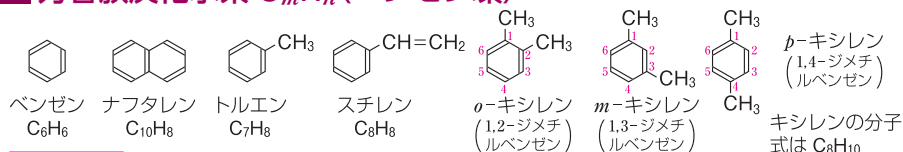


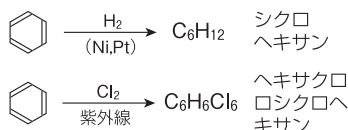
1 芳香族炭化水素 C_mH_n (ベンゼン環)

ベンゼン

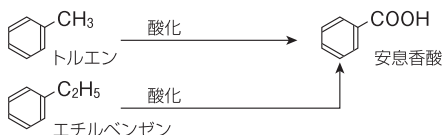
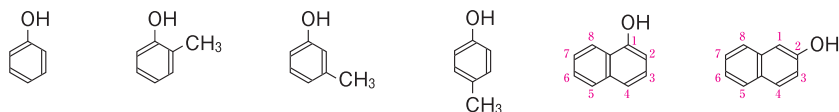
- ①特異臭，無色の有毒な液体(沸点 80°C)，水に難溶 ②置換反応がおりやすい

反応名	反応条件	反応例
ハロゲン化	鉄粉を加えて，塩素や臭素とともに加熱	$\xrightarrow[\text{(Fe)}]{\text{Cl}_2}$ クロロベンゼン
ニトロ化	濃硫酸と濃硝酸の混合物(混酸)を加えて加熱	$\xrightarrow[\text{(H}_2\text{SO}_4\text{)}]{\text{HNO}_3}$ ニトロベンゼン
スルホン化	濃硫酸を加えて加熱	$\xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4}$ ベンゼンスルホン酸

- ③条件によっては付加反応もある



- ④ベンゼン環に結合した炭化水素基は，炭素数にかかわらず，酸化されるとカルボキシ基になる

2 フェノール類 $R-OH$ (フェノール性ヒドロキシ基)

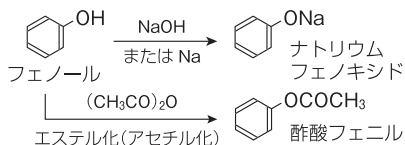
フェノール *o*-クレゾール *m*-クレゾール *p*-クレゾール 1-ナフトール 2-ナフトール

- ①水にわずかに溶けて弱酸性を示す。塩基と中和する

- ②塩化鉄(Ⅲ) $FeCl_3$ 水溶液で，青紫～赤紫色に呈色(フェノール類の検出)

- ③ナトリウムと反応し， H_2 を発生

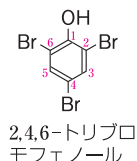
- ④無水酢酸と反応し，エステルを生成

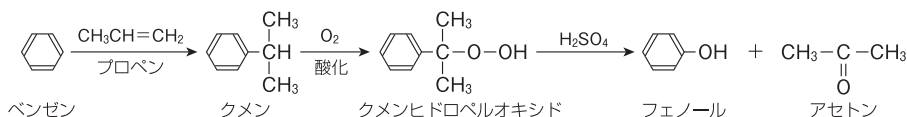
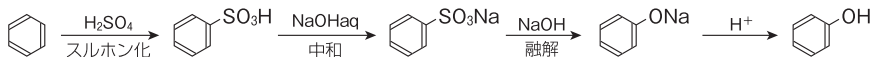


フェノール

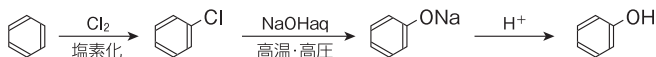
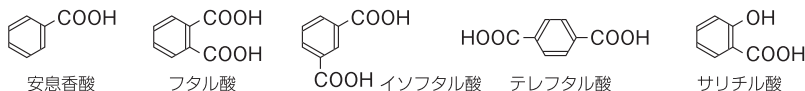
- ①特異臭，無色の有毒な固体(融点 41°C)，空气中で酸化されて赤褐色に変色

- ②臭素水を加えると，2,4,6-トリブロモフェノールの白色沈殿を生成



製法 ①**フメン法**(アセトンが副成・工業的製法)②ベンゼンスルホン酸の**アルカリ融解**

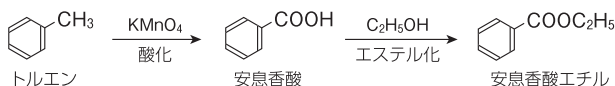
③クロロベンゼンと水酸化ナトリウムの反応

**3 芳香族カルボン酸 R-COOH (カルボキシ基)**

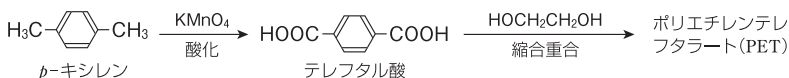
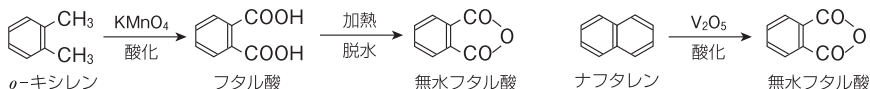
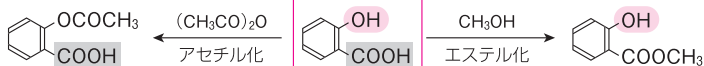
①水に少し溶けて酸性を示し、塩基と中和反応をする

②炭酸水素ナトリウム水溶液に、二酸化炭素を発生しながら溶ける

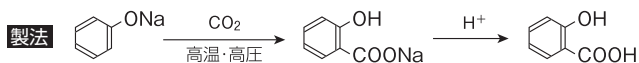
③アルコールと脱水縮合し、エステルを生成

安息香酸 ①白色の結晶(融点122.4℃) ②食品の防腐剤

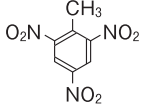
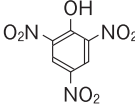
フタル酸とテレフタル酸 ①白色の結晶 ②フタル酸は加熱によって分子内で脱水し、無水フタル酸を生成 ③テレフタル酸はポリエチレンテレフタレート(PET)の原料

