

■□■入試問題を聴いて覚える化学 有機化学編 問題■□■

■問題⑧

アンモニアの水素原子を芳香族炭化水素基で置き換えた化合物を芳香族アミンといい、芳香族アミンは「 A 」を示す。芳香族炭化水素基がフェニル基 C_6H_5- である芳香族アミンはアニリンである。

アニリンは、特有の臭気を持つ無色の油状物質であり、水に溶けにくい、酸の水溶液には塩をつくってよく溶ける。特に、塩酸との塩は「 ア 」とよばれている。アニリンは、工業的には、ニッケルを触媒として、「 イ 」を水素により還元する事でつくられている。実験室では、「 イ 」をスズ(または鉄)と塩酸で還元する事により「 ア 」とした後に、水酸化ナトリウム水溶液を加えることでアニリンを遊離させている。

アニリンを硫酸酸性の二クロム酸カリウム水溶液と反応させると、「 ウ 」とよばれる物質が生成し、この物質は染料に用いられている。また、アニリンを無水酢酸と反応させるとアミド結合を持つ「 エ 」が生成する。

アニリンの希塩酸溶液を冷やしながら「 オ 」と反応させると、塩化ベンゼンジアゾニウムが生成する。塩化ベンゼンジアゾニウムは低温の水溶液中では安定に存在するが、温度が上がると塩化ベンゼンジアゾニウムは水溶液中で分解してフェノールを生じる。

また、塩化ベンゼンジアゾニウムの水溶液にナトリウムフェノキシドの水溶液を加えると、赤橙色の *p*-ヒドロキシアゾベンゼン(*p*-フェニルアゾフェノール)が生成する。この反応を「 カ 」という。

分子中にアゾ基 $-\text{N}=\text{N}-$ をもつ化合物はアゾ化合物といい、黄色～赤色を示すものが多く、アゾ染料やアゾ色素として広く用いられる。メチルオレンジもアゾ化合物であり、「 B 」側では水素イオンと結びついて色が変わるので、pH 指示薬として用いられる。

■問題 1

空欄「 ア 」～「 カ 」に当てはまる最も適切な語句を記せ。

■問題2

空欄「 A 」, 「 B 」に当てはまる最も適切な用語を次の①～③からそれぞれ1つ選び、その番号を記せ。なお、同じ番号をくり返し選んでもよい。

- ① 酸性, ② 中性, ③ 塩基性

群馬大学(2021 年)

■問題⑨

結晶中のグルコース分子は六員環の環状構造をもつが、水溶液中のグルコース分子は、1種類の鎖状構造と、 α -グルコースと β -グルコースの2種類の環状構造が平衡状態で存在する。グルコースが鎖状構造をとった際に、ホルミル基(アルデヒド基)を構成する炭素原子を1位とし、順に6位まで番号を付け、炭素原子を区別する。環状構造では(あ)位の炭素原子につく酸素原子が、1位の炭素原子と結合し六員環を形成する。

デンプンは多数の α -グルコースが結合した構造をもつ。グルコースの間の結合を(い)結合という。デンプンのうち温水に溶けやすい成分は(う)とよばれ、直鎖状構造をもち、(え)位と(お)位の炭素原子につく酸素原子で(い)結合が形成されている。温水にも溶けにくい成分は(か)とよばれ、直鎖状構造に加えて、枝分かれ構造をもつ。枝分かれの部位のグルコースでは(え)位と(お)位と(き)位の炭素原子につく酸素原子で(い)結合が形成されている。

α -グルコースと違い β -グルコースは、6位の炭素原子を六員環の上側に位置するように環状構造を考えると、(え)位の炭素原子につくヒドロキシ基が環の(く)を向いている。 β -グルコースからなる多糖は(け)とよばれ、水に溶けないが、テトラアンミン銅(Ⅱ)イオンを含む(こ)に溶け、この溶液を希硫酸中へ細孔から押し出すと再び(け)に戻る。この繊維を(さ)または(し)という。

■問題

空欄(あ)～(し)に入る適切な語句または数字を答えよ。

和歌山県立医科大学(2021 年)

