１章　芳香族化合物と共鳴・共役

【芳香族性について】

1　単結合と二重結合を交互に持つ単環式化合物はすべて芳香族性を示す。

×：ヒュッケル則（４n+2 個のπ電子を持つ）も満たさなければならない。

2　芳香族化合物は４n 個のπ電子を持つ平面で環状の共役ポリエンである。

×：１参照　４n+2 個のπ電子を持つ平面で環状の共役ポリエンである。

3　4n＋2 個のπ電子をもつ平面構造の環状ポリエンは芳香族性を示す。

○

4　シクロオクタテトラエンは非芳香族化合物である。

○：π電子を８個持ち、ヒュッケル則を満たさないため非芳香族化合物である。

5　ピロール窒素の非共有電子対は sp^2 混成軌道を占めている。

○

6　piperidine(hexahydropyridine)窒素の非共有電子対は sp^3 混成軌道を占めるのに対して、pyridine 窒素の非共有電子対は sp^2 混成軌道を占めている。

○

7　イミダゾール環の２つの非共有電子対はいずれも sp^2 混成軌道を占める。

×：イミダゾール環の非共有電子対は sp^2 混成軌道と２ｐ軌道を占めている。

8　イミダゾール環の２つの窒素原子はいずれも sp^2 混成軌道を占める。

○：７の問題との相違点をしっかり理解！

9　フラン環の２つの非共有電子対はいずれも sp^2 混成軌道を占める。

×：フランを構成している酸素原子は非共有電子対を２組有する。そのため、非共有電子対のうち１組は共鳴のため２ｐ軌道に収容され、もう１組は混成軌道上に存在する。

10　イオン性の芳香族化合物は存在しない。

×：問題 11 参照

11　cyclopentadienyl anion の５つの炭素原子はいずれも sp^2 混成軌道をもつ。

○：cyclopentadienyl anion は芳香族化合物であり、平面構造をとる。そのため構成されている原子はすべて sp^2 混成軌道を持つ。

12　シクロペンタジエンは、ヒドリド（hydride）が脱離すると６π電子系となり芳香族化する。

×：シクロペンタジエンはヒドリドが脱離しカチオン性の化合物になると４π電子系となり芳香族性は示さない。しかし、プロトンが脱離しアニオン性の化合物になると６π電子系となり芳香族性を示す。

13　pyrrole、furan 及び thiophene のうち、pyrrole は窒素原子に水素が結合しているために芳香族性を示さない。

×：いずれの化合物も芳香族性を示す。

14　cyclopentadienyl anion は芳香族性を示すが、cycloheptatrienyl cation は芳香族性を示さない。

×：いずれも芳香族性を示す。

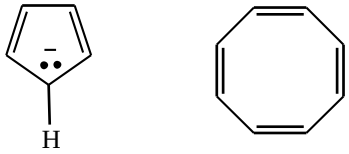
15　ピロールやフランはπ過剰型芳香族化合物である。

○

16　ピリジンはπ欠乏型芳香族化合物である。

○

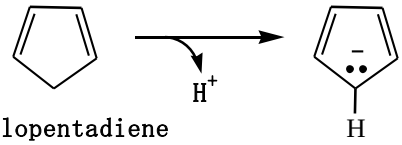
17　次に示す化合物 A,B に関する記述について、正しいものを３つ選べ。



A　　B

1　A は cyclopentadiene からプロトンがとれると生成する。
2　A は cyclopentadiene からヒドリドがとれると生成する。
3　A,B ともに平面構造をとる芳香族化合物である。
4　A,B ともに平面構造をとることができないため、芳香族化合物ではない。
5　A は平面構造をとる芳香族化合物であるが、B は芳香族化合物ではない。
6　A は過マンガン酸カリウム試液を脱色する。
7　B は過マンガン酸カリウム試液を脱色する。