**サリチル酸** ①白色の結晶 ②フェノール類とカルボン酸の両方の性質を示す

名称	アセチルサリチル酸	サリチル酸	サリチル酸メチル
FeCl ₃ aq	呈色しない	赤紫色	赤紫色
NaHCO ₃ aq	溶解する	溶解する	溶解しない
用途	解熱鎮痛薬	医薬品の原料	消炎鎮痛用塗布薬

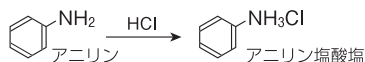


4 芳香族ニトロ化合物 R-NO₂(ニトロ基)

	①無色～淡黄色の有毒な液体(密度 1.20 g/cm ³) ②水に難溶		①黄色の固体 ②爆薬 製法 トルエンのニトロ化		①黄色の固体 ②爆薬・火傷薬 製法 フェノールのニトロ化
ニトロベンゼン		2,4,6-トリニトロトルエン (TNT)		ピクリン酸 (2,4,6-トリニトロフェノール)	

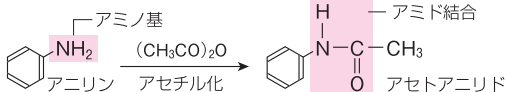
5 芳香族アミン R-NH₂(アミノ基)

- アニリン** ①特異臭のある有毒な無色の液体。空气中で酸化されて褐色に変化
 ②弱塩基。水に難溶であるが、塩酸には溶けてアニリン塩酸塩を生成

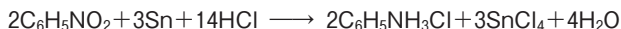
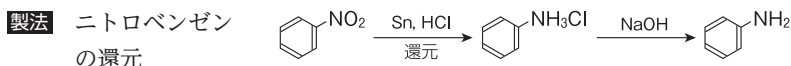


- ③さらし粉水溶液で赤紫色に呈色(検出反応)
 ④硫酸酸性 K₂Cr₂O₇ 水溶液で黒色物質(アニリンブラック)を生成
 ⑤無水酢酸と反応してアミドを生成

(アセチル化)

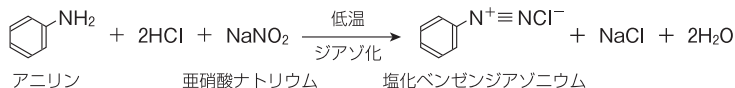


注 アミド結合(—NH—CO—)をもつ化合物を**アミド**という。

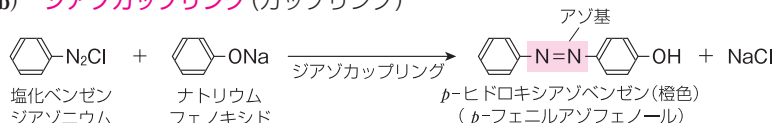


6 アゾ化合物 R-N=N-R'(アゾ基)

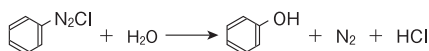
(a) ジアゾ化



(b) ジアゾカップリング(カップリング)



注 塩化ベンゼンジアゾニウムは水温が高いと水と反応して、フェノールと窒素になる。



7 置換基の配向性

配向性…ベンゼン 1 置換体への置換反応がどの位置でおこりやすいかを示す目安。

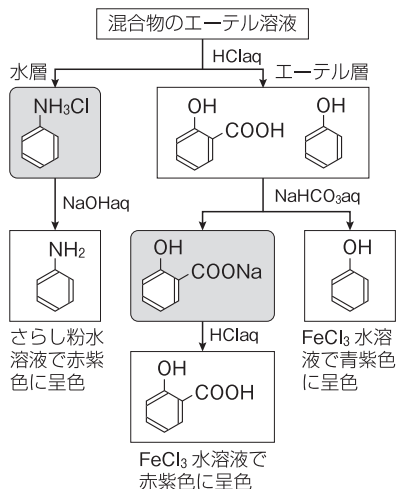
オルト・パラ配向性	—OH, —OCH ₃ , —NH ₂ , —NHCOCH ₃ , —CH ₃ , —Br, —Cl
メタ配向性	—NO ₂ , —SO ₃ H, —COOCH ₃ , —COCH ₃ , —CHO, —COOH

8 混合物の分離(抽出)

有機化合物の混合物は、次の表の溶解性および酸・塩基の強弱を利用して分離できる。一般に、水に溶けにくい有機化合物でも塩になると水に溶けやすくなる。

液体	溶解する有機化合物
ジエチルエーテル	ほとんどすべての化合物
塩酸	アミン
NaOH 水溶液	カルボン酸、スルホン酸、フェノール類
NaHCO ₃ 水溶液	カルボン酸、スルホン酸

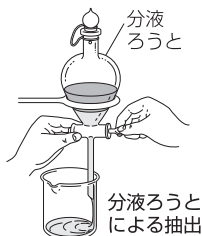
(例) アニリン、サリチル酸、フェノールの分離



弱酸(弱塩基)の塩に強酸(強塩基)を加えると、強酸(強塩基)の塩が生じ、弱酸(弱塩基)が遊離する。

酸 塩化水素、硫酸、スルホン酸 > カルボン酸 > 炭酸 > フェノール類

塩基 NaOH > アミン



プロセス 次の文中の()に適当な語句を入れよ。

- 芳香族炭化水素には、右の化学式で示される(ア)、(イ)、(ウ)、(エ)などがある。
(ア) c1ccccc1 (イ) Cc1ccccc1 (ウ) Cc1ccc(C)cc1 (エ) c1ccc2ccccc2c1
- ベンゼンは付加反応よりも(オ)反応をおこしやすく、濃硫酸と反応して(カ)を生じ、鉄触媒下で塩素と反応して(キ)を生じる。
- フェノールに(ク)の水溶液を加えると、青紫色を呈する。フェノールは、(ケ)法によって工業的に生産される。このとき、フェノールとともに(コ)が生成する。
- サリチル酸にメタノールを反応させると(サ)が得られ、無水酢酸を反応させると(シ)が得られる。
- アニリンは(ス)の還元によって得られる(セ)性の物質で、塩酸と反応して塩を生じる。アニリンに(ソ)水溶液を加えると、酸化されて赤紫色を呈する。