■問題⑱

病気の治療に用いられる医薬品は、体内でさまざまな変化を引き起こす。これを「 1 」作用という。

1-ブタノールの「 ア 」であるジエチルエーテルは、「 2 」作用がある。ジエチルエーテルは、二分子のエタノールの「 3 」により合成される。

炭酸水素ナトリウムは、胃酸過多に対する「 4 」作用があり、胃炎や胃潰瘍等の治療に使用される。また、水酸化マグネシウムにも同様の作用がある。

アスコルビン酸は、分子内にエンジオール構造をもち、「 5 」作用を示すため、例えば、お茶などの清涼飲料水に「 6 」防止剤として加えられている。アスコルビン酸は、ヒトの生存・生育に必要な栄養素であり、「 イ 」とよばれている。

ニトログリセリンは、狭心症発作の対症療法薬として用いられる。これは、ニトログリセリンが体内で吸収、分解されて「 ウ 」を放出し、「 ウ 」が血管を拡張させる作用による。また、解熱鎮痛作用をもつアセチルサリチル酸や、消炎鎮痛作用をもつサリチル酸メチルなども発熱時や頭痛、歯痛時に使用する対症療法薬である。

第二次世界大戦中に破傷風から多くの人命を救ったペニシリンは、1928 年、繁殖したアオカビから発見された。ペニシリンは、 β -ラクタム構造を有しており、細菌の「 エ 」を合成する酵素と反応し、「 エ 」の形成を妨げることにより、「 1 」作用を示す。

2015 年にノーベル生理学・医学賞を受賞した、日本の天然物化学者である「 7 」は、エバーメクチンを発見し、その後の研究により、イベルメクチンが抗寄生虫薬として開発された。イベルメクチンは、オンコセルカ症やフィラリア症に優れた効果を示し、感染症の撲滅に貢献している。

■問題 1

「 1 」～「 7 」に入る最も適切な語句を、次の(あ)～(せ)からそれぞれ選び、記号で記入しなさい。

- | | | |
|--------|-----------|----------|
| (あ) 薬理 | (い) 副 | (う) 水和 |
| (え) 縮合 | (お) 酸化 | (か) 還元 |
| (き) 中和 | (く) 制酸 | (け) 麻酔 |
| (こ) 殺虫 | (さ) 山中 伸弥 | (し) 大村 智 |

(す) 鈴木 章 (せ) 大隅 良典

■問題 2

「 ア 」～「 エ 」に入る適切な語句または物質名を記入しなさい。

金沢大学(2018 年)

■□■入試問題を聴いて覚える化学 有機化学編 解答■□■

■問題⑧

■問題 1

ア：アニリン塩酸塩, イ：ニトロベンゼン, ウ：アニリンブラック
エ：アセトアニリド, オ：亜硝酸ナトリウム, カ：ジアゾカップリング

■問題 2

A：③, B：①

■問題⑨

あ：5, い：グリコシド, う：アミロース
え：1, お：4, か：アミロペクチン
き：6, く：1, け：セルロース
こ：シュバイツァー試薬, さ, し：キュブラ, 銅アンモニアレーヨン（順不同）

■問題⑩

■問題 1

1：(あ), 2：(け), 3：(え)
4：(く), 5：(か), 6：(お)
7：(し)

■問題 2

ア：構造異性体, イ：ビタミン C, ウ：一酸化窒素, エ：細胞壁

■問題⑧

アンモニアの水素原子を芳香族炭化水素基で置き換えた化合物を芳香族アミンといい、芳香族アミンは塩基性を示す。

芳香族炭化水素基がフェニル基である芳香族アミンはアニリンである。アニリンは、特有の臭気を持つ無色の油状物質であり、水に溶けにくい、酸の水溶液には塩をつくってよく溶ける。特に、塩酸との塩はアニリン塩酸塩とよばれている。

アニリンは、工業的には、ニッケルを触媒として、ニトロベンゼンを水素により還元する事で行われている。実験室では、ニトロベンゼンをスズ(または鉄)と塩酸で還元する事によりアニリン塩酸塩とした後に、水酸化ナトリウム水溶液を加えることでアニリンを遊離させている。

アニリン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、アニリンブラックとよばれる物質が生成し、この物質は染料に用いられている。また、アニリンを無水酢酸と反応させるとアミド結合を持つアセトアニリドが生成する。

