

# 2016年度九州大学前期化学

## 〔1〕 水分子の構造と性質

出題範囲	原子・元素・結合，物質の状態変化
難易度	★★☆☆☆
所要時間	10分
傾向と対策	九州大学の化学第1問は，物質の状態や性質など化学基礎の内容を含む出題が多い。2016年度の第1問は，水分子の結合と水の状態図についての知識を問う問題であった。語群選択や電子式の問題は基本的内容なので落とさないようにしたい。水素化合物を沸点の順に並べる問2や，水の性質について理由を選択する問3，5は，順を追って化学的に考えれば十分に対応できるレベルである。問6では，状態図に関するやや細かい知識が問われているため，完答は難しいかもしれない。九州大学の化学は試験時間に対する問題量が多いので，簡単な問題はしっかり正解して，スピードを意識しながら解くことを心がけよう。

### 解答

問1           ア：共有   イ：極性   ウ：静電気   エ：配位   オ：正四面体  
              カ：沸点   キ：融点   ク：減少   ケ：増加   X：4   Y：2   Z：2

問2            $H_2Te > H_2Se > H_2S$

問3           (3)

問4            $\left[ \begin{array}{c} H:\ddot{O}:H \\ | \\ H \end{array} \right]^+$

問5           (5)

問6           D点：三重点   D-A線：融解曲線   D-B線：蒸気圧曲線   D-C線：昇華圧曲線

### 解説

#### 問1 難易度 ★★☆☆☆

水分子の構造，性質に関する基本的な穴埋め問題である。このレベルであれば，語群がなくても埋められるようにしたい。

ア：水分子内の結合なので，**共有結合**である。共有結合とは，2個の原子がそれぞれ不対電子を1個ずつ出し合って電子対をつくり，この電子対が2個の原子に共有されることによってできる結合のことである。

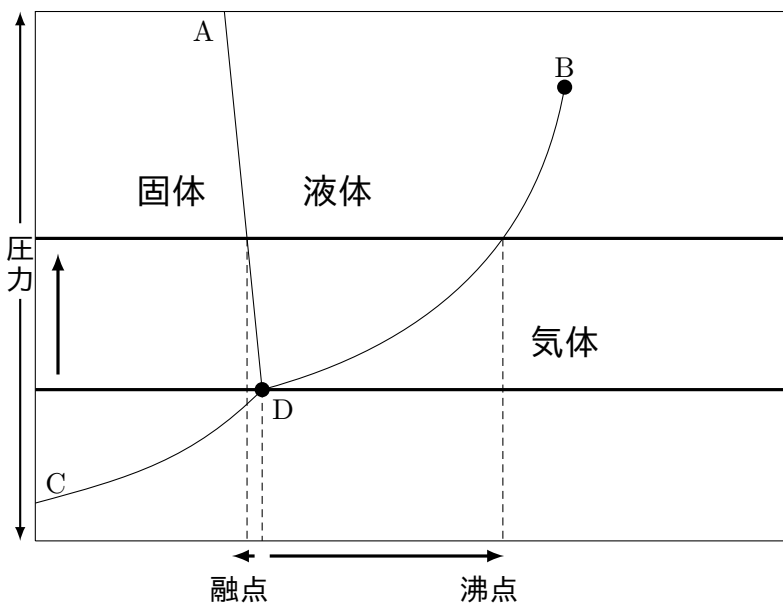
イ，ウ：異種の原子からなる共有結合では，共有電子対は電気陰性度の大きい電子のほうへ引きつけられ，結合

に電荷の偏りが生じる。このような状態を**極性**があるという。H原子とO原子は電気陰性度の差が大きいため極性が大きく、水分子全体としても大きな極性をもつ。H<sub>2</sub>O分子の $\delta+$ を帯びたH原子と隣のH<sub>2</sub>O分子の $\delta-$ を帯びたO原子が、**静電気力**で引き合う。この結合のことを水素結合という。

エ：一方の原子から非共有電子対が、他方の原子からはそれを受け入れる空軌道が提供されて生じる共有結合を**配位結合**という。

オ、X、Y、Z：氷の結晶では、1個の水分子は4個の水分子と水素結合によって正四面体構造をとっている。このとき、1つの水分子の酸素原子は、**4**個の水素原子と結合しているが、そのうち**2**個は共有結合で、残りの**2**個は水素結合によるものである。酸素原子は結晶構造において、**正四面体**の各頂点と中心に位置している。

カ、キ：状態図とは、ある温度・圧力で物質がどのような状態で存在するかを表した図である。D-A線は固体と液体の状態変化が平衡となる温度、つまり融点と圧力の関係を表している。D-B線は液体と気体の状態変化が平衡となる温度、つまり沸点と圧力の関係を表している。図1において、D点よりも高い圧力について水平に見ると、D-A線との交点、つまりその圧力での**融点**はD点よりも低くなっており、D-B線との交点、つまり**沸点**はD点よりも高くなっている（下図参照）。



