

問 1

下の構造式の骨格名は、β-ラクタムである。



1 正 2 誤

国試問題 オリジナル

出題内容 医薬品、環境物質あるいは生体成分に含まれる骨格

解 答 1

解 説

β-ラクタムとは、カルボニル炭素のβ位に窒素が結合している4員環アミドである。



チェック

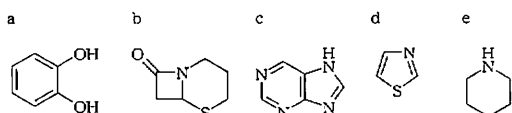
主な骨格について知っておこう。

骨格	構造	化合物例
β-ラクタム		—
ペニシリン系		アンピシリン アモキシシリン
セフェム系		セファロスポリン類 セファマイシン
バルビツール酸		バルビタール フェノバルビタール
ヒダントイン		フェニトイン
スクシンイミド		エトスクシミド

1

問 2

次の構造は、医薬品に含まれる基本構造である。その構造と名称について、正しいものの組合せはどれか。



	a	b	c	d	e
1	カテコール	セファム	プリン	チアゾール	ピロリジン
2	ヒドロキノン	ペナム	プリン	オキサゾール	ピロリジン
3	カテコール	セファム	ピリミジン	オキサゾール	ピロリジン
4	ヒドロキノン	ペナム	ピリミジン	オキサゾール	ピベリジン
5	カテコール	セファム	プリン	チアゾール	ピベリジン

国試問題 92-1

出題内容 医薬品、環境物質あるいは生体成分に含まれる骨格

解 答 5

解 説

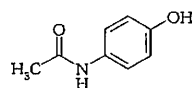
- ・カテコールは、主にアドレナリン、ドパミンなどに含まれる骨格である。
- ・セファムは、抗生物質であるセフジニル、セファクロルなどに含まれる骨格である。
- ・プリンは、アデニン、グアニンなどに含まれる骨格である。
- ・チアゾールは、ビタミンB₁（チアミン）などに含まれる骨格である。
- ・ピベリジンは、フェノチアジン系薬物のプロフェノミン、チオリダジンなどに含まれる骨格である。

チェック

主な医薬品の構造の骨格は押さえておこう。問1のチェック参照。

問 3

次の日本薬局方医薬品の IUPAC 規則名の正誤をつけよ。



N-(4-Hydroxybenzyl)acetamide

1 正 2 誤

国試問題 83-1

出題内容 IUPAC 名

解 答 2

解 説

中心となる官能基は amide であり、母体は炭素数 2 の acetamide である。N に結合している置換基は、4-hydroxyphenyl である。

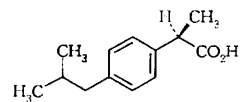
したがって正しい IUPAC 規則名は、N-(4-Hydroxyphenyl) acetamide である。

の優先順位を知っておこう。

構造	縮略 (母体)	接頭語 (置換基)
R_4N^+	ammonium	ammonio
R_3P^+	phosphonium	phosphonio
RS^+	sulfonium	sulfonio
$R-C(=O)OH$	carboxylic acid	carboxy
$R-C(=O)-O-C(=O)-R$	carboxylic anhydride	
$R-C(=O)-OR$	alkyl carboxylate	alkoxy (RCOO-) alkoxycarbonyl (COOR)
$R-C(=O)-NR_2$	amide	carbamoyl
$R-C(=O)H$	aldehyde	formyl (oxo)
$R-C(=O)-R$	ketone	oxo
$R-OH$	alcohol	hydroxy
$R-SH$	thiol	sulfanyl (mercapto)
$R-NH_2, R_2NH, R_3N$	amine	amino (aza)
$R-O-R'$	ether	alkoxy (oxo)
$R-S-R'$	sulfide	alkylsulfanyl (alkylthio)

問4

次の医薬品の正しい IUPAC 規則名はどれか。



- 1 (2S,2')-2-[4-(2-methylpropyl)phenyl]propanoic acid
- 2 (2S,2')-2-[4-(2-methylpropyl)phenyl]ethanoic acid
- 3 (2R,2')-2-[4-(2-methylpropyl)phenyl]ethanoic acid
- 4 (2R,2')-2-[4-(2-methylpropyl)phenyl]propanoic acid
- 5 (2R,2')-2-[4-(2-methylpropyl)phenyl]propanoic acid

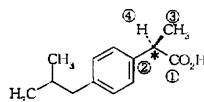
国試問題 83-1

出題内容 IUPAC 名

解答 5

解説

母体は炭素数3のカルボン酸 propanoic acid である。この2位に 4-(2-methylpropyl)phenyl が結合している。絶対配置の優先順位は、以下の通りで、R 配置となる。



チェック

絶対配置について知っておこう。

キラル中心に結合する原子または原子団の空間配列のこと。

かつては糖やアミノ酸に (D, L) 表示を用いたが、現在は (R, S) 表示が一般的である。

(二重結合や環構造における cis-trans, Z-E など立体配置となる)

1. キラル中心に結合する置換基に1番から4番まで正確に優先順位をつける。(優先順位のつけ方は Z-E 表示と同じ。)
2. 優先順位が4番の置換基を、キラル炭素の後ろにもっていく。
3. 残りの1番から3番の置換基が時計回りなら R、反時計回りなら S とする。

* 旋光度の (+, -) と立体配置 (R, S) 及び (D, L) は対応しない。

* 1)

優先順位のつけ方

1. 二重結合炭素や不斉炭素に直接結合した原子の原子番号が大きい方を優先する。
2. 1が同じ場合、次に結合した原子の中で原子番号が大きい原子が存在する方を優先する。その原子も同じ場合には、その原子数の多い方を優先する。
3. 不飽和結合が存在する場合、不飽和結合をした原子がその結合の数だけついているものとして優先順位を決める。