１：○



２：×　（解説１参照）
３：×　（解説５参照）
４：×　（解説５参照）
５：○　芳香族性の条件

１）構成原子がｓｐ^{2}混成軌道をとり、環が平面構造をとっている
２）４ｎ＋２個 のπ電子を持つ（Hückel 則）

Ａはカルバニオン(C^-)を含むすべての炭素が sp^2 混成軌道をとる６π電子系の芳香族化合物である。

Ｂはπ電子が８個（８つの炭素のｐ軌道）となりヒュッケル則を満たさないので芳香族化合物ではない。

６：×　Ａは芳香族化合物であり、π電子の共鳴により安定化されているため反応性が低く、過マンガン酸カリウム試液を加えても変化はない。

７：○　Ｂは芳香族化合物ではないので、過マンガン酸カリウム試液を加えると二重結合への付加反応（ヒドロキシル化）が起こり、試液の色が消える。

【共鳴と共役について】

1　1，3-ブタジエンの C2-C3 結合はエタンの炭素間の結合距離より短い。

○：1，3－ブタジエンは共役しているため、π電子は共鳴している。そのためエタンよりその結合距離は短くなる。

2　アミドの C-N 間の結合は一般にアルキルアミンの C-N 結合より短い。

○：アミドの C－N 間は共鳴しているため、共鳴していないアルキルアミンの C-N 結合よりその距離は短くなる。

3　1，4-シクロヘキサジエンのπ電子系は 1，3-シクロヘキサジエンよりもエネルギー的に安定である。

×：1，4－シクロヘキサジエンは共役関係になりため、π電子が共鳴することができない。そのため、共役関係にあるためπ電子が共鳴している 1，3－シクロヘキサジエンよりもエネルギー的に不安定である。

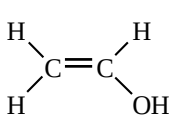
4　ベンゼンの水素化熱はシクロヘキセンの水素化熱の３倍より小さい。

○:ベンゼンは共鳴しているため､その水素化熱は２重結合の水素化よりも小さい｡したがって、ベンゼンの水素化熱は、シクロヘキセンの水素化の３倍以下となる。

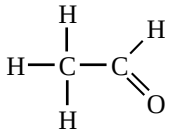
5　1,3-ブタジエンは、共鳴することにより安定化している。従って、1,3-ブタジエンの水素化熱は、1-ブテンの水素化熱の２倍より小さい。

○

6　エノール形構造である［A］とケト形構造である［B］は互いに共鳴構造である。



［A］



［B］

×：これは互変異性の関係。共鳴構造ではない。

２章　官能基の酸性度と塩基性度

【酸性の強さ】

1　ルイスの定義において、プロトンを放出する物質は酸である。
×：プロトン供与体が酸と定義づけされているのはブレンステッドの定義である。ルイスの定義における酸は電子対受容体である。