ク、ケ：水と氷の密度を比べれば正解は導ける。水の密度は約  $1.0 \text{ g/cm}^3$ 、氷の密度は約  $0.92 \text{ g/cm}^3$  なので、氷が水になるとき密度は**増加**する。氷の密度の数値は覚えていなくても、氷は水に浮くことから、密度の大小関係はわかるはずである。

また、密度は単位体積あたりの質量なので、同質量の水と氷では氷の方が大きい体積をもつ。よって、氷が水になるとき体積は減少する。圧力が大きくなると体積が**減少**するように変化して安定な状態をとろうとするというのは、直観的にも理解しやすいだろう。

水のようにD-A線（融解曲線）の傾きが負、つまり固体よりも液体の密度が大きい物質は少ない。水以外のほとんどの物質は融解曲線の傾きは正となっている（圧力が大きくなると融点は高くなる）。氷よりも水の密度が

大きいのは、氷の結晶の正四面体構造が比較的すき間の大きい構造であり、融解により一部の水素結合が切断され、正四面体構造のすき間に水分子が入り込むことによって、より密な構造をとることができるようになるからである。

## 問2 難易度 ★☆☆☆☆

問1で述べたように、O原子は電気陰性度が大きいため、水は分子間で水素結合をつくる。そのため、16族元素の水素化合物の中で $\text{H}_2\text{O}$ の沸点・融点は著しく高くなっている。しかし、第3周期以降の水素化合物については水素結合をつくらないため、沸点は分子量が大きくなるにつれて高くなる。

よって、沸点の高いほうから  $\text{H}_2\text{Te}$ (分子量 130) >  $\text{H}_2\text{Se}$ (同 81) >  $\text{H}_2\text{S}$ (同 34) となる。

## 問3 難易度 ★★★☆☆

OよりもFの電気陰性度のほうが大きいため、Hと形成する水素結合1つあたりの結合エネルギーは、HF間のほうが大きい。しかし、HFが二原子分子であるため、直線的に2個のHF分子としか水素結合をつくらないのに対し、 $\text{H}_2\text{O}$ は氷の結晶のように1分子あたり4個の $\text{H}_2\text{O}$ 分子と水素結合をつくることのできる。よって、(3)が最も適切である。

Fのほうが電気陰性度は大きいため、(1)の記述は誤り。(2)の記述は正しいが、一般に分子量が大きい分子のほうが沸点は高いため、水の沸点のほうが高い理由の説明としては不適である。Fの電気陰性度のほうが大きいため、水素結合1つあたりの結合エネルギーはHF間のほうが大きい。よって、(4)の記述は誤りである。(5)の記述内容は正しいが、分子内の結合エネルギーの大小は沸点には大きく影響しないので、理由の説明として不適である。

## 問4 難易度 ★☆☆☆☆

電子式はセンター試験でも頻出なので、書き方について教科書で確認しておいてほしい。オキソニウムイオンは水分子( $\text{H}:\ddot{\text{O}}:\text{H}$ )と水素イオン( $\text{H}^+$ )が配位結合してできることを考えればわかりやすい。

## 問5 難易度 ★★★☆☆

非共有電子対は1つの原子からしか束縛されないのに対し、共有電子対は2つの原子から束縛を受けるので電子の広がり具合は小さい。よって電子対間の相互作用の大きさは大きいほうから順に、非共有電子対同士 > 非共有電子対と共有電子対 > 共有電子対同士となる。水分子は2つの共有電子対と非共有電子対をもつが、オキソニウムイオンは1つの非共有電子対が共有電子対に変化するので電子対間の反発が小さくなり、結合角は大きくなる。

## 問6 難易度 ★☆☆☆☆

D点は、固体、液体、気体の三相が平衡状態を保って存在しうる唯一の点で、**三重点**という。

問1の解説でも触れたように、D－A線は固体と液体が共存して平衡状態となる温度、つまり融点の圧力変化を表しており、**融解曲線**という。

D－B線は液体と気体が共存して平衡状態となる温度、つまり沸点の圧力変化を表している。また、この曲線  
は液体の蒸気圧の温度変化を表すと考えることもでき、このことから**蒸気圧曲線**とよばれる。

D－C線においては固体と気体が共存して、平衡状態にある。このとき、固体と接した気体が示す圧力を昇華  
圧といい、D－C線は昇華圧の温度変化を表した**昇華圧曲線**である。

問われてはいないが、状態図の要素としてB点が臨界点であることも覚えておきたい。臨界点は、液体と気体  
が共存して存在できる限界の温度と圧力を示している。臨界点よりも高温高圧下では、状態変化がみられず液体  
と気体の区別ができない状態になる。このような状態を超臨界状態、超臨界状態の流体を超臨界流体という。