アニリンの希塩酸溶液を冷やしながら亜硝酸ナトリウムと反応させると、塩化ベンゼンジアゾニウムが生成する。塩化ベンゼンジアゾニウムは低温の水溶液中では安定に存在するが、温度が上がると塩化ベンゼンジアゾニウムは水溶液中で分解してフェノールを生じる。また、塩化ベンゼンジアゾニウムの水溶液にナトリウムフェノキシドの水溶液を加えると、赤橙色の *p*-ヒドロシアゾベンゼン(*p*-フェニルアゾフェノール)が生成する。この反応をジアゾカップリングという。

分子中にアゾ基をもつ化合物はアゾ化合物といい、黄色～赤色を示すものが多く、アゾ染料やアゾ色素として広く用いられる。メチルオレンジもアゾ化合物であり、酸性側では水素イオンと結びついて色が変わるので、pH 指示薬として用いられる。

■問題⑨

結晶中のグルコース分子は六員環の環状構造をもつが、水溶液中のグルコース分子は、1種類の鎖状構造と、 α -グルコースと β -グルコースの2種類の環状構造が平衡状態で存在する。グルコースが鎖状構造をとった際に、ホルミル基(アルデヒド基)を構成する炭素原子を1位とし、順に6位まで番号を付け、炭素原子を区別する。環状構造では5位の炭素原子につく酸素原子が、1位の炭素原子と結合し六員環を形成する。

デンプンは多数の α -グルコースが結合した構造をもつ。グルコースの間の結合をグリコシド結合という。デンプンのうち温水に溶けやすい成分はアミロースとよばれ、直鎖状構造をもち、1位と4位の炭素原子につく酸素原子でグリコシド結合が形成されている。温水にも溶けにくい成分はアミロペクチンとよばれ、直鎖状構造に加えて、枝分かれ構造をもつ。枝分かれの部位のグルコースでは1位と4位と6位の炭素原子につく酸素原子でグリコシド結合が形成されている。

α -グルコースと違い β -グルコースは、6位の炭素原子を六員環の上側に位置するように環状構造を考えると、1位の炭素原子につくヒドロキシ基が環の上を向いている。 β -グルコースからなる多糖はセルロースとよばれ、水に溶けないが、テトラアンミン銅(Ⅱ)イオンを含むシュバイツァー試薬に溶け、この溶液を希硫酸中へ細孔から押し出すと再びセルロースに戻る。この繊維をキュプラまたは銅アンモニアレーヨンという。

■問題⑱

病気の治療に用いられる医薬品は、体内でさまざまな変化を引き起こす。これを薬理作用という。

1-ブタノールの構造異性体であるジエチルエーテルは、麻酔作用がある。ジエチルエーテルは、二分子のエタノールの縮合により合成される。

炭酸水素ナトリウムは、胃酸過多に対する制酸作用があり、胃炎や胃潰瘍等の治療に使用される。また、水酸化マグネシウムにも同様の作用がある。

アスコルビン酸は、分子内にエンジオール構造をもち、還元作用を示すため、例えば、お茶などの清涼飲料水に酸化防止剤として加えられている。アスコルビン酸は、ヒトの生存・生育に必要な栄養素であり、ビタミンCとよばれている。

ニトログリセリンは、狭心症発作の対症療法薬として用いられる。これは、ニトログリセリンが体内で吸収、分解されて一酸化窒素を放出し、一酸化窒素が血管を拡張させる作用による。また、解熱鎮痛作用をもつアセチルサリチル酸や、消炎鎮痛作用をもつサリチル酸メチルなども発熱時や頭痛、歯痛時に使用する対症療法薬である。

第二次世界大戦中に破傷風から多くの人命を救ったペニシリンは、1928年、繁殖したアオカビから発見された。ペニシリンは、 β -ラクタム構造を有しており、細菌の細胞壁を合成する酵素と反応し、細胞壁の形成を妨げることにより、薬理作用を示す。

2015年にノーベル生理学・医学賞を受賞した、日本の天然物化学者である大村智は、エバーメクチンを発見し、その後の研究により、イベルメクチンが抗寄生虫薬として開発された。イベルメクチンは、オンコセルカ症やフィラリア症に優れた効果を示し、感染症の撲滅に貢献している。