問5

ヒドリドは、電子をもつ。

- 1 正
- 2 誤

国試問題 オリジナル

出題内容 周期表と原子の電子配置

解答 1

解説

ヒドリド (H^-) は、電子を2つ (電子対) もつ。

チェック

水素原子 (H) について知っておこう。

水素原子 (H) は、原子番号1、質量数1であり、陽子数1、中性子数0、電子数1で構成される。ヒドリド (H^-) は電子数2、プロトン (H^+) は電子数0である。

問6

金属ナトリウムは、液体アンモニア中ではナトリウムラジカルになる。

1 正 2 誤

国試問題 86-2

出題内容 金属ナトリウムの性質

解 答 1

解 説

金属ナトリウムは、液体アンモニアに溶け、青色の溶液を与える。このとき、ナトリウムはラジカルとして存在する。

チェック

ラジカルについて知っておこう。

ラジカルとは、不対電子をもつ原子、分子、イオンを指す。フリーラジカルもしくは遊離基ともよばれる。また最近の傾向としては、C・、C₂・、C₂H₅・など、不対電子を持たないがいわゆるオクテット則を満たさず、活性で短寿命の中間化学種一般の総称として「ラジカル（フリーラジカル）」と使う場合もある。

8

問7

Cl、N、Sの酸化物に関する記述のうち、正しいものの組合せはどれか。

- a N₂Oには全身麻酔作用がある。
b KClO₃には酸化作用はない。
c HClは、真空中でイオンとして存在する。
d SO₂には還元作用がある。

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

国試問題 88-2改

出題内容 窒素酸化物、硫黄酸化物、ハロゲン酸化物

解 答 2

解 説

b KClO₃は酸化剤である。

c HClは、水溶液中ではイオン化するが、真空中ではイオン化しない。

チェック

窒素酸化物や、硫黄酸化物について知っておこう。

窒素 () 内は窒素の酸化数

酸化物	亜酸化窒素 N ₂ O (-1)	一酸化窒素 NO (+2)	二酸化窒素 NO ₂ (+4)
オキシ酸	亜硝酸 HNO ₂ (-3)	硝酸 HNO ₃ (+5)	

※ N₂Oは笑気ともよばれ、空気より重いガスで、全身吸入麻酔薬に用いる。

硫黄 () 内は硫黄の平均酸化数

酸化物	一酸化イオウ SO (+2)	二酸化イオウ SO ₂ (+4)	三酸化イオウ SO ₃ (+6)
オキシ酸	亜硫酸 H ₂ SO ₃ (+4)	硫酸 H ₂ SO ₄ (+6)	チオ硫酸 H ₂ SO ₃ (+2) (各々-6と-2)

※ SO₂は還元作用をもつ（ただし酸化作用もある）。

Na₂S₂O₃は還元剤として用いる。

9

問8

シクロヘキサンのいす形立体配座において、すべての隣り合った炭素-水素結合は、ねじれ形配座をとる。

1 正 2 誤

国試問題 88-3改

出題内容 シクロアルカンの安定性

解 答 1

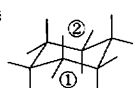
解 説

いす形では、すべてのC-H結合が互いにできるだけ離れた形のねじれ配座をとっている。

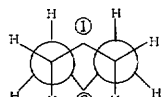
チェック

シクロヘキサンの立体配座をNewman投影式に変換できるようになる。

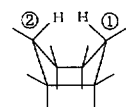
いす形



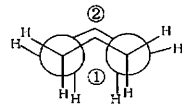
≡



舟形



≡



10

問9

2,3-dichlorobutaneに関する記述のうち、正しいものはどれか。ただし配座異性体は考えないものとする。

- 1 立体異性体の数は3、光学活性体の数は3。
2 立体異性体の数は3、光学活性体の数は2。
3 立体異性体の数は4、光学活性体の数は4。
4 立体異性体の数は4、光学活性体の数は2。
5 立体異性体の数は4、光学活性体の数は3。

国試問題 オリジナル

出題内容 光学活性体数

解 答 2

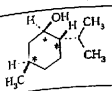
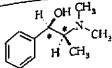
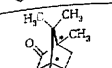
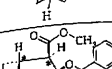
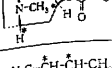
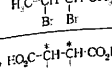
解 説

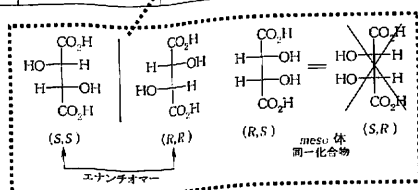
不斉炭素が2個存在するが、メソ体が存在するため立体異性体の数が3、光学異性体の数は2である。

11

チェック

キラル中心数と立体異性体数について知っておこう。

メソ体 (meso 体)	キラル炭素をもつがアキラルな分子のこと。(分子内対称) エナンチオマーは存在せず、分子内消去により光学不活性である。	
	立体異性体数 (n: キラル中心数)	例
理論上	2^n	 menthol 絶対配置 (1R, 2S, 5R) キラル中心数: 3 個 立体異性体数: $2^3=8$ 個  methylphenidrine 絶対配置 (1R, 2S) 及び 2 個の非キラル中心 キラル中心数: 2 個 立体異性体数: $2^2=4$ 個
例外 1 環構造の橋頭位にキラル中心がペアで存在する場合。	2^{n-1}	 camphor 絶対配置 (1R, 4R) キラル中心数: 2 個 立体異性体数: $2^{2-1}=2$ 個  cocaine 絶対配置 (1R, 2R, 3S, 5S) キラル中心数: 4 個 立体異性体数: $2^{4-1}=8$ 個
例外 2 立体異性体の中にメソ体が存在する場合。	2^{n-1} (メソ体数)	 2,3-dibromobutane キラル中心数: 2 個 立体異性体数: $2^2-1=3$ 個  酒石酸 キラル中心数: 2 個 立体異性体数: $2^2-1=3$ 個



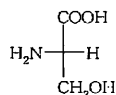
12

問 10

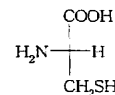
Fischer の投影式で示した下記アミノ酸について、化合物名の正しい組合せはどれか。