(安河内巧, 辻本一樹)

## 2016 年度 九州大学 前期 化学

### [2] 反応速度

出題範囲	反応速度
難易度	★★☆☆☆
所要時間	10分
傾向と対策	九州大学の化学の第2問は例年、理論分野あるいは無機分野から出題される。2016年度の第2問は反応速度についての問題であった。反応速度式を扱うというよりは、濃度の変化がどのようなかを一つひとつ丁寧にみていくことに焦点がおかれた問題であった。各文字が何を意味しているのかを理解するのに少し手間取るかもしれないが、丁寧に変化を考えられれば、計算自体は濃度を表す文字の四則演算のみであり、容易に正解にたどり着ける問題であった。大問が5つもあり、時間的な余裕はないため、このような簡単な問題は素早く解いてしまいたい。

#### 解答

問1	$\frac{[P]_{t_1}}{t_1}$
問2	$([A]_0 - v_0 t_1)V$
問3	$v_+ = v_-$
問4	$\frac{[E]_e}{([C]_0 - [E]_e)([D]_0 - [E]_e)}$
問5	$[X]_0 - [X]_t - [Q]_t$
問6	$(k_{-3} + k_4)[Z]_t$
問7	$\frac{k_3}{k_{-3} + k_4}$

#### 解説

##### 問1 難易度 ★★☆☆☆

$A + B \rightarrow P$  という反応式は、A,B がそれぞれ 1 mol ずつ反応したとき、P が 1 mol 生成されるという関係を表す。つまり、単位時間あたりに減少する A,B のモル濃度  $[\text{mol}/(\text{L} \cdot \text{s})]$  は、単位時間あたりに増加する P のモル濃度に等しい。

ここで、 $t = t_1$  まで  $v_0 = (\text{一定})$  より、 $v_0 \times t_1 = [P]_{t_1}$  という式が得られる。よって、 $v_0 = \frac{[P]_{t_1}}{t_1}$  となる。

**問2 難易度 ★☆☆☆☆**

A の減少分は (P の増加分に等しく)  $v_0 t_1$  であるので,  $t = t_1$  での A の濃度は  $[A]_0 - v_0 t_1$  である。よって, 反応溶液の体積は  $V$  なので求める物質量は,  $([A]_0 - v_0 t_1)V$  となる。

**問3 難易度 ★☆☆☆☆**

平衡状態とは, 正反応と逆反応が実際にはどちらも起こっているにもかかわらず, それぞれの反応速度が等しくなり, 各物質量が一定となり見かけ上変化が見られなくなっている状態のことをいう。したがって, 平衡状態では  $v_+ = v_-$  が成立する。

**問4 難易度 ★★★☆☆**

問3の結果を踏まえると, 与えられた反応式から  $k_2[C]_t[D]_t = k_{-2}[E]_t(\cdots I)$  という等式が得られる。ここで問題文の条件から  $[C]_t, [D]_t, [E]_t$  を  $[C]_0, [D]_0, [E]_0$  を用いて表す。平衡状態において考えればいいので,  $[E]_t = [E]_e$  である。C,D,E は,  $C + D \rightleftharpoons E$  という関係にあり, 単位時間あたりの C,D の減少量と E の増加量が等しいことより,  $[C]_t = [C]_0 - [E]_e$ ,  $[D]_t = [D]_0 - [E]_e$  となる。よって, 式 I の両辺を  $k_2[C]_t[D]_t$  で割ると,

$$\frac{k_2}{k_{-2}} = \frac{[E]_t}{[C]_t[D]_t} = \frac{[E]_e}{([C]_0 - [E]_e)([D]_0 - [E]_e)}$$

となる。

**問5 難易度 ★★★☆☆**

まず反応式③について考える。X,Y,Z も C,D,E と同じ関係にある。X,Y が 1 mol ずつ反応すると Z は 1 mol 生成する。すなわち, 同体積においては X,Y の濃度の減少量は Z の濃度の増加量に一致する。よって, X は  $t$  までに  $[X]_0 - [X]_t$  だけ濃度が減少している。したがって, Z の濃度は  $[X]_0 - [X]_t$  だけ増加している。

次に, 反応式④について考える。Z と Q の間には  $Z \rightarrow Q$  という関係が成り立つことから, ほかと同様に Z の濃度の減少量と Q の濃度の増加量は等しくなる。これらより

$$[Z]_t = ([X]_0 - [X]_t) - [Q]_t = [X]_0 - [X]_t - [Q]_t$$

となる。

**問6 難易度 ★★☆☆☆**

問5で考えた X,Y と Z の濃度の対応は, 正反応と逆反応を合わせて1つの反応とみて考えている。これを分けると, 生成速度は問題文のとおりであり, 消滅速度は逆反応  $Z \rightarrow X + Y$  と 式④の  $Z \rightarrow Q$  という反応による減少量の和となる。正反応が X,Y の濃度の1次の積に比例することを考えると, 逆反応も1次反応であ

