東京医科歯科大学
平成２９年度入学者選抜個別（第２次）学力検査
入試問題の訂正内容

【理科】化学

問題冊子：１１ページ [1] 本文１～２行目

（誤）　～塩化コバルト六水和物[$CaCl_2(H_2O)_4$]・$2H_2O$～

（正）　～塩化コバルト六水和物[$CoCl_2(H_2O)_4$]・$2H_2O$～

以上

化　　　　学

必要のある場合には次の数値を用いよ。

原子量：$H = 1.0$　$C = 12.0$　$N = 14.0$　$O = 16.0$　$Na = 23.0$

$Si = 28.1$　$Cl = 35.5$　$Co = 58.9$

気体定数：$R = 8.31 \times 10^{3} \dfrac{Pa \cdot L}{K \cdot mol}$

アボガドロ定数：6.02×10^{23} /mol

ファラデー定数：9.65×10^{4} C/mol

対数：$\log_{10} 2 = 0.30$　$\log_{10} 3 = 0.48$　$\log_{10} 7 = 0.85$

$\sqrt{2} = 1.41$　$\sqrt{3} = 1.73$　$\sqrt{5} = 2.24$

数値を計算して答える場合は，結果のみではなく途中の計算式も書き，計算式には必ず簡単な説明文または式と式をつなぐ文をつけよ。

1

次の文を読み，下の問に答えよ。

<u>塩化コバルト(Ⅱ)の固体粉末は青色であるが，吸水すると塩化コバルト六水和物$[CaCl_2(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$に変化する</u>(1)。六水和物は淡赤色を示すので，シリカゲルの乾燥剤に塩化コバルトを入れておくと，色の変化でシリカゲルの乾燥状態を判断できる。<u>塩化コバルト六水和物を水に溶かすと淡赤色を帯びるが，エタノールに溶かすと濃青色を示す</u>(2)。この違いは，前者は配位数6の正八面体の錯イオンを作るのに対して，後者は配位数4の正四面体の錯イオンを生成したことを反映している。

金属イオンの系統分離では，沈殿の生成反応と溶解反応などを利用して，金属イオンの混合水溶液から各金属イオンを分離する。Ag^{+}，Cu^{2+}，Fe^{3+}，Zn^{2+}，Ca^{2+}は図1－1に従って分離されるが，これらのイオンは水溶液中では錯イオンとして存在している。例えば，Cu^{2+}は$[Cu(H_2O)_4]^{2+}$，Zn^{2+}は$[Zn(H_2O)_4]^{2+}$である。しかし，水分子だけが配位している場合は，特に必要がなければ，たいていは金属イオンのみを記すことが多い。そこで，水分子だけが配位子として結

合している場合は，Cu^{2+}，Zn^{2+} などと省略して記述することにする。$\underset{(3)}{\underline{\text{Co}^{2+}\text{を}}}$
図1－1に従って系統分離を行うと，Zn^{2+} と同じように操作④で分離すること
ができる。

(4)水溶液中のコバルトイオンは通常 Co^{2+} として2価で存在するが，アンモニア水溶液では，$[Co(NH_3)_6]^{2+}$ のほかに(5)$[Co(NH_3)_6]^{3+}$ として3価でも安定に存在することが知られている。コバルト(Ⅲ)錯イオンは配位子の種類により様々な色を呈する。アンモニア以外の配位子として，シアン化物イオン(具体的には(6)$[Co(CN)_6]^{3-}$)，塩化物イオンなどがあるが，(7)ジクロロテトラアンミンコバルト(Ⅲ)イオンのように2種類の配位子が関与することもある。また，エチレンジアミン(以下 en と略して示す)のように，金属イオンを挟み込むように結合する配位子をキレート配位子といい，$[Co(en)_3]^{3+}$ のような錯体をキレート錯体という。キレート錯体は生体内での金属(補)酵素，分析試薬，水の軟化剤などに関連して重要な役割を果たしていることが多い。例えば，ビタミン B_{12} 補酵素は，核酸の合成やメチル基転移酵素の補酵素として働くなど，生体内で重要な役割をしている。