- a (S)-2-amino-3-hydroxypropanoic acid
b (R)-2-amino-3-hydroxypropanoic acid
c (S)-2-amino-3-sulfanypropanoic acid
d (R)-2-amino-3-sulfanypropanoic acid

	L-serine	L-cystein
1	a	c
2	a	d
3	b	c
4	b	d
5	c	a



L-serine



L-cystein

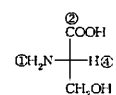
国試問題 81-38改

出題内容 立体配置の表示

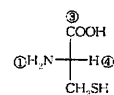
解 答 2

解 説

RSにおける優先順位



L-serine



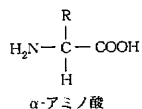
L-cystein

13

チェック

アミノ酸について知っておこう。

アミノ酸の構造式と関係事項



★遺伝子コードをもつ (mRNA のコドンが指定する) アミノ酸は下表の 20 種類

★不斉炭素

- ・天然タンパク質中では、多くが L 体で存在する。
- ・不斉炭素がないもの → グリシン (= アミノ酢酸)
- ・不斉炭素が 2 つあるもの → イソロイシン、トリプトファン

★側鎖 (R)

- ・疎水性側鎖 (タンパク質分子の内側に存在)
芳香族アミノ酸、分岐鎖アミノ酸、プロリン、メチオニンなど
- ・親水性側鎖 (タンパク質分子の外側に存在)
塩基性アミノ酸、酸性アミノ酸、グリシン、セリン、スレオニンなど

14

問 11

炭素-炭素二重結合の炭素間の結合距離は、単結合の場合より短くなる。

- 1 正 2 誤

国試問題 89-2改

出題内容 結合距離

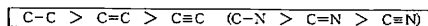
解 答 1

解 説

一般に原子間結合距離は結合次数が大きくなるほど短くなる。

チェック

原子間の結合距離は原子間の不飽和度が大きいほど、結合距離は短くなることを知っておこう。



15

問 12

アンモニアの窒素原子の非共有電子対は、プロトンや金属陽イオンと配位結合を形成する。

1 正 2 誤

国試問題 89-2改

出題内容 配位結合

解 答 1

解 説

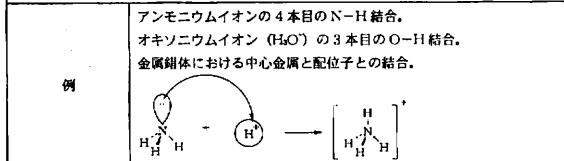
アンモニアの窒素の非共有電子対がプロトンに電子を供与してアンモニウムイオンを形成したり、金属陽イオンとキレートを形成するときなどに見られる結合を配位結合という。

チェック

配位結合について知っておこう。

配位結合

原子のもつ非共有電子対と空軌道を重ね合わせて作る結合。共有結合と同じように結合性の軌道に電子が2個入るが、この2個は非共有電子対から供給される。



16

問 14

ビリジンに関する記述のうち、正しいものはどれか。

- 1 ビリジン窒素は sp^3 混成軌道を取り、非共有電子対も sp^3 混成軌道に収容される。
- 2 ビリジン窒素は sp^3 混成軌道を取り、非共有電子対は p 軌道に収容される。
- 3 ビリジン窒素は sp^3 混成軌道を取り、非共有電子対も sp^3 混成軌道に収容される。
- 4 ビリジン窒素は sp^3 混成軌道を取り、非共有電子対は p 軌道に収容される。
- 5 ビリジン窒素は sp^3 混成軌道を取り、非共有電子対は sp^3 混成軌道に収容される。

国試問題 オリジナル

出題内容 軌道の混成

解 答 1

解 説

ビリジン窒素は sp^3 混成軌道、非共有電子対も sp^3 混成軌道である。

チェック

混成軌道について知っておこう。

混成軌道 (第二周期の元素)

混成軌道	sp^3 混成軌道	sp^2 混成軌道	sp 混成軌道
混成軌道間の角度及び形	109.5° 正四面体	120° 平面	180° 直線

2つのp軌道は直交

(ビリジン)		sp^3 混成軌道 (sp^3 混成軌道) →芳香族性に寄与しない
(ピロール)		sp^2 混成軌道 (p 軌道) →芳香族性に寄与
(フラン)		sp^2 混成軌道 (sp^2 混成軌道と p 軌道)

※窒素の混成軌道、() は非共有電子対が収容される軌道

18

問 13

以下の構造でイオン結合を形成しているものは、全部でいくつあるか。

HCl	H_2O	NH_4^+	NaCl	$\text{Ca}(\text{OH})_2$
1 0個	2 1個	3 2個	4 3個	5 4個

国試問題 88-5

出題内容 イオン結合

解 答 3

解 説

イオン結合を形成しているものは、NaCl と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ である。

HCl と H_2O は共有結合を、 NH_4^+ は配位結合を形成している。

チェック

共有結合とイオン結合について知っておこう。

共有結合：不対電子を共有することによってできる結合。σ結合、π結合がある。

σ結合	・単結合及び不飽和結合の1本目にあたる結合。 ・不対電子をもつ軌道ならば、どのような軌道同士からでも構成できる。 ・互いの軌道をまっすぐに重ね合わせてつくる。 ・分子の空間配置を決定する基準となる。
π結合	・不飽和結合の2、3本目にあたる結合。 ・通常、不対電子をもつ平行なp軌道同士で構成される。 ・ただし、その原子間には既にσ結合ができており、原子間の距離が十分に近づいていなければならない。

イオン結合

原子間で電子の授受を行い、その結果、生成した陽イオンと陰イオンとが、静電的引力(クーロン力)によって結合するもの。
共有結合より結合距離が長く、結合エネルギーも小さいために結合は切れやすい。また、イオン結合をした化合物は極性が高く、水溶性のものが多く。