り、 $Z \rightarrow X + Y$  の反応速度が、 $k_{-3}[Z]_t$ 、 $Z \rightarrow Q$  の反応速度が  $k_4[Z]_t$  である。④も 1 次反応であるので、 $v_{Z(\text{消滅})} = (k_{-3} + k_4)[Z]_t$  となる。

### 問 7 難易度 ★☆☆☆☆

Z が消滅する反応速度と、Z が生成する反応速度がつり合っているので、問 6 より、

$$(k_{-3} + k_4)[Z]_t = k_3[X]_t[Y]_t$$

となる。この両辺を  $(k_{-3} + k_4)[X]_t[Y]_t$  で割ると

$$\frac{[Z]_t}{[X]_t[Y]_t} = \frac{k_3}{k_{-3} + k_4}$$

となる。

(保科宗一郎, 辻本一樹)

## 2016年度九州大学前期化学

### 〔3〕 鉄の酸化物の反応

出題範囲	熱化学
難易度	★★☆☆☆
所要時間	16分
傾向と対策	九州大学の化学の第3問は例年、理論分野あるいは無機分野から出題される。2016年の第3問は、製鉄についての計算問題であった。問1は、与えられた反応熱と反応式をもとに、正確に計算をすれば正解できる。問2は、問題文の誘導にしっかり乗ることができれば、値がそれぞれ1つずつ求まり、最後までたどり着けたらう。1つ間違えるとそのあとの問いをすべて間違えかねない問題であったので、いかに正確に考え、計算できたかがカギとなった。

#### 解答

問1 (式②)  $-491 \text{ kJ}$  (式③)  $111 \text{ kJ}$

問2 ア:20 イ:21 ウ:42 エ:18 オ:54 カ:4 キ:58

#### 解説

##### 問1 難易度 ★★☆☆☆

熱化学の問題。式①で反応熱とCO以外の生成熱がわかっているので、COの生成熱(=③の反応熱)が計算でき、これにより式②のすべての物質の生成熱がわかる。したがって、(生成物の生成熱の和) - (反応物の生成熱の和) = (反応熱)の式が使える。

式①においてCOの生成熱を  $x \text{ [kJ/mol]}$  とすると、上の関係から

$$3 \times 394 - (824 + 3x) = 25$$

$$\therefore x = 111 \text{ kJ/mol}$$

であり、よって③の反応熱は、**111 kJ**となる。また、②の反応熱は、 $3 \times 111 - 824 = -491 \text{ kJ}$ である。

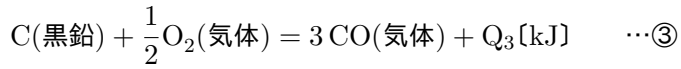
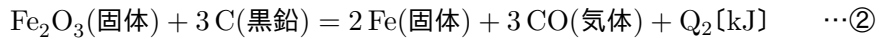
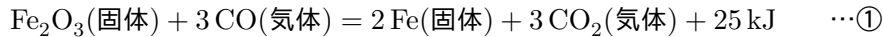
(別解)

式どうしを足し引きして解く方法を用いる。

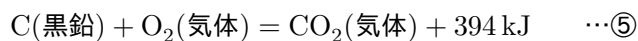
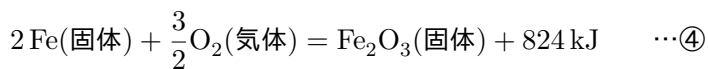
まず、与えられた①~③の反応式の中で、わかっている反応熱は①だけでこれは  $25 \text{ kJ/mol}$  である。②と③の反応熱をそれぞれ、 $Q_2 \text{ [kJ]}$ 、 $Q_3 \text{ [kJ]}$  とする。この問題は  $Q_2$  と  $Q_3$  の値を求める問題である。このとき、



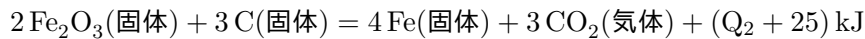
①～③を熱化学方程式で表すと、



となる。また、問題文に  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  と  $\text{CO}_2$  の生成熱が与えられており、これを熱化学方程式で記すと



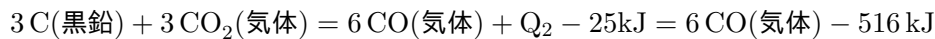
となる。まず  $Q_2$  から考える。CO が出てくる項は除きたいので、① + ②を計算すると、



