に答えなさい。

身のまわりに存在するさまざまな物質はその多くが混合物である。したがって、その中に含まれている目的の化合物を調べるときには、混合物から純物質を分離・精製して単離する必要がある。一般には、ろ過・蒸留・再結晶・昇華・抽出・クロマトグラフィーなどの操作が用いられる。

ニトロベンゼンの合成時に必要な分離・精製操作についてみてみた。ベンゼン 50g に濃硫酸と濃硝酸の混合物(混酸)を加えて約 60°C で反応させた。反応液中には生成したニトロベンゼン、未反応物、副生成物が含まれていた。反応終了後、冷却し、反応液を分液漏斗に移し、①-1 ニトロベンゼンを含む上層を残し、下層は捨てた。次に、残した上層に水を加えよく振って、しばらく静置すると、上層と下層に分離した。①-

②ニトロベンゼンを含む下層をビーカーにとり、②上層は捨てた。次にこのニトロベンゼンを含む層を分液漏斗に移し、③炭酸ナトリウム水溶液を加え、よく振り混ぜて、しばらく静置すると、上層と下層に分離した。ニトロベンゼンを含む下層をビーカーにとり、上層は捨てた。続いてこのニトロベンゼンを含む層を分液漏斗に移し、水を加え、よく振り混ぜて、しばらく静置すると、上層と下層に分離した。ニトロベンゼンを含む下層を三角フラスコにとり、上層は捨てた。この三角フラスコに粒状塩化カルシウムを加えると、④乳白色に濁っていた液は透明になり、容器の底に固形物が残った。この反応液をろ紙でろ過し、ろ液を枝付きフラスコに入れ、蒸留装置で蒸留を開始した。徐々に昇温して、⑤110℃までの留出液を集めた。その後、受器を取り替えて、ニトロベンゼンの沸点付近の留出液を集めた。⑥枝付きフラスコ内の残量が2～3mLになったら蒸留操作を終えた。

問1 下線部①-1と下線部①-2について、なぜニトロベンゼンを含む層は下線部①-1の時は上層であったのに下線部①-2の時は下層に移ったのか簡潔に説明せよ。

問2 下線部②について、上層にわずかに溶けていると思われる物質は何か。その物質名を2つ答えよ。

問3 下線部③について、炭酸ナトリウム水溶液を加え、よく振り混ぜた時、どのようなことが起こる可能性があるかを簡潔に答えよ。

問4 問3に関して、安全上注意すべき分液漏斗の操作を簡潔に答えよ。

問5 下線部④について、なぜ透明になったのか簡潔に説明せよ。

問6 下線部⑤について、おもにどのような物質が留出液中に含まれていたのか。その物質名を1つ答えよ。

問7 下線部⑥について、ニトロベンゼン以外にどのような物質が残存している可能性があるか。その物質名を1つ答えよ。

(2015 和歌山県立医科大)

14. 次の文章を読み、設問(1)~(4)に答えよ。

ベンゼンの一置換体 C_6H_5-X に置換反応をさらに行う場合、置換基 $-X$ の種類によって次の置換反応の起こりやすい位置が決まる。たとえば、 $-X$ がアルキル基やヒドロキシ基である場合はオルト位とパラ位に置換反応が起こりやすく、 $-X$ がカルボキシ基やニトロ基である場合はメタ位に置換反応が起こりやすい。このような性質を配向性という。

常温でトルエンに①混酸(濃硝酸と濃硫酸の混合物)を加えると、構造異性体である化合物 A および化合物 B がおもに得られた。化合物 A および B のベンゼン環の水素原子 1 個を塩素原子で置換すると、それぞれ化合物 A からは 4 種、化合物 B からは 2 種の異性体得られる。化合物 A にスズと濃塩酸を加え加熱すると、化合物 C が得られた。化合物 C に水酸化ナトリウム水溶液を加えると化合物 D が遊離した。化合物 D を希塩酸に溶かし、水冷しながら亜硝酸ナトリウム水溶液を加えた。その後、温度を上げると窒素および塩化水素が生じ、化合物 E が得られた。化合物 B に②過マンガン酸カリウム水溶液を加えて加熱した後、希硫酸を作用させると化合物 F が得られた。