☆原子間の電気陰性度の差が小さいと共有結合性、大きいとイオン結合性が強くなる。

例	NaCl, LiF, CaCl_2 , AgNO_3 , MgO, KOH など
---	--

17

問 15

ファンデルワールス力は、双極子の関与した分子間力である。

1 正 2 誤

国試問題 オリジナル

出題内容 ファンデルワールス力

解 答 1

解 説

ファンデルワールス力は、双極子の組み合わせによる分子間力である。

チェック

ファンデルワールス力について知っておこう。

次の3つに分類される。

- 1) 双極子-双極子相互作用 (Keesom 力)・・・配向効果
ほとんどの有機化合物は非対称の構造をもつ。よって、正、負の電荷の中心は一致しない。
このような極性分子では、異種電荷同士は引き合い、同種電荷同士は反発して配向する。
- 2) 双極子-誘起双極子相互作用 (Debye 力)・・・誘起効果
分子が極性、無極性に関わらず、双極子に近づくとその電場の影響を受けて双極子能率が誘起して引力を生じる。
- 3) 瞬間双極子-誘起双極子相互作用 (London 力)・・・分散効果
正、負の電荷の中心が一致している無極性分子でも、電子は核の周りを運動しているので、瞬間的には双極子である。このような分子が近づくとき双極子能率が誘起して引力を生じる。

19

問 16

アセトンが水に溶けやすい理由として最適なものはどれか。

- 1 共有結合
- 2 イオン結合
- 3 水素結合
- 4 疎水結合
- 5 ファンデルワールス力

国試問題 85-7改

出題内容 水素結合

解 答 3

解 説

アセトンのカルボニル酸素-酸素間は分極しているため、水と水素結合を形成し溶ける。

チェック

水素結合について知っておこう。

酸素原子、フッ素原子、窒素原子は電気陰性度が大きいので、これらの原子と水素原子が結合している分子（水、フッ化水素、アンモニアなど）では、水素原子を間に水素結合を生じる。水素結合は分子間力の中でも強い力なので、水、フッ化水素、アンモニアは分子量が小さいにもかかわらず、同周期の化合物の中では沸点が高くなる。

20

問 17

芳香族求電子置換反応において、アニソール、フェノール、トルエンは、すべてメタ配向性である。

- 1 正
- 2 誤

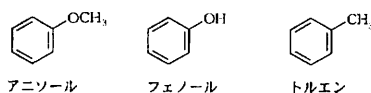
国試問題 オリジナル

出題内容 芳香族求電子置換反応

解 答 2

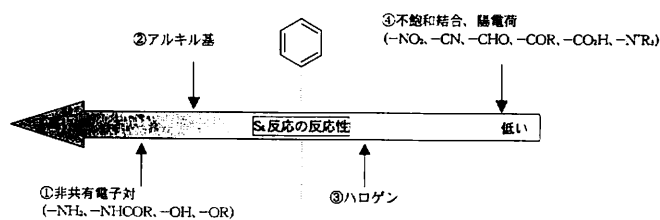
解 説

アニソール、フェノール、トルエンは全てベンゼンのオルト位とパラ位に電子を供与するため、オルト、パラ配向性である。



チェック

置換ベンゼンの配向性、反応性について知っておこう。



21

問 18

アセトアミドにエタノールを作用させると、容易に酢酸エチルを生成する。

- 1 正
- 2 誤

国試問題 オリジナル

出題内容 求核置換反応

解 答 2

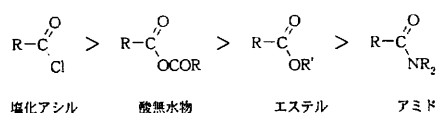
解 説

カルボン酸誘体の反応性に関する問題である。一般に、カルボン酸誘体は、求核試薬と置換反応を起こすが、反応性の低いアミドから、反応性が高いエステルを生成するのは困難である。

チェック

求核試薬との反応性について知っておこう。

脱離基の安定性がよい（陰イオンの塩基性が弱い）ほど、反応が起こりやすい。



22

問 19

メタノール中でのヨウ化メチル（CH₃I）に対する求核置換反応（S_N2）において、求核試薬の反応性の高いものから順に並べてあるのはどれか。

- a CH₃OH b CH₃O⁻ c CH₃COO⁻ d 
- 1 a > c > d > b 2 b > c > d > a 3 b > d > c > a
 - 4 c > a > d > b 5 d > b > a > c

国試問題 87-9

出題内容 求核置換反応

解 答 3

解 説

一般に、求核試薬の求核性は塩基性と相関する。また、同種であれば陰イオン形の試薬の方が、分子形の試薬よりも求核性が高い。

<酸性度の順>

<共役塩基の塩基性の順>



チェック

求核性について知っておこう。

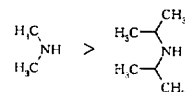
①同周期における原子においては、塩基性に相関する。（塩基性が大きいほど求核性が高い。）

②同族における原子においては、周期表の下の方（半径が大きい）ほど、求核性が高い。

例) SH⁻ > OH⁻

③立体障害が大きいと求核性は低下する。

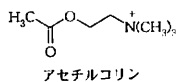
例)



23

問 20

アセチルコリンは酸性水溶液中で容易に加水分解されるが、塩基性水溶液中では安定である。



1 正 2 誤

国試問題 91-15

出題内容 求核置換反応、加溶媒反応

解 答 2

解 説

アセチルコリンは、エステル構造が含まれるため、酸性もしくは塩基性水溶液中でも加水分解される。

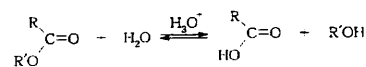
チェック

エステルの加水分解反応について知っておこう。

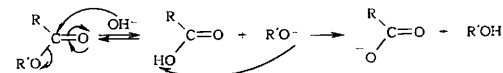
エステルは、酸触媒またはアルカリにより加水分解され、カルボン酸とアルコールが生成する。