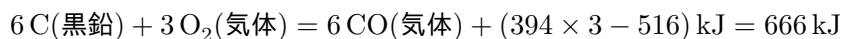
となり、これは各分子に注目すると、⑤ × 3 - ④ × 2 と一致するとわかる。よって

$$Q_2 + 25 = 394 \times 3 - 824 \times 2 \quad \therefore Q_2 = 1182 - 1648 - 25 = \mathbf{-491\text{ kJ}}$$

となる。同様に  $Q_3$  についても考える。Fe が出てくる項は除きたいので、まず ② - ① を計算すると



という式が得られる。次に③と比較して  $\text{CO}_2$  が出てくる項は除きたいので、この式に ⑤ × 3 を足すと



となり、これは ③ × 6 と一致する。したがって、

$$6 \times Q_3 = 666 \quad \therefore Q_3 = \mathbf{111\text{ kJ}}$$

となる。

## 問2 難易度 ★★☆☆☆

ア：鉄 Fe は①の反応でも②の反応でも 1 mol 酸化鉄 (III)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  から 2 mol だけできる。また、供給された  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  は全量が消費されたとあるので、毎分  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  を 10 mol 供給するとき、毎分 Fe は  $10 \times 2 = \mathbf{20}$  mol 生成する。

イ：空気を毎分 100 mol 供給している。問題文より、空気は酸素  $\text{O}_2$  と窒素  $\text{N}_2$  のみからなり、その物質質量比は

21 : 79 なので、 $O_2$  は毎分  $100 \times \frac{21}{21+79} = 21$  mol 供給されている。

ウ：供給された  $O_2$  は、問題文にあるように反応③でしか使われず、反応③で使われる炭素 C と  $O_2$  の物質比は  $1 : \frac{1}{2} = 2 : 1$  であるので、毎分、反応③で消費される炭素の物質量は、 $21 \times 2 = 42$  mol となる。

エ：問題文に、供給される空気と  $Fe_2O_3$  に含まれる酸素原子数の和と、生成する一酸化炭素 CO と二酸化炭素  $CO_2$  に含まれる酸素原子数の和が等しくなるというヒントがある。また、問題文より生成する CO と  $CO_2$  の物質比は  $2 : 1$  である。よって求める  $CO_2$  の物質量を  $x$  [mol] とおくと、酸素の原子数について、イも踏まえると

$$10 \text{ mol} \times 3 + 21 \text{ mol} \times 2 = 2x \text{ [mol]} \times 1 + x \text{ [mol]} \times 2 \quad \therefore x = 72 \times \frac{1}{4} = 18 \text{ mol}$$

となる。

オ：供給される炭素原子数と排出される炭素原子数は等しいので、毎分供給される C の物質量は  $36 \times 1 + 18 \times 1 = 54$  mol となる。

※②式と③式で生成した CO が①の反応に使われており、毎分あたりの CO の生成量もこのことを踏まえた値である。

カ：供給された C は②と③の反応で消費され、ウより③の反応では毎分 42 mol 消費される。これとオから、②の反応で毎分消費される C の物質量は、 $54 - 42 = 12$  mol である。よって②の反応により還元される  $Fe_2O_3$  は毎分  $12 \times \frac{1}{3} = 4$  mol となる。

キ：ア、オより、毎分 Fe は 20 mol 生成し、C は 54 mol 消費されている。したがって Fe を 100 g 得るために消費される C の質量は

$$\frac{100 \text{ g}}{55.8 \text{ g/mol}} \times \frac{54}{20} \times 12 \text{ g/mol} = 58.064 \dots \approx 58 \text{ g}$$

となる。

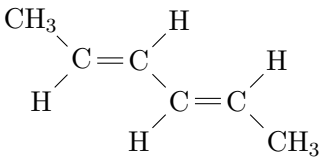
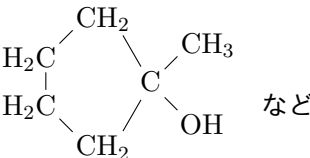
(保科宗一郎, 辻本一樹)

## 2016年度九州大学前期化学

〔4〕 C<sub>6</sub>H<sub>10</sub> の構造決定

出題範囲	異性体, 脂肪族炭化水素, 酸素を含む化合物
難易度	★★★★☆
所要時間	17分
傾向と対策	九州大学の化学は, かつては第4問まで理論・無機分野であったが, 最近3年は第3問までが理論・無機分野で, 第4,5問は有機分野という出題になっている。2016年度の第4問は, 毎年ほぼ必ず出題されている構造決定の問題であった。分子式は単純だが, 二重結合や三重結合, そして環構造も考えさせる難しい問題であった。問3については, Aが三重結合をもっているとわからず, 二重結合をもっていると思い解いていくと, 条件だけではAの構造式が1つに定まらず困惑した人も多いと思う。他の問題とは関係なかったため, 問3はとばしてしまうのがよい選択であったといえる。細かい知識をもっていないと解きづらい問題もあり, すべて解き切るのには時間がかかるだろう。