2　ブレンステッドの定義において、プロトンを受容する物質は酸である。
×：ブレンステッドの定義におけるプロトン受容体は塩基である。

3　プロトンはルイス酸である。
○

4　水酸化物イオンはルイス酸である。
○

5　Phenol は benzoic acid より強い酸である。
×：benzoic acid の方が強い酸である。

6　酸性物質がプロトンを放出することで生成したアニオンのことを共役塩基という。
○

7　酸性が強いほど共役塩基としての塩基性は弱い。
○

8　酸性が弱いほど共役塩基としての安定性は高い。
×：酸性が弱いほど共役塩基としての安定性は低い。

9　脂肪族カルボン酸の酸の強さは置換基の共鳴効果のみの影響を考えればよい。
×：誘起効果も考慮しなければならない

10　モノクロロ酢酸は、酢酸よりも強力な酸である。
○

11　トリクロロ酢酸は、モノクロロ酢酸よりも強力な酸である。
○

12　トリクロロ酢酸は、トリフルオロ酢酸よりも強力な酸である。
×：トリフルオロ酢酸の方が強力な酸である。

13　formic acid と acetic acid では acetic acid の方が強い酸である。
×：formic acid の方が強い酸である。

14　*p*-nitro phenol と phenol では phenol の方が強い酸である。
×：*p*-nitro phenol の方が強い酸である

15　*p*-nitro phenol と *m*-nitro phenol では、*p*-nitro phenol の方が強い酸である。
○

16　*p*-nitro phenol はピクリン酸より強い酸である。
×：ピクリン酸の方が強い酸である。

17　クレゾールの３つの異性体のうち、最も強い酸は *o*-クレゾールである。
○

18　フッ化水素とヨウ化水素では、ヨウ化水素の方が酸性度が大きい。
○

19　アセチレンの方がエチレンよりも酸性度が大きい。
○

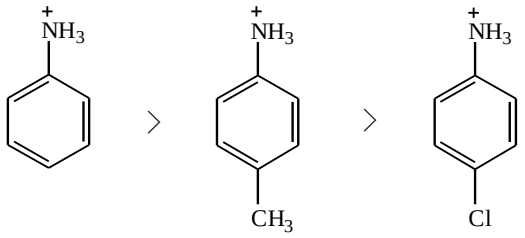
20　プロペンのメチル基水素は 1，4-ペンタジエンの３位の炭素上の水素より酸性度が大きい。

×：1，4-ペンタジエンの３位の炭素上の水素の方が酸性度が大きい

21　ベンズアミドのほうがフタルイミドよりも強酸である。

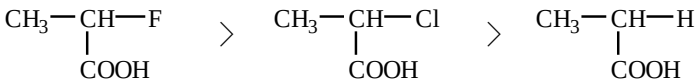
×：フタルイミドのほうが強酸である。

22　アニリン及びその誘導体の共役酸の酸性度は正しい順序で配列されている。



×

23　以下のプロピオン酸とその誘導体の酸性度は正しい順序である。



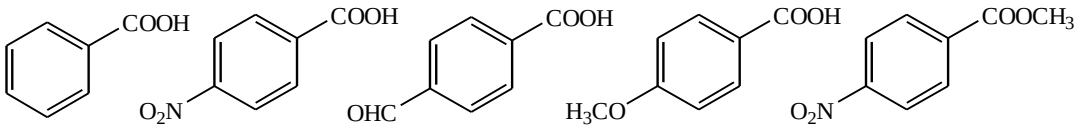
○

24　ハロゲン化水素の酸性度は以下の順序で正しい。

HF　>　HCl　>　HBr

×

25　次の安息香酸及びその誘導体について、酸性の強さの順番の正しい組合せはどれか。



a　　b　　c　　d　　e

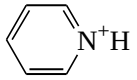
1　a ＞ b ＞ c ＞ e ＞ d
2　b ＞ c ＞ a ＞ d ＞ e
3　c ＞ b ＞ a ＞ d ＞ e
4　e ＞ d ＞ b ＞ c ＞ a
5　c ＞ d ＞ b ＞ e ＞ a
6　b ＞ e ＞ c ＞ a ＞ d

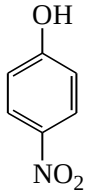
解答：②

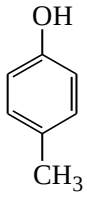
26　次の化合物の溶液中での酸性の強さを比較したもののうち、正しいものを２つ選べ。