酸は触媒として働くが、アルカリによる加水分解は OH^- による求核置換反応である。

☆酸による加水分解



☆アルカリによる加水分解



24

問 21

フマル酸を四酸化オスミウムで酸化すると、*meso*-tartaric acid が生成する。

1 正 2 誤

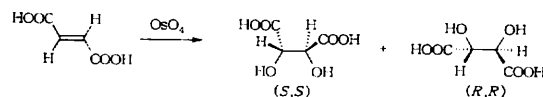
国試問題 オリジナル

出題内容 求電子付加反応

解 答 2

解 説

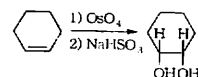
アルケンに四酸化オスミウムを反応させると、シス付加により 1,2-ジオールが生成する。トランス体のアルケンであるフマル酸の場合は、エナンチオマーの等量混合物であるラセミ体の tartaric acid (酒石酸) が生成する。



チェック

アルケンと四酸化オスミウム (OsO_4) の反応について知っておこう。

シス付加により 1,2-diol が生成する。



25

問 22

1,3-ブタジエンへの臭化水素酸の 1,2-付加反応により得られる生成物は、1-ブロモ-2-ブテンである。

1 正 2 誤

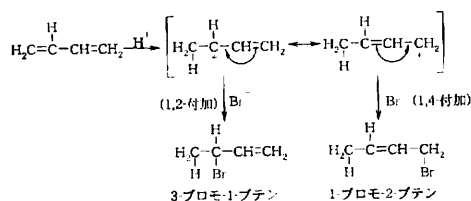
国試問題 91-6

出題内容 求電子付加反応

解 答 2

解 説

1,3-ブタジエンの HBr の付加反応において、 HBr はマルコフニコフ則に従った付加を起こす。よって 1,2-付加生成物は、3-ブロモ-1-ブテンである。

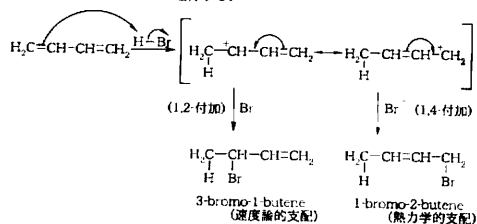


26

チェック

共役ジエンへの付加反応について知っておこう。

共役ジエンへの付加は、中間体であるアリル型カルボカチオンが 2 つの共鳴形をとることから、1,2-付加と 1,4-付加が起り、通常その混合物が生成する。一般に、低温条件では 1,2-付加が、高温条件では 1,4-付加が進行する。



27

問 23

アセトフェノンに酸性条件下、アンモニアを反応させたときの生成物はどれか。

- 1 amine
- 2 imine
- 3 enamine
- 4 oxime
- 5 hydrazone

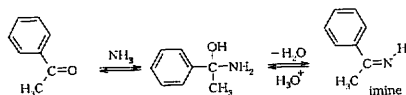
国試問題 オリジナル

出題内容 求核付加反応

解 答 2

解 説

カルボニル炭素は正電荷を帯びており、求核試薬の攻撃を受け付加反応を起こす。酸性条件下における第一級アミン（アンモニア含む）との反応では求核付加の後、脱水が起こり、対応するイミンを与える。



28

問 24

アルデヒドに酸性条件下、メタノールを反応させたときの主生成物はどれか。

- 1 hydrate
- 2 oxime
- 3 hemiacetal
- 4 acetal
- 5 ether

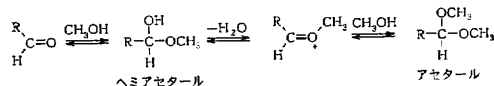
国試問題 オリジナル

出題内容 求核付加反応

解 答 4

解 説

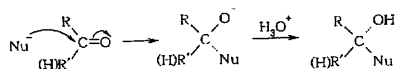
カルボニル炭素は正電荷を帯びており、求核試薬の攻撃を受け付加反応を起こす。塩基性条件下では、1モルのアルコールと反応しヘミアセタールを、酸性条件下では2モルのアルコールと反応し、アセタールを生成する。



チェック

アルデヒド、ケトンの求核付加反応について知っておこう。

電子不足のカルボニル炭素部分が求核試薬の攻撃を受けやすく、一般に、求核試薬と付加反応を起こしやすい。



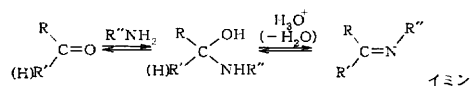
30

チェック

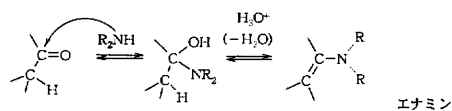
アルデヒド、ケトンとアミンとの求核付加反応について知っておこう。

アミンとの反応では、求核付加反応の後、脱水が起こる。一般に、第一級アミンとの反応ではイミンが、第二級アミンとの反応ではエナミンが生成する。

<第一級アミンとの反応>



<第二級アミンとの反応>



29

問 25

1,2-dibromobutane をヨウ化ナトリウムで処理すると、2-butene が主生成物として得られる。

- 1 正
- 2 誤

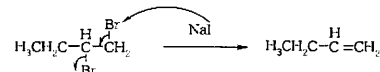
国試問題 89-9

出題内容 脱離反応

解 答 2

解 説

通常、ハロゲン化アルキルに強塩基を反応させると、ハロゲン化水素の脱離が進行する。しかし、1,2-ハロゲン化物にヨウ化ナトリウムを反応させると、脱ハロゲン化が進行する。よって、1,2-dibromobutane をヨウ化ナトリウムで処理した場合、1-butene が主生成物となる。