(1) 化合物 A の名称を答えよ。

(2) 化合物 A、B、C、D、E、F の構造式を示せ。

(3) トルエンに最初下線部②の操作を行い、次に加熱しながら下線 D の操作を行うと、一種類の生成物 G がおもに得られた。生成物 G の名称および構造式を示せ。

(4) 化合物 B、D、E、F を溶解したジエチルエーテル溶液がある。分液ろうとを用いて図のように分離操作を行った。化合物(ア)~(エ)は化合物 B、D、E、F のいずれか。それぞれ記号で答えよ。

15. 次の文章を読んで、以下の問い(問1～7)に答えなさい。

ベンゼンの一置換体であるトルエンを穏やかな条件で酸化すると[A]が得られる。[A]は空気中で徐々に酸化され[B]となる。[B]は室温では固体で、冷水には溶けにくい。しかし、(1)熱水にはよく溶けて弱酸性を示す。また、(2)水酸化ナトリウム水溶液にもよく溶ける。

ベンゼンの一置換体に、さらに置換反応を行う場合、置換基の種類によって置換反応がベンゼンのどの位置で起こりやすいかが決まる。トルエンに濃硫酸と濃硝酸の混合物を加えて反応させると、主に[C]と[D]が得られる。一方、この反応を高温で行うと、爆薬として用いられる[E]が得られる。

ニトロベンゼンに濃硫酸と濃硝酸の混合物を加えて反応させると、主に[F]が得られる。このような性質を芳香族置換反応の配向性という。(3)ニトロベンゼンにスズと濃塩酸を加え液体中の油滴がなくなるまで60°Cの水浴で加熱する。この混合物を冷却し、スズを取り除き(4)水酸化ナトリウム水溶液を塩基性になるまで加えると[G]が遊離して得られる。

問1 文中の空欄[A]から[G]にあてはまる適当な化合物とその化合物名とその構造式をそれぞれ答えなさい。

問2 下線部(1)について、弱酸性を示す理由を30字以内で答えなさい。

問3 下線部(2)の反応の化学反応式を答え、水酸化ナトリウム水溶液によく溶ける理由を30字以内で答えなさい。

問4 下線部(3)の反応の化学反応式を書きなさい。

問5 下線部(3)について、反応前と反応後のスズの酸化数の変化、およびスズは酸化されたか還元されたかを答えなさい。

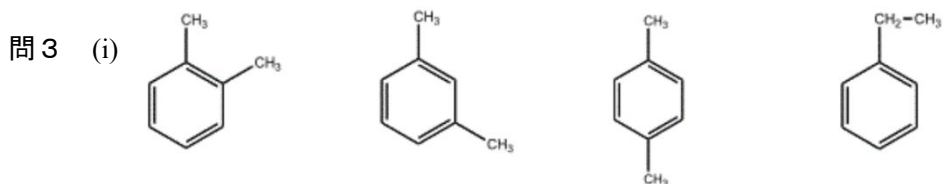
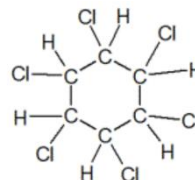
問6 下線部(4)の反応の化学反応式を書きなさい。