## 解答

- 問1 C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>
- 問2 ヨードホルム反応
- 問3 一般名: ケトン  
構造式:  $\text{CH}_3 - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$
- 問4 240 mg
- 問5 
- 問6  $2\text{CH}_3\text{OH} + 2\text{Na} \longrightarrow 2\text{CH}_3\text{ONa} + \text{H}_2$
- 問7 異性体の数: 3つ  
構造式の1つ:  など

## 解説

## 問1 難易度 ★★☆☆☆

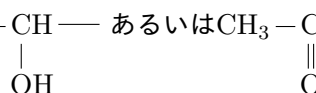
まずAの組成式を求める。Aは炭化水素であり、問題文から炭素原子と水素原子の個数比は

$$\text{C} : \text{H} = \frac{198}{44} \times 1 : \frac{67.5}{18} \times 2 = 4.5 : 7.5 = 3 : 5$$

である。したがって、Aの組成式は $\text{C}_3\text{H}_5$ となり、分子式は $\text{C}_{3n}\text{H}_{5n}$ となる。Aの分子量は82なので、 $n = 82 \div (12 \times 3 + 1 \times 5) = 2$ となる。よって、Aの分子式は $\text{C}_6\text{H}_{10}$ である。

## 問2 難易度 ★☆☆☆☆

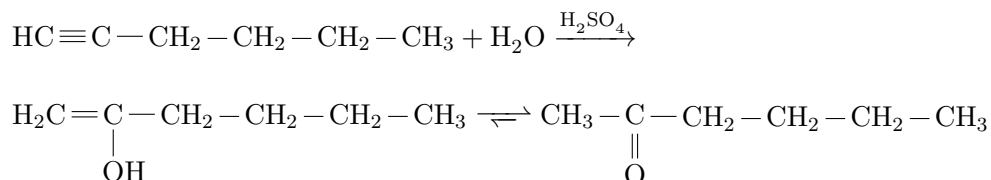
「ヨウ素」や「黄色沈殿」というワードから、Dの構造がわからなくてもこの反応が**ヨードホルム反応**だといえることがわかるだろう。逆に、これがヨードホルム反応であることから、Aに水が付加したものがDだと気づいた人が多いと思われる。ヨードホルム反応陽性を示す化合物は、 $\text{CH}_3-\text{CH}-$ あるいは $\text{CH}_3-\text{C}-$ の部分構造をもつ。



## 問3 難易度 ★★★★★

まずAの構造について少し考えてみる。Aの分子式は $\text{C}_6\text{H}_{10}$ であり、よって不飽和度は2である。このことから、Aは二重結合または三重結合、環構造をもつとわかる。

また、問2よりAは二重結合か三重結合をもっていて、希硫酸溶液中で硫酸水銀(II)を触媒として用いるとAに水が付加してDが得られるとわかる。これは、水が付加すると分子量が18増えることからわかるだろう。硝酸水銀(II)触媒下で水が付加することから、Aは三重結合を1つもつ。そこに水1分子が付加して、二重結合にヒドロキシ基が直接結合する構造は不安定であるから、すぐに**ケトン**に変化しヨードホルム反応を示すようになったと考えられる。また、Aはメチル基を1つしかもたないので、三重結合は末端にあり、枝分かれのない構造だとわかる。よってDの構造式は解答のようになる。Aに水を付加してDが生成する一連の反応式は以下のとおり。



## 問4 難易度 ★★★☆☆

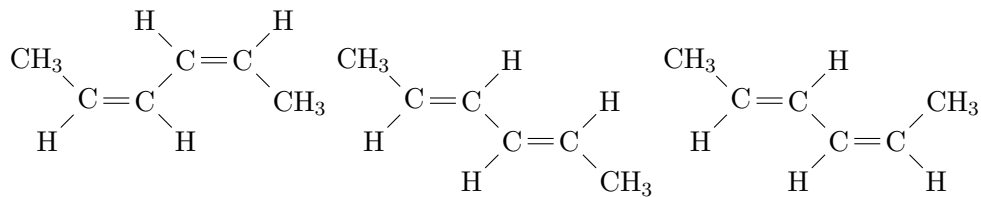
Bは幾何異性体が3つあるということから、二重結合を複数もつとわかる。さらに不飽和度が2であることから、Bは二重結合を2つもつと考えられる。幾何異性体が3つになる理由については後述する。このことから、1 mol の B に臭素は 2 mol 付加するとわかる。したがって、求める臭素の質量は

$$\frac{61.5 \times 10^{-3} \text{ g}}{82.0 \text{ g/mol}} \times 2 \times (79.9 \times 2) \text{ g/mol} = 239.7 \times 10^{-3} \text{ g} \doteq \mathbf{240 \text{ mg}}$$