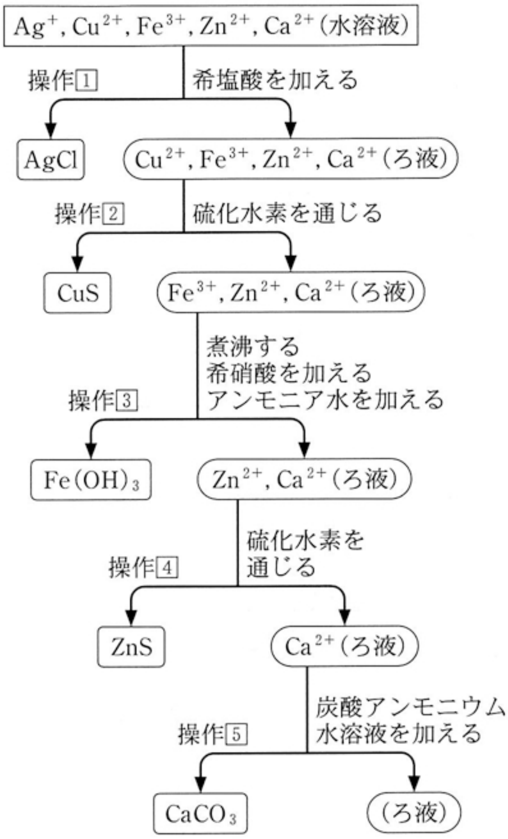


図1－1　金属イオンの系統分離

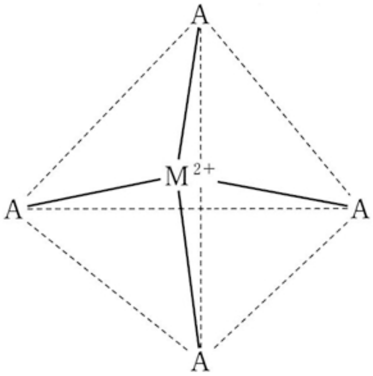


図1－2　錯イオン(錯体)の構造式の例

問 1　下線部(1)に関して，塩化コバルト粉末が水を吸収して塩化コバルト六水和物になるとき，塩化コバルト 10.0 g に対して水は何 g 吸収されるか。有効数字 2 桁で答えよ。

問 2　下線部(2)に関連して，塩化コバルト(Ⅱ)水溶液にエタノール(C_2H_5OH)を加えた溶液は，氷水中では淡赤色を示したが，熱水中では濃青色を示した。この時の化学反応式は

$$2\,C_2H_5OH + 2\,Cl^- + [Co(H_2O)_6]^{2+} \rightarrow [Co(C_2H_5OH)_2Cl_2] + 6\,H_2O$$

で表せる。この反応は発熱反応，吸熱反応のいずれか。その理由をルシャトリエの原理または平衡移動の原理に基づいて説明せよ。

問 3　下線部(3)の金属イオンの系統分離に関して(a)，(b)に答えよ。

(a)　CoS は CuS と同じ黒色沈殿であるが，実際には ZnS の白色沈殿と同じところで分離できる。操作[2]で CoS の黒色沈殿が生じない理由を説明せよ。

(b)　金属イオンの系統分離では，Co^{2+} は操作[3]で Fe^{3+} と分離できる。その理由を説明せよ。

問 4　下線部(4)のように Co^{3+} は水中では不安定である。どのような反応が生じるか，イオン反応式を用いて説明せよ。

問 5　下線部(5)，(6)の錯イオンの名称をそれぞれ答えよ。

問 6　下線部(7)のジクロロテトラアンミンコバルト(Ⅲ)イオンには何種類の立体異性体があるか。また，図 1－2 に習ってそれぞれ立体異性体の構造式を記せ。

問 7　金属鉛の棒を $[Co(en)_3]^{3+}$ の 0.0100 mol/L 溶液に浸したところ，錯イオンの 60 % が鉛によって $[Co(en)_3]^{2+}$ に還元されたことが分かった。次の反応に対する平衡定数を有効数字 2 桁で求めよ。ただし，固体の反応物の濃度を表す項は，平衡定数の式から除外される。

$$Pb + 2\,[Co(en)_3]^{3+} \rightleftarrows Pb^{2+} + 2\,[Co(en)_3]^{2+}$$

2 グルタチオンは生体に広く存在する抗酸化物質の1つである。還元型の構造式は図2-1に示したように，3つのアミノ酸からなるトリペプチドである。細胞内が酸化的な状態になると，グルタチオンは還元剤としてはたらき，自らは酸化型となる。