問7 空欄[G]の生成を確認する方法を、40字以内で答えなさい。

解答

1. 問1 ア 付加 イ 置換 ウ クロロベンゼン
エ トルエン オ キシレン

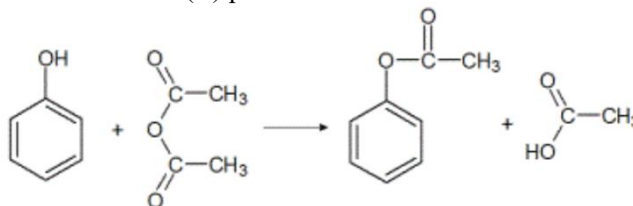
問2 右図



(ii) (A) o-キシレン (B) p-キシレン

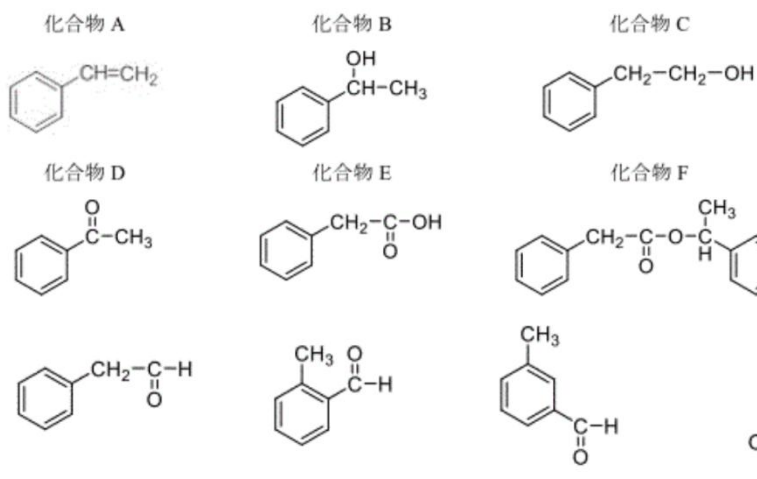
問4 a

問5



2. (1) C_8H_8

(2)



3. (1) イ (2) ① ウ ② キ ③ ケ ④ オ ⑤ ク ⑥ サ ⑦ ア (3) ウ

4. 問1 ア ベンゼンスルホン酸 イ ナトリウムフェノキシド

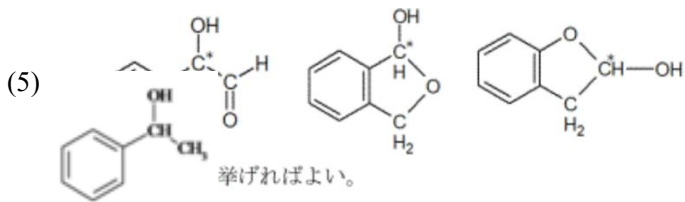
ウ サリチル酸ナトリウム エ サリチル酸 オ サリチル酸メチル カ アニリン
キ アセトアニリド ク 塩化ベンゼンジアゾニウム 問2 ア

問3 (a) ③ (b) ① (c) ⑤ (d) ⑥ (e) ① (f) ②

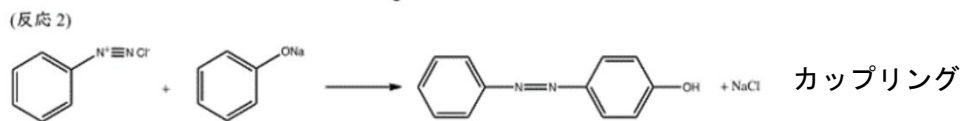
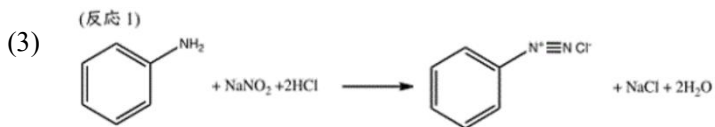
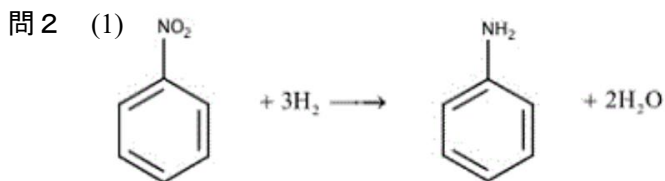
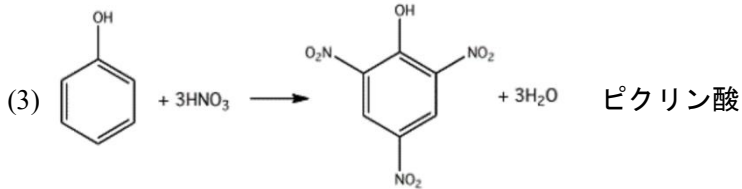
5. 問1 a 付加反応 b 置換反応 問2 ⑥ 問3 $x=2, y=3$

問4 ① 問5 ③

6. 問1 D 問2 C 問3 A



11. 問1 (1) $C_6H_6 + HNO_3 \rightarrow C_6H_5NO_2 + H_2O$ (2) ア *m*-ジニトロベンゼン
 イ *o*-ニトロフェノール ウ *p*-ニトロフェノール エ *m*-ニトロフェノール
 オ チロシン カ キサントプロテイン反応 キ オルト