となる。

## 問5 難易度 ★★★★★

二重結合を2つもつ化合物は、1つの二重結合につきシス形とトランス形の2つがあるので、ふつう異性体は  $2 \times 2 = 4$  個あるはずである。しかし、Bは幾何異性体を3個もつということより、二重結合が対称な位置にあり、(シス, トランス)の組み合わせと(トランス, シス)の組み合わせの構造が一致すると考えられる。二重結合の炭素原子に水素原子が2つ結合しているものは幾何異性体をもたないので、Bの構造式として不適切。よって、Bの示性式は  $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_3$  となり、3つの幾何異性体は次図のようになる。



## 問6 難易度 ★★☆☆☆

解答を参照のこと。アルコールはナトリウムなどの陽性の強い金属と反応して水素を生じる。また、アルコールは中性なので水酸化ナトリウムなどとは反応しないことに気をつけたい。

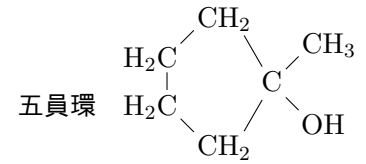
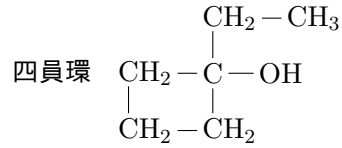
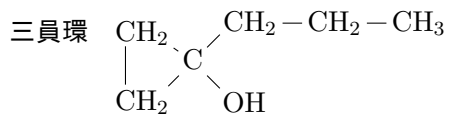
## 問7 難易度 ★★★★★

問題文に、Cに十分な量の水素を反応させると分子量が2増えたとあることから、Cは二重結合を1つ、環構造を1つもつとわかる。また、ナトリウムと反応し、二クロム酸カリウムと反応しないGは第三級アルコールだとわかる。

以上より、Gは環構造を1つもち、単結合のみで構成される第三級アルコールである。

Gはメチル基を1つしかもたず、すべて単結合で構成されているので、枝分かれがなく、末端が環構造であることがわかる。

Gがもつ環構造として考えられるのは、三員環、四員環、五員環のいずれかである。それぞれについて、条件をすべて満たす構造式は次の通り。



よって、求める構造異性体は3つであり、解答にはこのうちの1つを書けばよい。

(保科宗一郎, 辻本一樹)

## 2016年度九州大学前期化学

### 〔5〕 アミノ酸・タンパク質の構造・構造決定

出題範囲	アミノ酸・タンパク質
難易度	★★★★☆
所要時間	10分（無理に完答を目指さず、解ける問題だけ解いて残りをとばした場合）
傾向と対策	九州大学の第5問は高分子から出題されることが多い。2016年度の第5問はアミノ酸、タンパク質についての問題であった。(1)は基本的な知識問題ばかりであったので、ここで得点を稼ぎたい。(2)では、解ける問題を解き、引き際を見極めることがカギであった。問2の③は側鎖に不斉炭素原子をもつアミノ酸を知らないと正答できないが、この問題が解けなくても問5以外は解くことができると気づきたい。ただ、問2で詰まった場合、問3以降を捨てるというのも有効な作戦の1つであるだろう(ただし、捨てるとしても設問全体に目を通し、問4のようなサービス問題には答えたい)。問5はかなりの難問であり、正答できた受験生はほとんどいなかっただろう。九州大学の理科は時間に余裕がないので、解ける問題を見極め、解けない問題はさっさと諦めることが合格するために大切である。

#### 解答

- 問1           ア：カルボキシ   イ：双性   ウ：脱水   エ：一次  
                  オ： $\alpha$ -ヘリックス   カ：二次   キ：単純   ク：複合
- 問2           結果①：システイン   結果②：チロシン   結果③：イソロイシン
- 問3           
$$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{SH} \\ | \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{COOH} \\ | \\ \text{H} \end{array}$$
- 問4           キサントプロテイン反応
- 問5           792

#### 解説

##### 問1 難易度 ★★☆☆☆

基本的な問題ばかりなので正答したいが、用語問題でわからないものはいくら考えてもわからないので、わからなくても引きずらずに次に進みたい。

ア：アミノ酸はカルボキシ基とアミノ基をもつ。

イ：アミノ酸は水溶液中では基本的に陽イオン、双性イオン、陰イオンのいずれかとして存在する。

- ウ：ペプチドはアミノ酸のカルボキシ基とアミノ基が脱水縮合することで形成される。
- エ：アミノ酸の塩基配列はタンパク質の一次構造とよばれる。
- オ：タンパク質のらせん構造を  $\alpha$ -ヘリックス構造，平行に並んだ構造を  $\beta$ -シート構造とよぶ。
- カ： $\alpha$ -ヘリックス構造や  $\beta$ -シート構造などの部分的な立体構造をタンパク質の二次構造とよぶ。
- キ： $\alpha$ -アミノ酸のみで構成されるタンパク質を単純タンパク質とよぶ。
- ク： $\alpha$ -アミノ酸だけでなく，糖類や脂質，核酸などを含むタンパク質を複合タンパク質とよぶ。