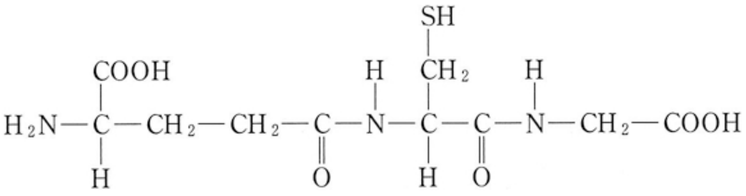


図2-1　グルタチオンの構造式

この還元型グルタチオンを加水分解して得られる3種類のアミノ酸について，水酸化ナトリウム水溶液で滴定して得られた曲線を図2-2に示した。

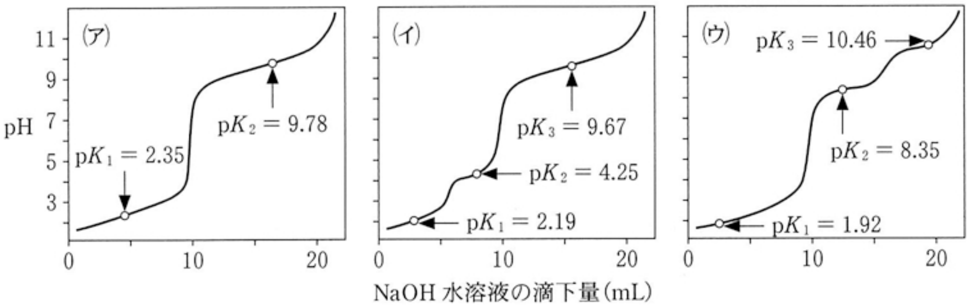


図2-2　アミノ酸の滴定曲線

問 1　グルタチオン分子中の不斉炭素原子をすべて○で囲め。

問 2　(ア)に対応するアミノ酸の等電点を計算し，小数点以下2桁まで答えよ。なお，計算には図中に示した pK の値を用いること。K はアミノ酸の電離定数で，p$K = -\log_{10} K$ である。

問 3　(ア)～(ウ)のアミノ酸について，等電点が小さいものから順番に並べよ。

問 4　(イ)に対応するアミノ酸の構造式を記せ。

問 5　フェーリング液と反応して赤色沈殿を生じさせるアミノ酸は(ア)～(ウ)の中のどれか。

問 6　(ウ)に対応するアミノ酸が過酸化水素と反応してできる化合物の構造式を記せ。また形成される結合を何というか。

問 7　γ-グルタミルトランスペプチダーゼは，グルタチオンを選択的に加水分解する酵素である。この酵素で加水分解後 pH 4 の条件下で電気泳動を行い，陰極にジペプチドを回収した。加水分解で切れる結合部位を矢印(↑もしくは→)で示せ。

問 8　グルタチオンを含む水溶液に水酸化ナトリウムの固体を加えて加熱し，酢酸で中和したのち，酢酸鉛(Ⅱ)水溶液を加えたところ，黒色の沈殿が生じた。この黒色沈殿の化学式と名称を記せ。また，この沈殿が生じる反応について反応式を記せ。

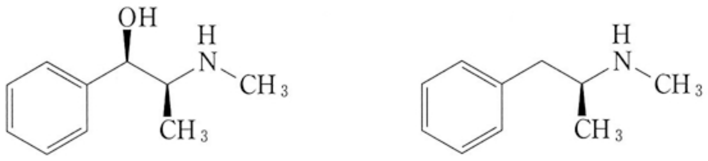
3 次の文を読み，下の問に答えよ。

1. ドーピング

アスリートにとってドーピングは重大な不正行為である。ドーピングは競技の公正性に対する脅威であるだけでなく，アスリートに深刻な健康障害をもたらす。ドーピングを防止するため，国際機関として世界ドーピング防止機構(WADA：World Anti-Doping Agency)が設立され，我が国では日本アンチドーピング機構(JADA)による活動が行われている。その一環として，アスリートに対する随時の尿検査が行われている。

ここでは，ドーピング対象薬物として，興奮剤のエフェドリン，メタンフェタミンをとりあげる。エフェドリンはある一定濃度(尿中 10 μg/mL)以上の場合は違反になる薬物である。一方，メタンフェタミンは濃度に関係なく検出されると違反になる薬物である。