問3 (1) クメン法 , アセトン (2) 1.2g

問4 (1)

A : $C_6H_5NH_3Cl$ B : C_6H_5COONa, C_6H_5ONa C : なし

(2)

A : C_6H_5COONa B : C_6H_5ONa C : $C_6H_5NH_2$

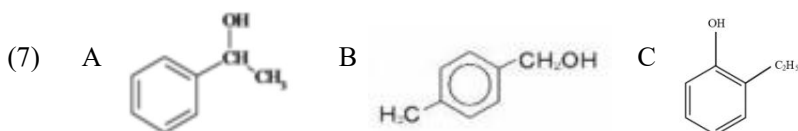
(3)

A : C_6H_5COONa B : $C_6H_5NH_3Cl$ C : C_6H_5OH

問5 アニリン b スチレン e ベンズアルデヒド a フェノール c
 安息香酸 d

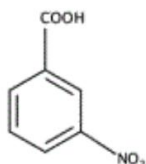
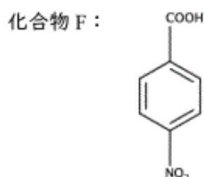
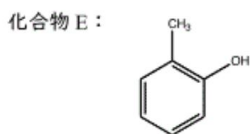
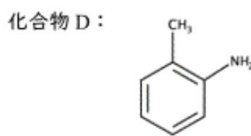
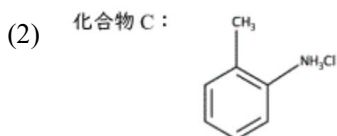
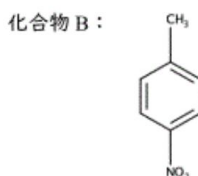
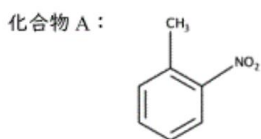
12. (1) あ ① い ⑦ う ④ (2) え ② お ③ (3) ④ , ⑧ (4) ⑥

(5) E : ポリスチレン G : アセチルサリチル酸 (6) 7.2g



13. 問1 ニトロベンゼンの密度は水より大きい、濃硫酸と濃硝酸の混酸より小さいため。 問2 ベンゼンスルホン酸, m-ニトロベンゼンスルホン酸
 問3 炭酸の遊離により二酸化炭素が発生し、分液ロートの内圧が上昇する可能性がある。 問4 こまめにフックを開けて、内圧が上昇しすぎないようにする。
 問5 ニトロベンゼンを含む層に細かく分散していた水が塩化カルシウムに吸着されるため。 問6 ベンゼン 問7 m-ジニトロベンゼン

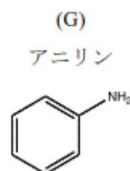
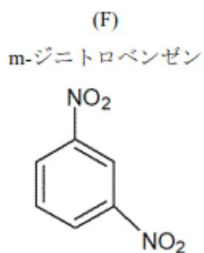
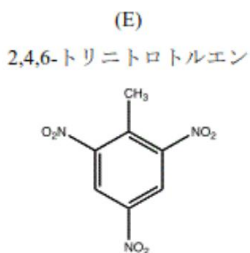
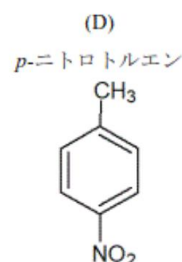
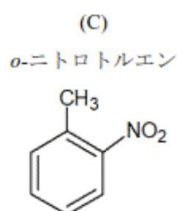
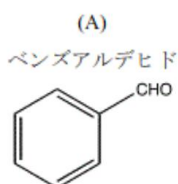
14. (1) o-ニトロトルエン



(3) m-ニトロ安息香酸

(4) ア D イ E ウ F エ B

15. 問1

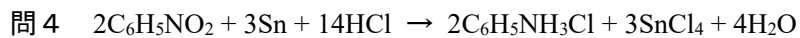


(C), (D)は順不同。

問2 水に溶けると水素イオンを放出するカルボキシル基を持つから。



安息香酸は水酸化ナトリウムと中和し、可溶性の塩をつくるから。



問7 水溶液にさらし粉水溶液を加え、赤紫色に呈色するかどうか確認する。