1　CH_3CO_2H ＞ $(CH_3)_3CCO_2H$

2　$CH_2(CO_2C_2H_5)_2$ ＞ $CH_2(COCH_3)_2$

3　$CH_3NH_3^+$ ＞ 

4　 

＞


解答：①、④

【塩基性の強さ】

27　メチルアミンはアニリンよりも強い塩基である。

○

28　芳香族アミンに電子供与基が置換すると、塩基性は強くなる。

○

29　*p*-nitoro aniline は aniline よりも強い塩基である。

×：aniline の方が強い

30　*p*-nitoro aniline は *m*-nitoro aniline より強い塩基である。

×：*m*-nitoro aniline の方が強い

31　アセトニトリルに塩基性はない。

○

32　ピロールに塩基性はない。

○

33　ピリジンに塩基性はない。

×：弱塩基性である

34　piperidine と pyridine では pyridine の方が塩基性が強い。

×：piperidine は脂肪族塩基であるため、強い

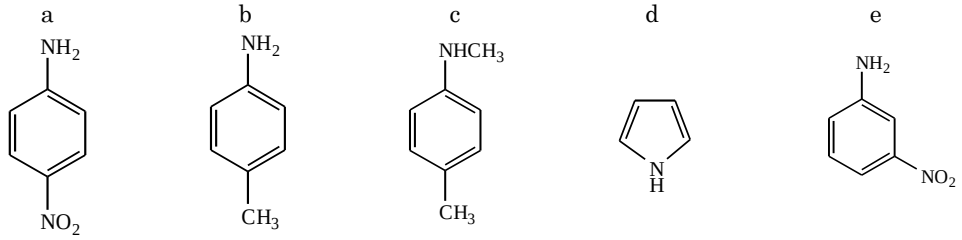
35　鎖状アミドは N 上の非共有電子対がカルボニル基と共鳴するためアミンより強塩基である。

×：アミドは中性

36　imidazole は２つの窒素をもち、それらの非共有電子対は p 軌道と sp^2 混成軌道に存在するが、H^+を受け取って塩基性を示すのは p 軌道の非共有電子対である。

×：塩基性を示すのは sp^2 混成軌道上の非共有電子対が H^+ を受け取り塩基性を示す。

37　次の化合物を塩基性の強い順に正しく並べたのはどれか。



1　a＞d＞c＞b＞e　　**2**　a＞e＞d＞b＞c　　**3**　c＞b＞d＞e＞a
4　c＞b＞e＞a＞d　　**5**　e＞a＞b＞c＞d　　**6**　e＞c＞d＞b＞a

解答：④

38　**第Ⅰ欄**に示した化合物 **a**～**d** の共役塩基の塩基性度を比べるとき、最も小さいもの（**A**）と大きいもの（**B**）の組合せ、及び、**第Ⅱ欄**に示した化合物 **e**～**h** のうち、炭酸水素ナトリウムと容易に塩を形成するもの（**C**）の組合せのうち、正しい組合せはどれか。

【第Ⅰ欄】

a　2-nitrobenzoic acid
b　3-nitrobenzoic acid
c　4-chlorophenol
d　4-methoxybenzoic acid

【第Ⅱ欄】

e　ピクリン酸
f　フェノール
g　塩酸
h　シクロヘキサノール

	A	B	C
1	**a**	**c**	**e** と **g**
2	**b**	**c**	**e** と **f**
3	**d**	**c**	**e** と **g**
4	**a**	**d**	**f** と **h**
5	**b**	**d**	**f** と **h**
6	**c**	**d**	**g** と **h**

解答：①

３章　主な医薬品骨格とその性質

1　イミダゾールとピリミジンはいずれも２つの窒素原子を含む複素環である。

○

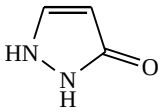
2　チアミン塩酸塩には２種類の複素環が含まれている。

○：ピリミジンとチアゾールが含まれている

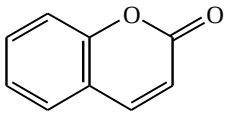
3　次の構造は、医薬品に含まれる基本骨格である。その構造と名称の正しい組合せはどれか。

a

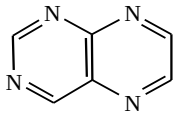
b



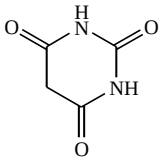
c



d



e

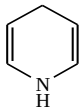


	a	b	c	d	e
1	チアゾール	ピラゾロン	クマリン	プテリジン	バルビツール酸
2	オキサゾール	ピラン	クマリン	プテリジン	バルビツール酸
3	チアゾール	ピラン	クロマン	プリン	ヒダントイン
4	オキサゾール	ピラゾロン	クマリン	プリン	ヒダントイン
5	チアゾール	ピラゾロン	クロマン	キサンチン	バルビツール酸
6	オキサゾール	ピラン	クマリン	キサンチン	ヒダントイン