これらの薬物を分離，検出するために，以下の実験を行った。比較対照薬物として，(1)化学構造の類似したイソブチルベンゼンを用いた。



エフェドリン　　　　　メタンフェタミン

図 3－1　エフェドリンとメタンフェタミンの構造式

2. 検体の精製(除タンパク)

ドーピング検査の検体試料として，尿を用いる。尿にタンパク質が含まれると検査を妨害する。そのため，尿検体に過塩素酸($HClO_4$)を加え，遠心分離し，(2)タンパク質を沈殿させて除去する。

3. クロマトグラフィーの原理

クロマトグラフィーとは試料中の複数の成分を分離する方法である。一般に固定相と移動相に対して各薬物が相互作用し，その際に起こる相互作用の強さが各薬物で異なるため，この差を利用して各薬物を分離する。薄層クロマトグラフィーは，ガラス板の上にシリカを薄く塗ったものを固定相として，溶媒を移動相として用いて試料中の成分を分離する方法である(図 3－2)。

各薬物の特定には図 3－3 に示すように Rf 値を用いる。試料をスポットした位置を原点として，「溶媒が上がった先端」までの距離を B とする。また原点から「スポットの中心までの距離」を A とする。この時，「A/B」の値を Rf 値といい，この値は各薬物固有の値となるため薬物を特定することが可能となる。試料中の各薬物は薄層固定相への吸着力が強いほど移動距離は短くなる。

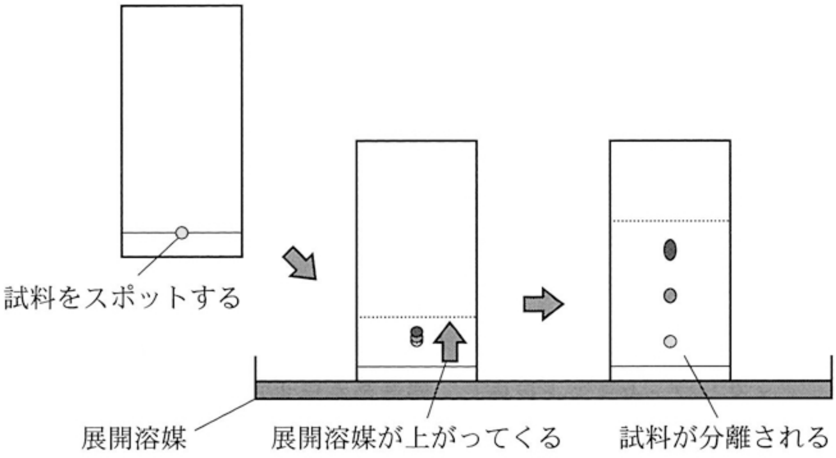


図 3－2　薄層クロマトグラフィーによる薬物の分離

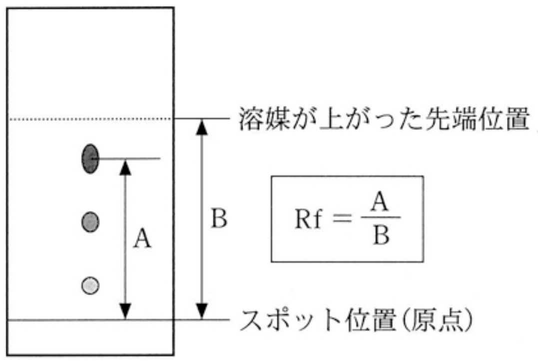


図 3－3　薄層クロマトグラフィーによる薬物の特定

4. 薄層クロマトグラフィーの実験

エフェドリン，メタンフェタミン，イソブチルベンゼンの 3 つの薬物成分を含む混合物の分離を試みた。薄層の下端から 1.0 cm の部位に混合物をスポットし，クロロホルム-アセトン-アンモニア混合溶媒を用いて展開した。薄層固定相に対する官能基の吸着力は >NH ＞ —COOH ＞ —OH ＞ —CH_3 の順番とする。

(3) 各薬物の検出に以下の 3 つの方法を用いた。

方法 1 ：ヨウ素粉末

すべての対象薬物と反応し，紫色を呈する。

方法 2 ：ドラーゲンドルフ試薬(ヨウ化ビスマス-ヨウ化カリウム液)