プロセスの解答

(ア) ベンゼン (イ) トルエン (ウ) *o*-キシレン (エ) ナフタレン (オ) 置換
(カ) ベンゼンスルホン酸 (キ) クロロベンゼン (ク) 塩化鉄(III) (ケ) クメン
(コ) アセトン (サ) サリチル酸メチル (シ) アセチルサリチル酸 (ス) ニトロベンゼン
(セ) 塩基 (ソ) さらし粉

基本例題50 ベンゼンの誘導体

→問題 477・478

次の(1)～(4)の反応によって生じる有機化合物の示性式と名称を記し、それぞれにあてはまる記述を下の(ア)～(エ)から選べ。また、(1)～(4)の各反応の名称を、下の①～④から選べ。

- (1) ベンゼンに、鉄粉を触媒として臭素を反応させる。
 - (2) ベンゼンに、濃硝酸と濃硫酸の混合物を加えて加熱する。
 - (3) ベンゼンに、濃硫酸を加えて加熱する。
 - (4) ベンゼンに、白金を触媒として加圧した水素を反応させる。
- (ア) 水によく溶け、強い酸性を示す。
 (イ) 無色または淡黄色の油状物質である。
 (ウ) 銅線につけてバーナーの外炎に入れると、青緑の炎色が観察できる。
 (エ) 環状の飽和炭化水素である。

〔反応名〕 ① 付加 ② ハロゲン化 ③ ニトロ化 ④ スルホン化

考え方

各反応で導入または変換された官能基の性質を考える。

- (1) ハロゲンを含む有機化合物を銅線につけてバーナーの炎の中に入れると、青緑色の炎になる(バイルシュタインテスト)。
- (3) ベンゼンスルホン酸は強酸である。

解答

- (1) $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ ブロモベンゼン、(ウ)、②
- (2) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ ニトロベンゼン、(イ)、③
- (3) $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$ ベンゼンスルホン酸、(ア)、④
- (4) C_6H_{12} シクロヘキサン、(エ)、①

基本例題51 フェノールの性質

→問題 482・483

次の文中の()に適当な物質名を入れ、下線部の変化を化学反応式で表せ。

フェノールは水にあまり溶けないが、水酸化ナトリウム水溶液には(ア)となって溶ける。この水溶液に二酸化炭素を通じると、フェノールが遊離する。これはフェノールが(イ)よりも弱い酸であるためである。また、フェノールは(ウ)水溶液によって青紫色を呈する。

考え方

フェノールは酸としての性質を示す。水酸化ナトリウム水溶液と反応して、ナトリウムフェノキシド $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$ を生じて溶ける。



この水溶液に二酸化炭素を通じると、炭酸(二酸化炭素)よりも弱い酸であるフェノールが遊離し、炭酸水素ナトリウムが生じる(弱酸の遊離)。

解答

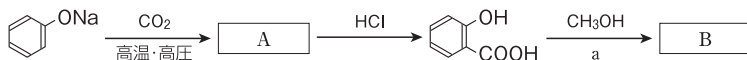
- (ア) ナトリウムフェノキシド
 (フェノキシდიオン)
 (イ) 炭酸(二酸化炭素)
 (ウ) 塩化鉄(Ⅲ)
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$
 $\longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{NaHCO}_3$



基本例題52 サリチル酸の合成と反応

⇒問題 484

次の反応経路図について、下の各問いに答えよ。



- (1) 化合物A, Bの構造式およびaの反応名を記せ。
- (2) サリチル酸と炭酸水素ナトリウムの反応を、化学反応式で表せ。
- (3) サリチル酸と無水酢酸の反応で生成する芳香族化合物の構造式と物質名を記せ。

考え方

サリチル酸の分子内には、フェノール性ヒドロキシ基—OHとカルボキシ基—COOHがある。カルボキシ基はアルコールとエステルをつくる。

- (2) 酸性の強さは、**カルボン酸>炭酸>フェノール類**の順である。
- (3) ヒドロキシ基は、無水酢酸と反応して酢酸のエステルに変化する(アセチル化)。

解答

- (1) A B
a **エステル化**
- (2) + NaHCO₃ → + H₂O + CO₂
- (3) **アセチルサリチル酸**

基本例題53 アニリンの性質

⇒問題 486・487

次の文を読み、下の各問いに答えよ。

ニトロベンゼンを、濃塩酸中でスズによって(ア)したのち、水酸化ナトリウム水溶液を加えると、アニリンが得られる。アニリンを無水酢酸と反応させると、Aが得られる。アニリンを塩酸に溶かし、氷冷しながら亜硝酸ナトリウム水溶液を加えると、(イ)がおこる。この水溶液にナトリウムフェノキッドを反応させると、(ウ)反応がおこり、橙色のBが生じる。

- (1) 文中の()に適切な反応名を入れよ。
- (2) 化合物A, Bの物質名と構造式を記せ。

考え方

アニリンは、ニトロベンゼンの還元によって得られる。アニリンに無水酢酸を作用させるとアセチル化がおこり、アセトアニリドが生成する。また、アニリンを塩酸に溶かし、これを氷冷しながら、亜硝酸ナトリウムと反応させると、ジアゾ化がおこり、塩化ベンゼンジアゾニウム C₆H₅N₂Cl を生じる。

解答

- (1) (ア) **還元** (イ) **ジアゾ化**
(ウ) **ジアゾカップリング(カップリング)**
- (2) A…**アセトアニリド**
B…**p-ヒドロキシアゾベンゼン**
(**p-フェニルアゾフェノール**)



例題
解説動画

| 基 本 | 問 | 題 |

知識

476. ベンゼンの構造と性質 ●文中の()に適切な語句を入れ、下の問いに答えよ。

ベンゼンは分子式(ア)で表される炭化水素で、石油の改質や(イ)の3分子重合によって得られる無色・特異臭の液体である。ベンゼン分子中の原子はすべて同一(ウ)上にあり、分子は(エ)形の形状をしている。このため、ベンゼン分子は無極性分子である。ベンゼンは安定で、アルケンやアルキンに比べて付加反応をおこしにくく、(オ)反応がおこりやすい。空気中では多量のすすを出して燃焼する。