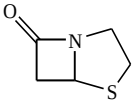
解答：①

4　次の構造式は、医薬品に含まれる基本骨格である。その構造式と名称の正しい組合せはどれか。

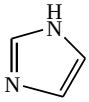
a



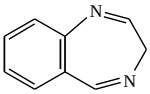
b



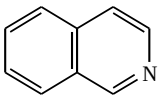
c



d



e

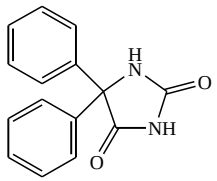


	a	b	c	d	e
1	ジヒドロピリジン	ペナム	イミダゾール	ベンゾジアゼピン	イソキノリン
2	ピロール	ペナム	ピリミジン	ベンゾジアゼピン	イソキノリン
3	ジヒドロピリジン	セフェム	イミダゾール	ジアゼピン	イソキノリン
4	ピロール	セフェム	ピリミジン	ジアゼピン	キノリン
5	ジヒドロピリジン	セフェム	イミダゾール	ベンゾジアゼピン	キノリン

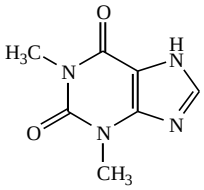
解答：①

5　次に示す日本薬局方医薬品 **a**～**d** に含まれる基本骨格の名称の正しい組合せはどれか。

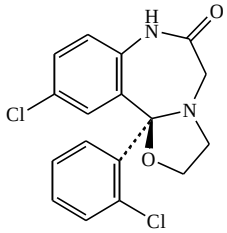
a



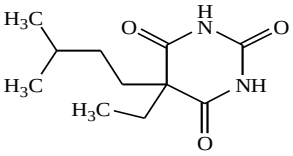
b



c



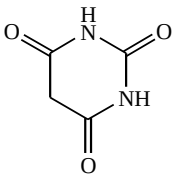
d



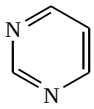
	a	b	c	d
1	ベンゾジアゼピン	ヒダントイン	キサンチン	バルビツール酸
2	ベンゾジアゼピン	バルビツール酸	ヒダントイン	キサンチン
3	バルビツール酸	ベンゾジアゼピン	ヒダントイン	キサンチン
4	バルビツール酸	キサンチン	ベンゾジアゼピン	ヒダントイン
5	ヒダントイン	バルビツール酸	キサンチン	ベンゾジアゼピン
6	ヒダントイン	キサンチン	ベンゾジアゼピン	バルビツール酸

解答：⑥

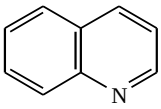
6　次の構造は、医薬品に含まれる基本骨格である。その構造と名称の正しい組合せはどれか。



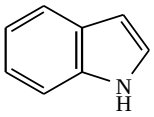
a



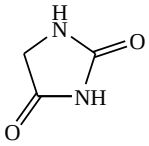
b



c



d



e

	a	b	c	d	e
1	ヒダントイン	インドール	キノリン	ピリミジン	バルビツール酸
2	バルビツール酸	ピリミジン	キノリン	インドール	ヒダントイン
3	ヒダントイン	ピリミジン	インドール	キノリン	バルビツール酸
4	バルビツール酸	ヒダントイン	インドール	キノリン	ピリミジン
5	バルビツール酸	キノリン	ピリミジン	インドール	ヒダントイン