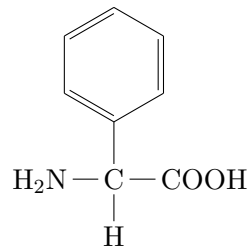
## 問2 難易度 ★★☆☆☆

### 結果①

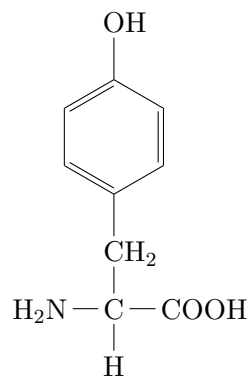
酢酸鉛(II)水溶液を加えると黒色沈殿が生じることから，アミノ酸が硫黄 S 原子をもつとわかる。よって，トリペプチドには **システイン** が含まれる。

### 結果②

濃硝酸を加えて加熱すると，キサントプロテイン反応により黄色沈殿が生じることからアミノ酸がベンゼン環をもつことがわかる。よって，トリペプチドにはチロシンが含まれる。なお，チロシンがベンゼン環を含むと知らなくても，この問題を解くことができる。ベンゼン環を含むアミノ酸で分子量が最小のものは，下図の物質である(チロシンではない)。



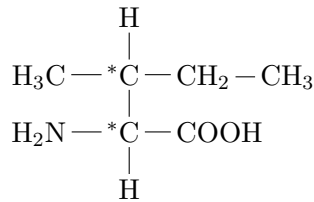
このアミノ酸の分子量は 151 である。よって，ベンゼン環を含むアミノ酸の分子量は 151 以上である。表 1 にあるアミノ酸の中で分子量が 151 以上なのはチロシンのみなので，結果②に対応するのは **チロシン** である。チロシンの構造式は下図のとおりである。





## 結果③

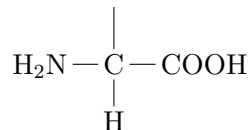
側鎖に不斉炭素をもつアミノ酸は、表1の中では**イソロイシン**のみである。イソロイシンの構造式は下図のとおりである。



\*は不斉炭素原子

## 問3 難易度 ★★★☆☆

イソロイシン、システイン、チロシンで最も分子量が小さいアミノ酸は、表1よりシステインである。システインの構造式を正確に知らなくても、Sを含むアミノ酸だと知っていれば、表1で分子量を見ることで正答に近づくことができる。



上の化合物の構造式の分子量は74でSの分子量は32であるので、残るのは

$$121 - 74 - 32 = 15$$

となるから、C原子1つとH原子3つだと考えられる。よって側鎖の構造式は $-\text{CH}_2-\text{SH}$ と $-\text{S}-\text{CH}_3$ に絞ることができる。

## 問4 難易度 ★☆☆☆☆

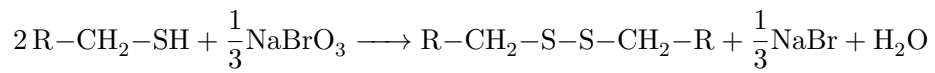
**キサントプロテイン反応**とは、ベンゼン環を含むアミノ酸に濃硝酸を加え熱すると黄色沈殿が生じ、冷却後塩基性になると橙黄色に変化する反応である。

(2)を捨てるという作戦をとるとしても、設問全体に目を通し、この問題だけは正答したい。

## 問5 難易度 ★★★★★

この問題では、臭素酸ナトリウムと聞いて酸化剤だと気づくかどうかがかぎであった。塩素酸が酸化剤としてはたらく物質であることから、臭素酸も酸化剤としてはたらくのではないかと連想することができる。臭素酸ナトリウムは酸化剤としてはたらく、 $-\text{SH}$ 基を酸化させ、 $\text{S}-\text{S}$ 結合を形成する。ただ、臭素酸ナトリウムは酸化剤としてそれほど有名ではないうえに、酸化剤と気づいても $\text{S}-\text{S}$ 結合を形成すると気づかなければ解けない

ので、かなりの難問であった。反応式は以下のようになる。



トリペプチド X の分子量は  $131 + 121 + 181 - 18 \times 2 = 397$

よって、化合物 Y の分子量は  $397 \times 2 - 2 = 792$  となる。

(小林秀成, 辻本一樹)