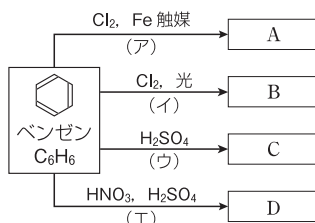
問 次の炭化水素を、炭素原子間の結合距離が長い順に並べよ。

エタン、エチレン、アセチレン、ベンゼン

知識

477. ベンゼンの反応 ●図に示したベンゼンの反応について、次の各問いに答えよ。

- (1) A～Dにあてはまる有機化合物の示性式と名称を記せ。
- (2) (ア)～(エ)にあてはまる反応名を記せ。



知識

478. 芳香族化合物の性質 ●ベンゼン環に、(1) 塩素原子、(2) スルホ基、(3) ニトロ基がそれぞれ1個結合した物質の性質として適当なものを、次から1つずつ選べ。

- (ア) 水にわずかに溶け、水溶液は弱酸性を示す。塩化鉄(Ⅲ)水溶液で紫色を呈する。
- (イ) 水によく溶け、水溶液は強酸性を示す。
- (ウ) 銅線につけてバーナーの炎に入れると、青緑色の炎色反応が観察できる。
- (エ) 塩基性を示し、塩酸によく溶ける。
- (オ) 無色または淡黄色、油状の液体で水よりも密度が大きい。

思考

479. 芳香族化合物の異性体 ●次の各問いに答えよ。

- (1) 分子式 $C_6H_4Cl_2$ で表される芳香族化合物の構造式と名称をすべて記せ。
- (2) 次の分子式で表される芳香族化合物には、何種類の構造異性体が存在するか。
① $C_6H_3Cl_3$ ② C_8H_{10} ③ C_7H_8O
- (3) (ア) *o*-キシレン、(イ) *m*-キシレン、(ウ) *p*-キシレンのベンゼン環の水素原子1個を臭素原子で置換してできる化合物は、それぞれ何種類存在するか。

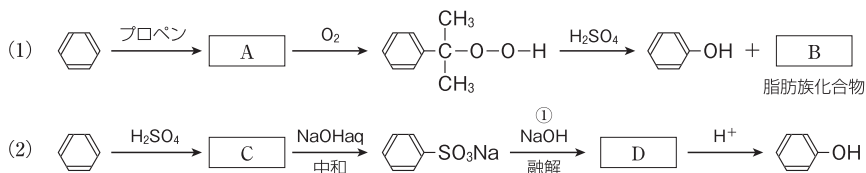
思考

480. 芳香族化合物の異性体 ●次の記述にあてはまる芳香族化合物の構造式を記せ。

- (1) 分子式が C_7H_7Cl で表され、ベンゼン環に置換基を1つもつ。
- (2) 分子式が C_9H_{12} で表され、2つの置換基をベンゼン環のパラ位にもつ。
- (3) 分子式が $C_8H_{10}O$ で表され、不斉炭素原子をもつアルコールである。
- (4) 分子式が $C_7H_6O_2$ で表され、エステル結合をもつ。

知識

481. フェノールの製法 ● フェノールの合成の流れを図に示す。図中のA～Dにあてはまる化合物の構造式と名称を答えよ。また、(1)の工業的製法、および(2)の①の操作はそれぞれ何とよばれるか。



知識

482. フェノールの性質 ● 次の文を読み、下の各問いに答えよ。

ナトリウムフェノキシドの水溶液に二酸化炭素を通じると、フェノールが生じる。また、フェノールの水溶液に(ア)の水溶液を加えると、青紫色を呈する。

フェノールを臭素水に加えると、(イ)の白色沈殿が生じる。また、フェノールをニトロ化すると、爆発性の(ウ)が得られる。

- (1) (ア)～(ウ)にあてはまる化合物の物質名を記せ。
 (2) 下線部の反応から、フェノールと炭酸の酸性は、どちらが強いと考えられるか。

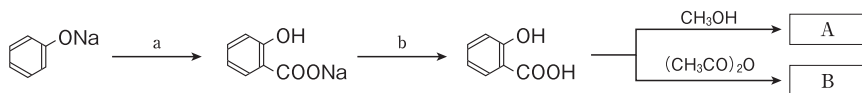
知識

483. フェノールとアルコール ● フェノールとエタノールに関する次の記述のうちから、

- (1) フェノールのみにあてはまるもの、(2) エタノールのみにあてはまるもの、(3) 両方にあてはまるものをそれぞれすべて選べ。
 (ア) 水にきわめてよく溶ける。 (イ) 酸性物質である。
 (ウ) ナトリウムと反応する。 (エ) 水酸化ナトリウム水溶液と反応する。
 (オ) 塩化鉄(III)水溶液で呈色する。 (カ) 酸化されてアルデヒドを生じる。
 (キ) 常温で固体である。 (ク) 無水酢酸と反応して、エステルになる。

思考

484. サリチル酸 ● サリチル酸の反応に関わる経路図について、下の各問いに答えよ。



- (1) A, Bにあてはまる化合物の構造式と物質名を記せ。
 (2) a, bにあてはまる操作として、正しいものを選べ。
 (ア) 水溶液にして、二酸化炭素を通じる。 (イ) 塩酸を加える。
 (ウ) 高温・高圧で二酸化炭素と反応させる。
 (3) 次の化合物のうち、下の記述にあてはまるものをすべて選べ。
 (ア) サリチル酸 (イ) 化合物A (ウ) 化合物B
 ① 炭酸水素ナトリウム水溶液に、気体を発生しながら溶ける。
 ② 塩化鉄(III)水溶液によって呈色する。

知識

485. 芳香族カルボン酸 ● 次の記述のうち、正しいものを2つ選べ。

- (ア) トルエンを酸化すると、安息香酸を生じる。
- (イ) 安息香酸は炭酸よりも弱い酸なので、炭酸水素ナトリウムとは反応しない。
- (ウ) 安息香酸は無水酢酸と反応し、エステル結合をもつ化合物をつくる。
- (エ) テレフタル酸は分子内で脱水し、酸無水物となる。
- (オ) テレフタル酸とエチレングリコールからポリエチレンテレフタレートが得られる。