メタンフェタミンと反応し，橙黄色を呈する。

方法 3 ：ニンヒドリン試薬

エフェドリンと反応し，紫赤色を呈する。

5. 高速液体クロマトグラフィーと内部標準を用いた検量線

薄層クロマトグラフィーと同じ原理で薬物を分離する方法として，高速液体クロマトグラフィーがある。シリカを充填したカラム(固定相)に試料を入れ，カラムに高圧の液体(移動相となる展開溶媒)を加え，カラムを通過する薬物を検出器で連続的に測定する。固定相に対する官能基の吸着力は薄層クロマトグラフィーと同じである。測定結果は，時間(x 軸)に対する薬物の量(y 軸)とす

るグラフ(クロマトグラム)として得られる。各薬物のピークの高さは試料中の薬物濃度に比例する。エフェドリン，メタンフェタミン，イソブチルベンゼンの3つの薬物を含む試料の場合，図3－4のようなクロマトグラムが得られた。

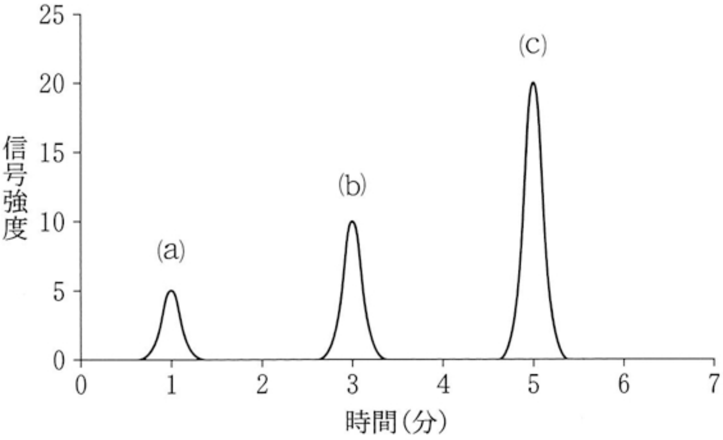


図3－4　試料のクロマトグラム

高速クロマトグラフィーの信号強度は測定毎に変わるので，試料中の薬物濃度を求めるために，基準となる薬物(内部標準物質)を用いて，対象薬物についての検量線を作成する必要がある。検量線は試料中の内部標準物質を一定濃度にしたまま，複数の濃度の異なる対象薬物のピークの高さの比を横軸(x軸)，対象薬物濃度を縦軸(y軸)として，グラフにプロットすることによって求めた。その後，検量線をもとに試料中の対象とする薬物の濃度を計算した。

(4)薬物を含まない尿について，内部標準物質イソブチルベンゼンの濃度を1 μg/mL，エフェドリン濃度を5 μg/mL，20 μg/mLになるように添加した場合のクロマトグラムを示す(図3－5，図3－6)。