チェック

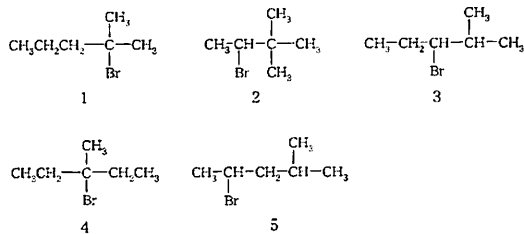
E2 反応について知っておこう。

E2 反応	
反応機構	
反応速度	中間体なしの1段階反応 基質濃度と求核試薬に比例
例	
立体条件	特にアンチペリ平面 (脱離基が同一平面上でアンチ方向である場合に起こりやすい)

31

次の記述はある bromoalkane の構造決定に関するものである。最も適する化学構造式はどれか。

bromoalkane ($C_6H_{13}Br$) は水と速やかに反応して alcohol ($C_6H_{14}O$) を生じるが、ether を生成させる目的で sodium ethoxide と反応させると、唯一の生成物として alkene (C_6H_{12}) が得られた。この alkene のオゾン分解では 2 種のカルボニル化合物、すなわち ketone (C_4H_8O) と aldehyde (C_2H_4O) を生成した。



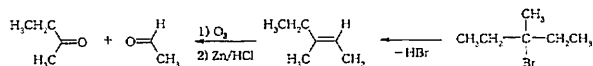
国試問題 83-11

出題内容 脱離反応、オゾン酸化

解 答 4

解 説

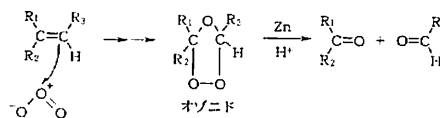
オゾン分解により、ketone (C_4H_8O) と aldehyde (C_2H_4O) を生成したことから、その出発物質は 3-methyl-2-pentene と推定できる。また、bromoalkane ($C_6H_{13}Br$) に sodium ethoxide を反応させると、唯一の脱離生成物 (2-pentene) を与えたことから、その出発物質は 3-bromo-3-methylpentane (4) と推定できる。



チェック

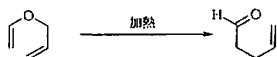
オゾン分解について知っておこう。

アルケンにオゾンを反応させた後、酸性条件下亜鉛を作用させると、ケトンもしくはアルデヒドを生成する。



問 27

下の反応式の反応名は、次のうちのどれか。



- 1 Beckmann 転位
- 2 Baeyer-Villiger 転位
- 3 Curtius 転位
- 4 ベンジジン転位
- 5 Claisen 転位

国試問題 オリジナル

出題内容 Claisen 転位

解 答 5

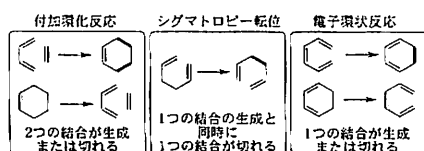
解 説

Claisen 転位である。炭素-炭素の結合切断と炭素-炭素結合生成が同時に起こる分子内の転位反応であり、ベリ環状反応に分類される。

チェック

ベリ環状反応について知っておこう。

π 電子系を含む複数の結合が環状の遷移状態を経て反応中間体を生成せずに同時に形成、切断される反応様式のことである。新たに生成または切断される結合の数により、付加環化反応、シグマトロピー転位および電子環状反応に分類される。



問 28

アルドール (Aldol) 反応は典型的な縮合反応で、塩基触媒が一般的であるが、酸触媒でも進行する。

- 1 正 2 誤

国試問題 85-11

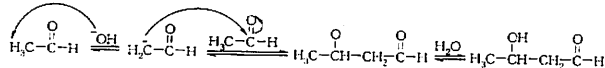
出題内容 縮合反応 (Aldol 反応)

解 答 1

解 説

Aldol 反応とは、 α -水素 ($-CH_2CO-$) をもつアルデヒド (もしくはケトン) が 2 分子縮合し、 β -ヒドロキシアルデヒド (ケトン) を生成する反応である。この反応は、一般に、塩基触媒で速やかに反応が起こるが、酸触媒でも進行する。

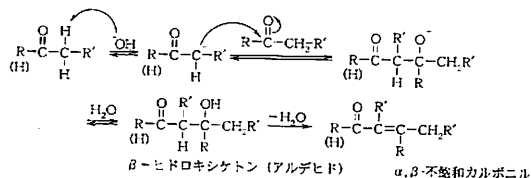
例) アセトアルデヒドの 2 分子縮合



チェック

Aldol 反応について知っておこう。

α -水素をもつアルデヒド、ケトンが塩基存在下で 2 分子が縮合し、 β -ヒドロキシアルデヒド (アルドール) 又は β -ヒドロキシケトン を生成する反応である。反応条件によってはしばしば脱水を伴って、 α, β -不飽和カルボニル化合物を与える。酸触媒でも反応は起こるが、経路が少し異なる。



4-ニトロ安息香酸の共役塩基の塩基性は、4-メトキシ安息香酸の共役塩基の塩基性よりも高い。

1 正 2 誤

国試問題 オリジナル

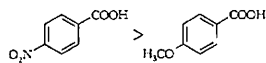
出題内容 酸・塩基反応

解 答 2

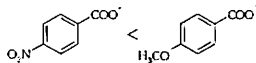
解 説

電子求引基が結合するほど共役塩基の負電荷が安定化されるため、酸性度が高くなる。よって、酸性度は 4-ニトロ安息香酸 > 4-メトキシ安息香酸となる。強酸の共役塩基は安定であるため、塩基性は低くなる。よって、共役塩基の塩基性は、4-ニトロ安息香酸 < 4-メトキシ安息香酸となる。