知識

486. アニリンの性質 ● アニリンに関する次の記述のうち、誤っているものを2つ選べ。

- (ア) アニリンに硫酸酸性の二クロム酸カリウム水溶液を反応させると、黒色の染料であるアニリンブラックが生じる。
- (イ) アニリンを無水酢酸と反応させると、アセトアニリドが生じる。
- (ウ) アニリン塩酸塩水溶液に希硝酸を加えると、塩化ベンゼンジアゾニウムが生じる。
- (エ) アニリンに塩化鉄(Ⅲ)水溶液を加えると、赤紫色になる。
- (オ) アニリン塩酸塩水溶液に水酸化ナトリウム水溶液を加えると、弱塩基のアニリンが遊離する。

思考 論述

487. ジアゾ化とアゾ染料 ● 次の文を読み、下の各問いに答えよ。

① アニリンは無水酢酸と反応して、解熱作用のある(A)を生じる。この反応は、アニリンの(ア)とよばれる。また、アニリンを塩酸に溶かしたのち、② 氷冷しながら亜硝酸ナトリウム水溶液を加えると、(B)が生成する。この反応は、(イ)とよばれる。フェノールを水酸化ナトリウム水溶液に溶かし、(B)の水溶液に加えると(ウ)が進行し、橙色の(C)が生成する。

- (1) 文中の空欄(ア)～(ウ)にあてはまる反応の名称を記せ。
- (2) 文中の空欄(A)～(C)にあてはまる化合物を構造式で示せ。
- (3) 化合物(C)の分子内には $-N=N-$ が存在する。この官能基の名称を記せ。
- (4) 下線部①の変化を化学反応式で表せ。
- (5) 下線部②の反応を冷却しながら行う理由を説明せよ。

思考

488. 芳香族化合物の特徴 ● 次の(1)～(5)の記述にあてはまる化合物を下から選べ。

- (1) 加熱すると分子内で容易に脱水する。
 - (2) 水にはあまり溶けないが、塩酸には塩をつくってよく溶ける。
 - (3) 水酸化ナトリウム水溶液にはよく溶けるが、炭酸水素ナトリウム水溶液には溶けにくい。
 - (4) 水溶液を加熱すると、分解して窒素が発生する。
 - (5) 塩酸にも水酸化ナトリウム水溶液にもほとんど溶けない。
- (ア) *o*-クレゾール (イ) アニリン (ウ) 塩化ベンゼンジアゾニウム
(エ) *p*-キシレン (オ) フタル酸 (カ) アセチルサリチル酸

思考

489. 芳香族化合物の識別 ● 次の(1)～(4)の各組み合わせの化合物を識別できる試薬を下の(ア)～(オ)から1つずつ選べ。

- (1) アニリンとニトロベンゼン (2) ベンゼンとベンズアルデヒド
 (3) フェノールとサリチル酸 (4) サリチル酸とアセチルサリチル酸
 (ア) 水酸化ナトリウム水溶液 (イ) 炭酸水素ナトリウム水溶液
 (ウ) 塩化鉄(Ⅲ)水溶液 (エ) アンモニア性硝酸銀水溶液 (オ) さらし粉水溶液

思考

490. 芳香族化合物の反応 ● 次の各記述のうちから、下線をつけた部分が誤りであるものを2つ選び、下線部を正しい記述に改めよ。

- (ア) 塩化ベンゼンジアゾニウムの水溶液を冷却して、フェノールの塩基性水溶液を加えると、橙色の生成物が得られる。
 (イ) サリチル酸のメタノール溶液に濃硫酸を加えて加熱すると、アセチルサリチル酸が生じる。
 (ウ) トルエンを濃硫酸と濃硝酸の混合物で十分にニトロ化すると、メチル基 $-\text{CH}_3$ はオルト・パラ配向性の官能基なので、3,5-ジニトロトルエンが生じる。
 (エ) フェノールと無水酢酸を反応させると、アセチル化して酢酸フェニルが生じる。
 (オ) ニトロベンゼンをニトロ化すると、ニトロ基 $-\text{NO}_2$ はメタ配向性の官能基なので、おもに m-ジニトロベンゼンが生じる。

思考

491. 解熱鎮痛剤 ● 次の文中の化合物A～Cの名称と構造式を記せ。

市販の解熱鎮痛剤をよく砕き、水酸化ナトリウム水溶液中で加熱して反応させた。得られた水溶液に希硫酸を加えると、白色の結晶Aと酢酸が生成した。Aはナトリウムフェノキシドに高温・高圧で二酸化炭素を作用させて合成される化合物である。このことから、この解熱鎮痛剤の有効成分は、Aと酢酸とのエステルであるBと推定される。

Aをメタノールに溶かし、濃硫酸を加えて加熱すると、芳香をもつ油状物質Cが得られた。この油状物質は消炎塗布剤として用いられる。

思考

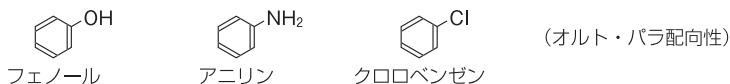
492. 芳香族化合物の分離 ● 次の(1)～(4)の分離操作を行いたい。最も適当な操作を、

- (ア)～(エ)から1つずつ選べ。ただし、同じものを繰り返し選んでもよい。
 (1) ニトロベンゼンとアニリンを含むエーテル溶液から、アニリンを除く。
 (2) フェノールとトルエンを含むエーテル溶液から、フェノールを除く。
 (3) 安息香酸とフェノールを含むエーテル溶液から、安息香酸を除く。
 (4) サリチル酸とサリチル酸メチルを含むエーテル溶液から、サリチル酸を除く。
 (ア) 塩酸を加えて抽出する。
 (イ) 水酸化ナトリウム水溶液を加えて抽出する。
 (ウ) 塩化ナトリウム水溶液を加えて抽出する。
 (エ) 炭酸水素ナトリウム水溶液を加えて抽出する。