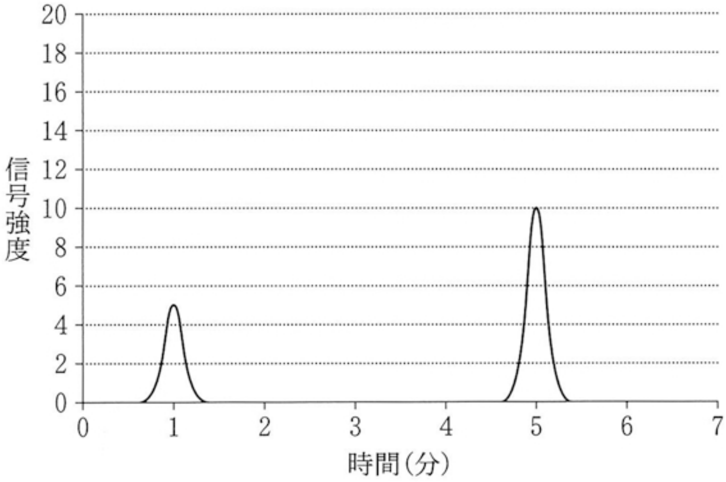


図 3－5　クロマトグラム
（イソブチルベンゼン濃度 1 μg/mL，エフェドリン濃度 5 μg/mL）

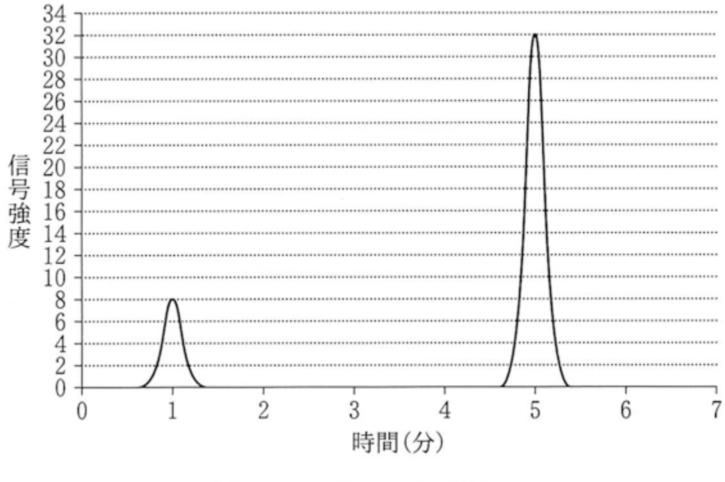


図 3－6　クロマトグラム
（イソブチルベンゼン濃度 1 μg/mL，エフェドリン濃度 20 μg/mL）

6. 高速液体クロマトグラフィーによる検体試料の定量

次に，尿検体試料に内部標準物質イソブチルベンゼンの濃度を 1 μg/mL になるように添加して，高速液体クロマトグラフィーの測定を行った。そのクロマトグラムを図 3－7 に示した。

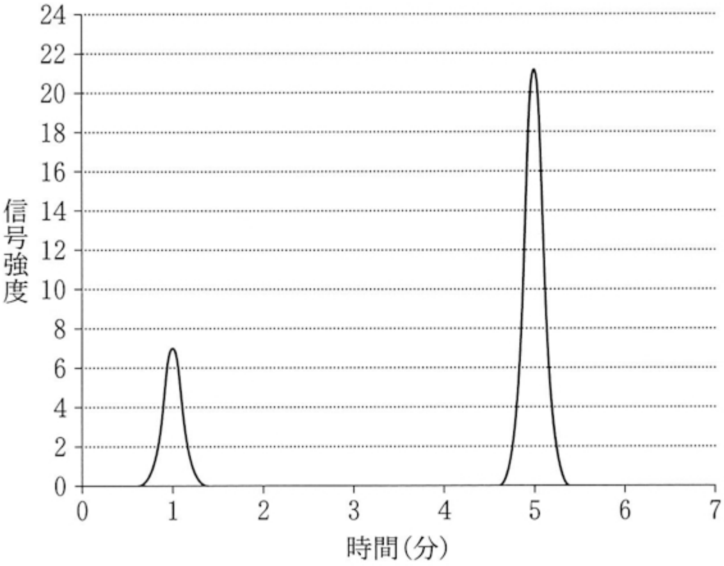


図 3－7　尿検体試料のクロマトグラム

問 1　下線部(1)について，イソブチルベンゼンの構造式を書け。

問 2　下線部(2)について，タンパク質が過塩素酸で沈殿する理由を書け。

問 3　下線部(3)について，本文中の展開溶媒でエフェドリンの Rf 値は 0.5 であった。溶媒が上がった先端までの距離が 10 cm のとき，エフェドリンの薄層固定相の下端からの距離を計算せよ。

問 4　下線部(3)について，各方法で展開して検出した後のスポットを○で記入せよ。エフェドリン以外の 2 つの薬物について，Rf 値は一方は 0.7 で，もう一方は 0.9 であった。

問 5　図 3－4 の(a)，(b)，(c)はそれぞれどの薬物に相当するか。

問 6　下線部(4)について，エフェドリンの検量線を求めるため，解答欄のグラフ上に，イソブチルベンゼン濃度に対するエフェドリン濃度の比を横軸，エフェドリンの濃度を縦軸に黒丸でプロットしなさい。プロットした 2 点を結ぶ直線を検量線と仮定し，その 1 次関数の式を求めよ。途中の計算過程は不要である。

問 7　図 3－7 について，**問 6** で得た検量線に基づいて，尿中のエフェドリンの濃度を整数で求め，この尿検体について，ドーピング検査が陽性か陰性か判定せよ。