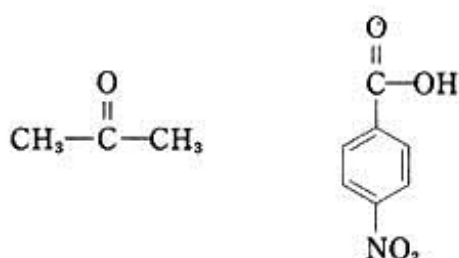


第3問

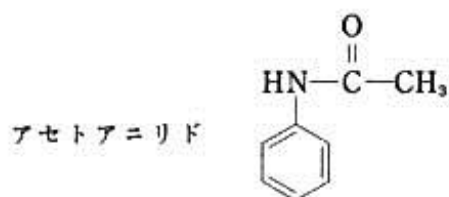
次の文章を読み、問1～6に答えよ。必要があれば原子量として下の値を用い、構造式は例にならって解答せよ。

水素：1.0；炭素：12.0；窒素：14.0；酸素：16.0

〔例〕



次の反応操作により、アセトアニリドから *p*-ニトロアニリンを合成した。



濃硫酸 4.4 ml を駒込ビレットで三角フラスコにとり、アセトアニリド 2.0 g を加えてよくかき混ぜた。次にフラスコを氷浴にひたし、冷やしながら、2.3 ml の濃硝酸を少しずつ滴下し、そのたびに反応溶液をよく振り混ぜた。滴下を終えた後氷浴を取り去り、ときどき振り混ぜながら約 30 分間室温で放置した。その後、30 ml の氷水の中にこの反応溶液を注ぎ入れ、よくかき混ぜた。析出した粗結晶を(ア)集め、よく水洗いした。得られた粗結晶には化合物 A と、その異性体である少量の化合物 B が含まれていた。

ここで得られた化合物 A と化合物 B を含む粗結晶を、6 mol/l 塩酸 12 ml 中に加えた後、20 分間煮沸した。反応溶液を十分冷やした後、2 mol/l 水酸化ナトリウム水溶液を少しずつ加え反応溶液を弱アルカリ性にしたところ、結晶が析出した。析出した粗結晶を少量の水で洗った後乾燥することで、*p*-ニトロアニリンと少量の *o*-ニトロアニリンの混合物が得られた。(イ)

なお、*p*-ニトロアニリンおよび*o*-ニトロアニリンは常温で結晶であり、いずれも熱水にはよく溶ける。しかし、25℃の水には難溶であり、水100gに対する溶解度は、*p*-ニトロアニリン：0.057g、*o*-ニトロアニリン：0.12gである。

問1 下線部(㉗)の操作で、反応溶液中に氷水を注ぐのではなく、氷水中に反応溶液を注ぐのはなぜか、その理由を述べよ（3行程度）。

問2 化合物Aおよび化合物Bの構造式を示せ。

問3 下線部(㉘)の操作によりどのような化学反応が起きたか。化合物Aについて構造式を用いた反応式で示せ。

問4 下線部(㉙)で弱アルカリ性にした理由を述べよ（3行程度）。

問5 下線部(㉚)で得られた*p*-ニトロアニリンと*o*-ニトロアニリンの混合物から、純粋な*p*-ニトロアニリンを得るには、どのような分離法を用いたらよいか。

①その分離法の名前を記せ。

②その分離操作手順を簡単に記述せよ（3行程度）。

問6 この合成反応操作により1.1gの*p*-ニトロアニリンが得られたとする。この量は、すべてのアセトアニリドが*p*-ニトロアニリンに変換されると仮定した場合の理論量の何％に相当するか。有効数字2桁で答えよ。