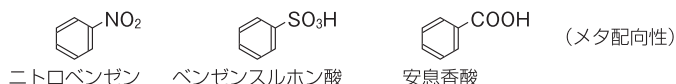
発展例題40 芳香族化合物の置換基の配向性

⇒問題 495

一般に、オルト位 *o*-やパラ位 *p*-で置換反応をおこしやすい官能基をもつ物質には次のものがある。

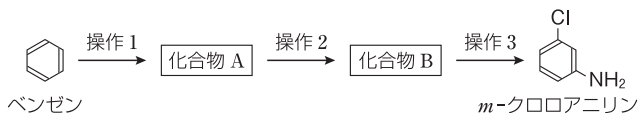


一方、メタ位 *m*-で置換反応をおこしやすい官能基をもつ物質には次のものがある。



このことを利用すれば、目的の化合物を効率よくつくることができる。

この情報をもとに、除草剤の原料である *m*-クロロアニリンを、次のようにベンゼンから化合物 A, B を経て合成する実験を計画した。



操作 1 ~ 3 として最も適当なものを、次の ① ~ ⑥ のうちからそれぞれ 1 つずつ選べ。

- ① 濃硫酸を加えて加熱する。
- ② 固体の水酸化ナトリウムと混合して加熱融解する。
- ③ 鉄を触媒にして塩素を反応させる。
- ④ 光をあてて塩素を反応させる。
- ⑤ 濃硫酸と濃硝酸を加えて加熱する。
- ⑥ スズと濃塩酸を加えて反応させたのち、水酸化ナトリウム水溶液を加える。

考え方

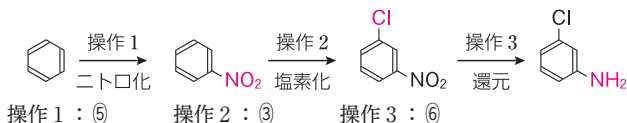
アミノ基はニトロ基を還元して生成するので、ニトロ基と -Cl がメタ位になる条件を考える。

① ~ ⑥ の操作では次のような変化がおこる。

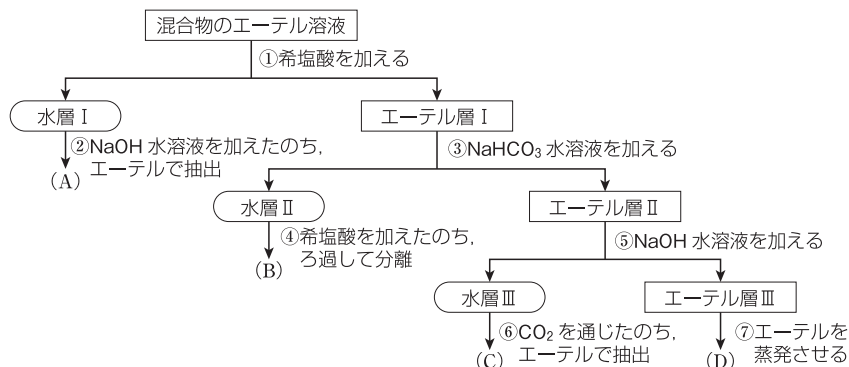
- ① スルホン化
- ② アルカリ融解
- ③ 塩素化(置換)
- ④ 塩素化(付加)
- ⑤ ニトロ化
- ⑥ 還元

解答

クロロベンゼンは③の塩素化で生じる。アミノ基はニトロ基を還元すればよいので、⑤のニトロ化を行ったのち、⑥の還元をすればよい。-Cl はオルト・パラ配向性なので、塩素化をしたのちにニトロ化を行うと、オルト位、パラ位に -NO₂ が入ってしまう。そこで、まずベンゼンをニトロ化してニトロベンゼンとし、次に塩素化を行うと、ニトロ基はメタ配向性なので、*m*-クロロニトロベンゼンが得られる。これを還元すると、*m*-クロロアニリンとなる。



図は、アニリン、サリチル酸、フェノールおよびニトロベンゼンの混合物を含むエーテル溶液から、各化合物を分離する手順を示したものである。下の各問いに答えよ。



(1) 水層 I ~ III に含まれる芳香族化合物の塩の示性式を記せ。

(2) (A) ~ (D) で分離される芳香族化合物の名称を記せ。

考え方

溶解性の差と、酸・塩基の強弱を利用して、芳香族化合物を分離していく。

水に溶けにくい化合物も、塩になると水に溶けやすくなる。

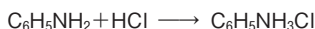
- ・アニリン…塩基性物質
塩酸と塩をつくる
- ・サリチル酸…酸性物質
NaOH, NaHCO₃ と塩をつくる。
- ・フェノール…酸性物質
NaOH と塩をつくる。しかし、炭酸よりも弱い酸なので、CO₂ を通じると遊離する。
- ・ニトロベンゼン…中性物質
塩をつくらない。

酸の強さは、塩化水素 > 炭酸 > フェノールの順である。

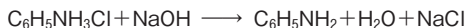
塩基の強さは、NaOH > アニリンの順である。

解答

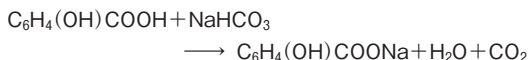
操作①：塩基であるアニリンだけが塩酸と反応して塩をつくり、水層に溶解する。



操作②：NaOH 水溶液を加えると、アニリンが遊離する。



操作③：酸の強弱が炭酸 > 炭酸 > フェノールなので、カルボキシ基だけが反応して塩をつくる。



操作④：希塩酸を加えると、炭酸が遊離する。



操作⑤：酸であるフェノールは NaOH と反応して、水に溶けやすいナトリウムフェノキシドを生じる。



操作⑥：CO₂ を通じると、フェノールが遊離する。



(1) I $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3\text{Cl}$ II $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COONa}$