<酸性度の高さ>



<共役塩基の塩基性の高さ>



チェック

酸性度・塩基性度について知っておこう。

★酸性度 高

⇒共役塩基が安定

⇒共役塩基の塩基性が低い

⇒H⁺を放出しやすい

★塩基性度 高

⇒Nの非共有電子対の電子密度が高い

⇒H⁺を受け取りやすい

⇒共役酸の酸性度が低い

cysteineの還元により cystine が生成し、cystineの酸化により cysteine が生成する。

1 正 2 誤

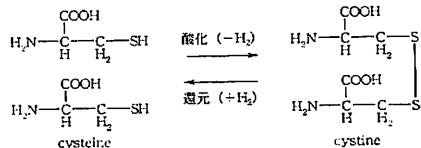
国試問題 オリジナル

出題内容 酸化還元

解 答 2

解 説

cysteineの酸化により cystine が生成し、cystineの還元により cysteine が生成する。



チェック

酸化・還元の見方について知っておこう。

	酸化	還元	(酸化の例)
電子 (酸化数)	電子の減少 (増加)	電子の増加 (減少)	$\text{Fe}^{2+} \xrightarrow{e^-} \text{Fe}^{3+}$
酸素	増加	減少	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{H} \longrightarrow \text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$
水素のみ	減少	増加	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_3$

以下に示した化合物 a ~ d の酸性度を比べると、最も大きいもの (A) と最も小さいもの (B) の組合せのうち、正しい組合せはどれか。

	A	B
a p-methylphenol	a	d
b p-chlorobenzoic acid	b	a
c p-nitrobenzoic acid	b	d
d cyclohexanol	c	a
	c	d

国試問題 81-14

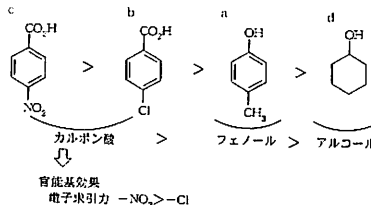
出題内容 酸・塩基反応

解 答 5

解 説

酸性度はその共役塩基の負電荷が分散し安定化するほど強い。一般的な酸の強さは、塩酸 >

カルボン酸 > 炭酸 > フェノール > 水 > アルコールの順である。

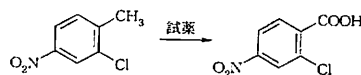


チェック

酸および塩基の定義について知っておこう。

	酸 (acid)	塩基 (base)
Brønsted-Lowry による定義	プロトン (H ⁺) 供与体	プロトン (H ⁺) 受容体
Lewis による定義	電子対受容体	電子対供与体

次の反応に適した反応試薬はどれか。



- 1 Sn/HCl
- 2 H₂/Pd
- 3 HBr
- 4 KMnO₄
- 5 LiAlH₄

国試問題 89-13

出題内容 酸化還元

解 答 4

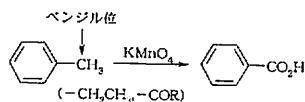
解 説

ベンジル位の酸化反応である。ベンジル位は酸化を受けやすく、過マンガン酸カリウムは容易にカルボキシ基へ変換される。

チェック

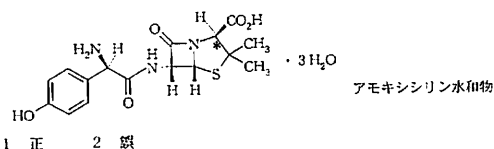
ベンジル位の酸化反応について知っておこう。

ベンジル位は酸化を受けやすく、容易にカルボキシ基へ変換される。



問 33

アモキシシリン水和物のβ-ラクタム環は、アルカリ性条件で側鎖アミド基と比較して加水分解されにくい。



国試問題 91-4

出題内容 加水分解反応

解 答 2

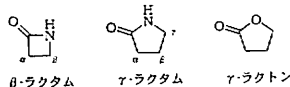
解 説

β-ラクタム環は角度ひずみが存在し不安定であるため、アルカリ性条件で側鎖アミド基と比較して加水分解されやすい。

チェック

ラクタムについて知っておこう。

ラクタムとは、環状アミドのことである。また、環状エステルをラクトンという。



40

問 34

下記の□に入る適切な反応名はどれか。

「ベンゾニトリルから安息香酸への変換は、□反応である。」

- 1 酸化
- 2 還元
- 3 加水分解
- 4 転位
- 5 脱離

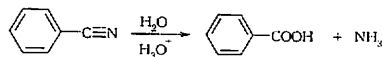
国試問題 オリジナル

出題内容 ニトリルの反応

解 答 3

解 説

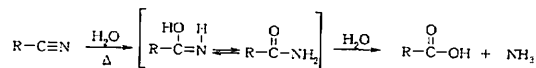
ベンゾニトリルは加水分解されると、安息香酸とアンモニアを生じる。



チェック

ニトリルの加水分解について知っておこう。

酸またはアルカリとの加熱により加水分解され、カルボン酸が生成する。



41

問 35

1,3-ブタジエンとアクロレインとの Diels-Alder 反応の遷移状態において、1,3-ブタジエンは安定な *s-trans* 配座をとる。

- 1 正 2 誤

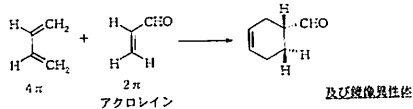
国試問題 85-11

出題内容 Diels-Alder 反応

解 答 2

解 説

Diels-Alder 反応は、共役ジエン (4π電子系) とアルケン (2π電子系) が反応し、不飽和6員環 (シクロヘキセン誘導体) を形成する反応である。環状遷移状態をとるため、共役ジエンは *s-cis* 配座で反応する。

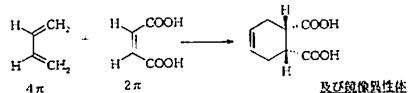


チェック

Diels-Alder 反応について知っておこう。

- ・共役ジエンは遷移状態において、*s-cis* 配座をとる。
- ・アルケンに電子求引基が置換されている場合に起こりやすい。
- ・生成物の立体は保持される。

例)



42

問 36

安息香酸エチルに臭化エチルマグネシウムを反応させたときの主生成物は、次のうちどれか。

- 1 1-phenylpropanone
- 2 ethyl benzoate
- 3 3-propanone
- 4 1-phenyl-1-propanol
- 5 3-phenylpentan-3-ol