解答：②

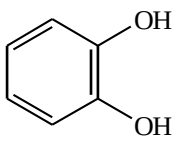
7　次の日本薬局方医薬品とその医薬品に共通して含まれる基本骨格について、正しいものを２つ選べ。

	医薬品		基本骨格
1	レセルピン、エルゴメトリンマレイン酸塩	----------	インドール
2	チアミン塩化物塩酸塩、フルオロウラシル	----------	チアゾール
3	キニーネ塩酸塩水和物、キニジン硫酸塩水和物	――――	イソキノリン
4	メトトレキサート、リボフラビン	――――――	プテリジン

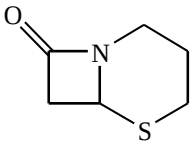
解答：①、④

8　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。

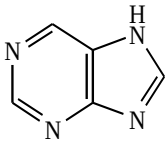
a



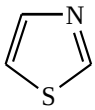
b



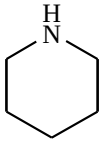
c



d



e



	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	ピペリジン
5	カテコール	セファム	プリン	チアゾール	ピペリジン

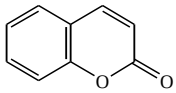
解答：⑤

9　次の構造は、医薬品に含まれる基本骨格である。その構造と名称の正しい組合せはどれか。

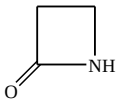
a

b

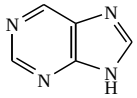
c



d



e

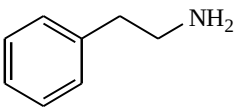


	a	b	c	d	e
1	ピペラジン	ピリジン	クマリン	アジリジン	プリン
2	ピリミジン	ピリジン	クロマン	β−ラクタム	プリン
3	ピリジン	ピラジン	クロマン	β−ラクタム	ピリミジン
4	ピペラジン	ピラジン	クマリン	アジリジン	ピリミジン
5	ピリミジン	ピリジン	クマリン	β−ラクタム	プリン

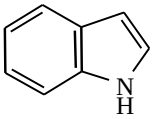
解答：⑤

10　次の構造式は、医薬品に含まれる基本骨格である。その構造式と名称の正しい組合せはどれか。

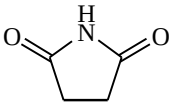
a



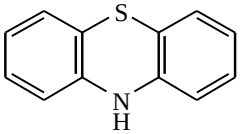
b



c



d

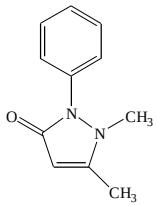
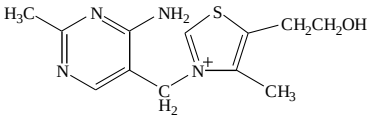
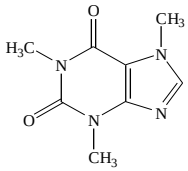
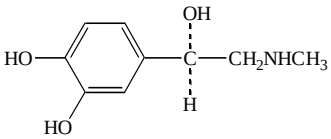
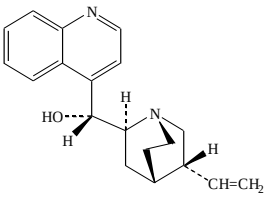


e

	a	b	c	d	e
1	フェネチルアミン	インドール	スクシンイミド	フェノチアジン	フラン
2	ベルジルアミン	ピロール	ヒダントイン	フェノチアジン	フラン
3	フェネチルアミン	インドール	ヒダントイン	フェノチアジン	ピラン
4	フェネチルアミン	ピロール	スクシンイミド	アクリジン	ピラン
5	ベルジルアミン	インドール	ヒダントイン	アクリジン	フラン

解答：①

11　次の化学構造の医薬品名及び基本骨格の組合せのうち、正しいものはどれか。

	構造	医薬品名	基本骨格
1		フェナセチン	pyrazole
2		チアミン	pyridine 及び thiazole
3		コデイン	purine
4		アドレナリン	catechol
5		パパベリン	isoquinoline

解答：④