III $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$

(2) A アニリン B サリチル酸

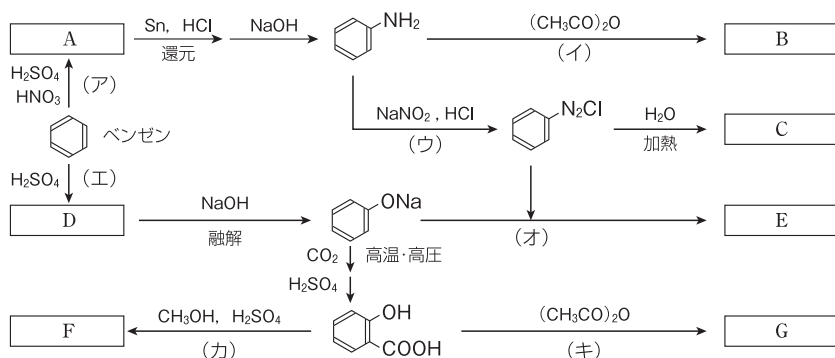
C フェノール D ニトロベンゼン



発展問題

思考

493. 芳香族化合物の反応 次々の反応経路図について、下の各問いに答えよ。



(1) 芳香族化合物 A ~ G の物質名と構造式を記せ。

(2) (ア) ~ (キ) に適する反応の名称を記せ。

(21 東京理科大)

思考

494. フェノールとその誘導体 次々の文章を読み、下の各問いに答えよ。

フェノールは、工業的にはベンゼンとプロペンを原料として合成されている。この合成法の最初の段階で得られる (ア) を酸素で酸化すると化合物 A が生成する。化合物 A を希硫酸で分解するとフェノールが生産される。このとき (イ) も一緒に生産される。このフェノール合成法は (ア) 法とよばれ、(イ) の工業的製法でもある。

フェノールはベンゼンから別の方法によっても合成できる。^(a) ベンゼンに鉄粉を加え、塩素を作用させるとクロロベンゼンが生成する。クロロベンゼンを高温・高圧のもとで水酸化ナトリウムの水溶液と反応させるとナトリウムフェノキシドが生成する。^(b) ナトリウムフェノキシドの水溶液に二酸化炭素を通じるとフェノールが得られる。

ナトリウムフェノキシドの水溶液を (ウ) の水溶液に加えると、橙赤色の化合物 B が得られる。^(c) アニリンの希塩酸溶液に 0 ~ 5℃ で亜硝酸ナトリウム水溶液を加えると、(ウ) の水溶液が得られる。(ウ) は 5℃ 以下の水溶液中では安定であるが、^(d) 温度が高くと分解してフェノールを生成する。

(1) (ア) ~ (ウ) にあてはまる化合物の名称を答えよ。

(2) 化合物 A と化合物 B の構造式を記せ。

(3) 下線部 (a) の反応では、鉄粉と塩素から生じた化合物 C が触媒として働いている。

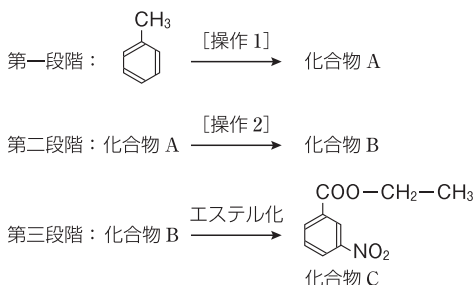
また、サリチル酸に化合物 C の水溶液を加えると赤紫色を呈する。化合物 C の化学式を記せ。

(4) 下線部 (a) ~ (d) の反応を化学反応式で記せ。

(12 大阪市立大 改)

思考

495. 置換基の配向性 図の3段階の反応を行い、トルエンから化合物Cを合成した。図の操作1, 2について最も適切な操作を、次の①～⑥から1つずつ選べ。また、図の化合物AとBの構造式を記せ。ただし、 $-\text{CH}_3$ はオルト・パラ配向性を示し、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{NO}_2$ はメタ配向性を示す。



- ① 白金を触媒に用いて水素を反応させる。
- ② 過マンガン酸カリウム水溶液を加えて加熱後、硫酸を加えて酸性にする。
- ③ 無水酢酸と反応させる。
- ④ エタノールと少量の濃硫酸を加えて加熱する。
- ⑤ 濃硝酸と濃硫酸を加えて加熱する。
- ⑥ スズと濃塩酸を加えて加熱後、塩基を加える。

(21 広島大 改)

思考

496. 芳香族化合物の分離 次の文を読み、下の各問いに答えよ。

トルエン、フェノール、アニリン、安息香酸が溶けているジエチルエーテル溶液がある。ここに、塩酸を加えてよく振り混ぜ、水層Ⅰとエーテル層Ⅰを得た。これを分離したのち、エーテル層Ⅰに炭酸水素ナトリウム水溶液を加えてよく振り混ぜ、水層Ⅱとエーテル層Ⅱを得た。これを分離したのち、エーテル層Ⅱに水酸化ナトリウム水溶液を加えて分離して、水層Ⅲとエーテル層Ⅲを得た。

- (1) 分離に用いる図の器具の名称を答えよ。
- (2) 水層Ⅰ～Ⅲ、エーテル層Ⅲに含まれる各化合物の構造式を示せ。



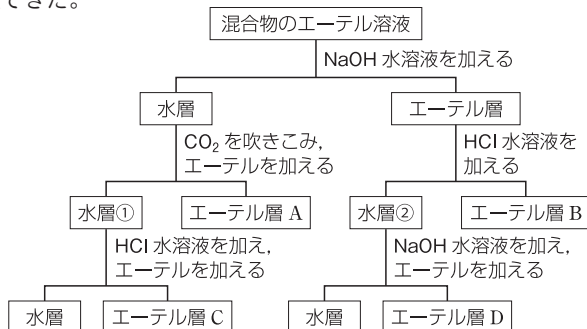
(09 南山大 改)

思考

497. 芳香族化合物の分離 安息香酸、アニリン、ニトロベンゼン、フェノールを溶かしたエーテル溶液がある。この溶液に図のような操作を行ったところ、A～Dにそれぞれ1種類ずつ芳香族化合物を分離できた。

- (1) A～Dに含まれる芳香族化合物の名称を記せ。
- (2) 水層①および②に含まれる芳香族化合物の塩の名称と構造式を記せ。
- (3) ナフタレンに図と同様の操作を行うと、A～Dのどこに分離されるか。

(鳥取環境大 改)