国試問題 オリジナル

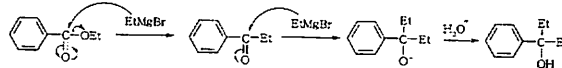
出題内容 求核置換反応、求核付加反応

解 答 5

解 説

エステルに Grignard 試薬を反応させると求核置換反応により 1-phenylpropanone を生成し、

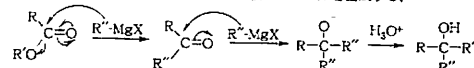
続く求核付加反応により 3-phenyl pentan-3-ol を生成する。



チェック

カルボン酸誘導体と Grignard 試薬との反応について知っておこう。

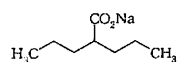
エステルとの求核置換反応によりケトンを生成し、さらにこのケトンにもう 1 分子の Grignard 試薬が求核付加することで第三級アルコールを生成する。



43

問 37

バルプロ酸ナトリウムは以下の確認試験に陽性である。



バルプロ酸ナトリウム

「本品のエタノール (99.5) 溶液 (1→200) 1 mL に過塩素酸ヒドロキシルアミン・エタノール試液 4 mL 及び *N,N'*-ジシクロヘキシルカルボジイミド・エタノール試液 1 mL を加え、よく振り混ぜた後、微温湯中に 20 分間放置する。冷後、過塩素酸鉄 (III)・エタノール 1 mL を加えて振り混ぜるとき、液は紫色を呈する。」

1 正 2 誤

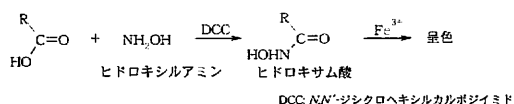
国試問題 オリジナル

出題内容 確認試験

解 答 1

解 説

カルボン酸類の確認である。*N,N'*-ジシクロヘキシルカルボジイミド (DCC) とカルボン酸がカップリングした後、ヒドロキシルアミンと反応して生じたヒドロキサム酸が塩化第二鉄とキレート形成し、呈色する。



44

チェック

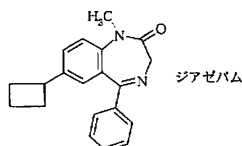
カルボン酸およびエステルの確認試験について知っておこう。

	検出方法	結 果
カルボン酸	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{HO} \end{array} + \text{NH}_2\text{OH} \xrightarrow{\text{DCC}} \begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{HOHN} \end{array}$ ヒドロキシルアミン ヒドロキサム酸 $\xrightarrow{\text{Fe}^{2+}}$ 呈色 DCC: <i>N,N'</i>-ジシクロヘキシルカルボジイミド	ヒドロキサム酸生成 → Fe^{2+} で呈色
エステル	ヒドロキシルアミン + Fe^{2+} (反応機構は同上、ただし DCC は使わない) $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{SO}_4$ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{SO}_4$ エステル交換	ヒドロキサム酸生成 → Fe^{2+} で呈色 酢酸エチル臭 ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$)

45

問 38

日本薬局方医薬品ジアゼパムの確認試験「本品につき、炎色反応を行うとき、青色〜青緑色を呈する。」は、どの構造に由来するか ☐ に当てはまるものを選びなさい。



1 F 2 Cl 3 NO₂ 4 NH₂ 5 OH

国試問題 オリジナル

出題内容 確認試験

解 答 2

解 説

バイルシュタイン反応である。塩素含有有機化合物中の塩素を確認している。

チェック

ハロゲンの確認試験を知っておこう。

官能基	検出方法	結果
Cl, Br, I	バイルシュタイン反応 (銅網を用いた炎色反応)	青〜緑の呈色 (ハロゲン化銅による)
F	クロム酸・硫酸 + 加熱 アザリジン・アルカリ + 硝酸 + 炭酸 (III) 試液	液はガラス管を一端に ぬらさない (HF 発生) 呈色
I	直火で加熱	紫色のガス (I ₂ 発生)

46

問 39

2-ブロモプロピオン酸にアンモニアを加え加熱すると、アラニンが生成する。

1 正 2 誤

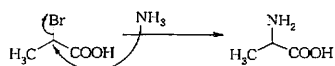
国試問題 オリジナル

出題内容 求核置換反応

解 答 1

解 説

2-ブロモプロピオン酸に、アンモニアを加え加熱すると、求核置換反応が進行し、α-アミノ酸であるアラニンが生成する。



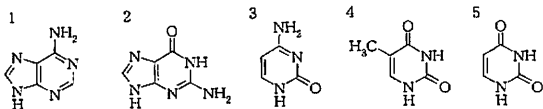
チェック

S_N2 反応について知っておこう。

	S _N 2 反応
反応機構	$\text{Nu}^- + \text{C-X} \rightarrow [\text{Nu} \cdots \text{C} \cdots \text{X}]^\ddagger \rightarrow \text{Nu-C}$ 遷移状態
生成物	中間体なしの 1 段階反応
反応速度	Walden 反転
反応基質	メチル > 第一級 > 第二級 > (第三級) > ネオペンチル

47

次の核酸塩基のうち、生体内においてチミンと水素結合できるものはどれか。



国試問題 オリジナル

出題内容 核酸の構造と性質

解 答 1

解 説

- 1 アデニンの構造である。DNA 及び RNA 中で、チミンと相補的に結合する。
- 2 グアニンの構造である。DNA 及び RNA 中で、シトシンと相補的に結合する。
- 3 シトシンの構造である。DNA 及び RNA 中で、グアニンと相補的に結合する。
- 4 チミンの構造である。DNA 及び RNA 中で、アデニンと相補的に結合する。
- 5 ウラシルの構造である。RNA 中でアデニンと相補的に結合する。

チェック

核酸塩基の相補塩基について知っておこう。

	DNA 中の相補塩基	RNA 中の相補塩基
アデニン (A)	T	U
グアニン (G)	C	C
シトシン (C)	G	G
チミン (T)	A	—
ウラシル (U)	—	A