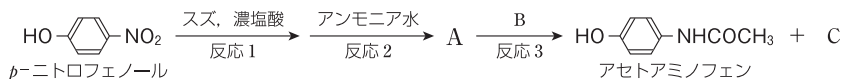


思考

498. 医薬品の合成

■ 次の文を読み、下の各問いに答えよ。

解熱・鎮痛作用を示すアセトアミノフェンは、次のように合成される。まず、①スズと濃塩酸を用いて *p*-ニトロフェノールの(ア)基を(イ)したのち、アンモニア水を加えると化合物Aが生じる。②Aに化合物Bを作用させると、アセトアミノフェンと有機化合物Cが生成する。なお、BはCの縮合によって得られる。



- (1) 文中の(ア)、(イ)に適切な語句を記せ。
- (2) 下線部①の反応によって生成した有機化合物の構造式を記せ。
- (3) (2)の化合物とアンモニアから化合物Aが生成する反応を、化学反応式で表せ。
- (4) 下線部②の反応の反応名を記せ。
- (5) 有機化合物B、Cの名称と構造式を記せ。(摂南大 改)

思考 論述

499. メチルレッドの合成

■ 次の文を読み、下の各問いに答えよ。

ベンゼン C_6H_6 と混酸(濃硝酸と濃硫酸の混合物)の反応により、ニトロベンゼン $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ が得られた。ニトロベンゼンにスズと濃塩酸を加えて加熱し、反応が完結したことを確かめたのち、適切な実験操作を行うことでアニリン $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ が得られた。

トルエン C_7H_8 と混酸の反応により、分子式 $\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2$ の芳香族化合物Aとその構造異性体Bがおもに得られた。さらにAと混酸を反応させると、分子式 $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_4$ の芳香族化合物Cとその構造異性体Dの混合物が得られた。一方、Bと混酸を反応させると、Dがおもに得られた。化合物CおよびDと混酸の反応では、いずれの場合も2,4,6-トリニトロトルエンが生じた。化合物Aを中性の過マンガン酸カリウム水溶液中で加熱すると、化合物Eが得られた。化合物Eにスズと濃塩酸を加え、適切な処理を行うことで化合物Fが得られた。Fの希塩酸溶液を冷やししながら亜硝酸ナトリウム水溶液に加えると、化合物Gが得られ、その水溶液にジメチルアニリン $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$ を加えると、化合物Hが得られた。化合物Hはメチルレッドとよばれる合成染料である。

- (1) 下線部について、以下の実験操作を(i)→(ii)→(iii)→(iv)の順に行うことが適切である。ある日、操作(i)を行わずに、(ii)→(iii)→(iv)の順で操作を行ったところ、アニリンはほとんど得られなかった。次の【 】内の語句をすべて用いてその理由を簡潔に記せ。【 溶解性、水、ジエチルエーテル 】
 操作(i)：水酸化ナトリウム水溶液を反応液が塩基性になるまで加える。
 操作(ii)：ジエチルエーテルを加え、分液ろうとうに入れて振り混ぜる。
 操作(iii)：水層を流し出してから、ジエチルエーテル層を蒸発皿に移す。
 操作(iv)：ジエチルエーテルを蒸発させる。
- (2) 化合物D、FおよびHの構造式を記せ。(20 名古屋大)

思考

500. 二置換体の構造異性体 ■ 次の文を読み、下の各問いに答えよ。

芳香族化合物Aは炭素、水素、酸素からなり、ベンゼン環に2つの置換基が結合している。化合物Aのベンゼン環の水素原子のうち1つを塩素原子で置き換えた化合物は2種類存在する。化合物Aの分子量は200以下であることがわかっている。221mgの化合物Aを完全燃焼させると、572mgの二酸化炭素と117mgの水が生成した。化合物Aに塩化鉄(Ⅲ)水溶液を加えると、紫色の呈色があった。化合物Aにヨウ素と水酸化ナトリウム水溶液を加えて温めると、① 特有の臭いをもつ黄色沈殿が生じた。

芳香族化合物BおよびCはいずれも化合物Aの構造異性体であり、ベンゼン環に2つの置換基が結合している。② 化合物Bに炭酸水素ナトリウム水溶液を加えると、二酸化炭素が発生した。化合物Cにアンモニア性硝酸銀水溶液を加えて温めると、銀が析出した。化合物Cに塩化鉄(Ⅲ)水溶液を加えても呈色はなかった。化合物BおよびCそれぞれを、過マンガン酸カリウム水溶液で酸化すると、いずれの場合も二価カルボン酸であるDが得られた。化合物Dのベンゼン環の水素原子のうち1つを塩素原子で置き換えた化合物は3種類存在する。

- (1) 化合物Aの分子式を記せ。
- (2) 下線部①の化合物の分子式を記せ。
- (3) 化合物A, C, Dの構造式をそれぞれ記せ。
- (4) 下線部②について、構造式を使ってその化学反応式を記せ。 (20 立教大)

思考

501. 芳香族化合物の構造推定 ■ 次の文を読み、下の各問いに答えよ。

分子式が $C_{18}H_{16}O_4$ である芳香族化合物Aを酸性条件下でおだやかに加水分解したところ、3種類の化合物(B, C, D)が得られた。BとCは同じ分子式をもち、ともにベンゼン環を含んでいた。また、Dは水溶性の化合物であり、その組成式は CHO (原子数の比 $C:H:O=1:1:1$)であった。これらの化合物を用いて以下の実験を行った。

実験1：化合物B(108mg)を完全燃焼させると、308mgの二酸化炭素と72mgの水が得られた。

実験2：化合物Bを塩化鉄(Ⅲ)水溶液と反応させると、青色を呈した。一方、化合物Cを塩化鉄(Ⅲ)水溶液に加えても、呈色しなかった。

実験3：化合物Bを過マンガン酸カリウム水溶液で酸化すると、サリチル酸が得られた。

実験4：化合物D(116mg)を $160^{\circ}C$ に加熱すると、18mgの水が発生するとともに五員環構造を含む化合物Eが98mg得られた。

- (1) 化合物BとCの構造式を記せ。
- (2) 加水分解後にBとCは混合物として得られる。BとCを、分液ろうとを使って確実に分離するには水層に何を加えればよいか、物質名を記せ。
- (3) 化合物A, D, Eの構造式を記せ。 (20 大阪大 改)