

令和3年度

東北大学大学院工学研究科

応用化学専攻・化学工学専攻・バイオ工学専攻

東北大学大学院環境科学研究科

先端環境創成学専攻（化学・バイオ群）

〔博士課程前期2年の課程〕

一般選抜試験

〔基礎科目〕

【本学部化学・バイオ工学科卒業（見込）の者】

I 注意事項

1. 無機・物理化学，有機化学，生物化学，化学工学  
以上4科目を全て解答すること。
2. 試験時間は13：30～16：30である。
3. 配布された問題冊子，解答用紙，および草案紙は，試験終了後すべて提出すること。

II 解答上の注意

1. 解答用紙は1科目につき1枚使用すること。ただし，解答用紙の裏面も使用してよい。
2. 解答用紙の「受験記号番号」記入欄に，受験記号番号を記入すること。解答用紙に名前を記入してはならない。
3. 解答用紙の「科目名」記入欄に，選択する科目名を記入すること。

## 無機・物理化学

【問1】窒素とその酸化物について、以下の文章を読み、設問に答えよ。

窒素 ( $N_2$ ) 分子の分子軌道の一部を図1に示す。窒素と水素から高温・高圧で触媒を使ってアンモニアが合成されるように、窒素は大気中では安定でほとんど反応しない。しかし、 $1000^\circ C$ を超えると、例えば自動車の排ガス中に含まれる空気中の酸素 ( $O_2$ ) と反応して、種々の窒素酸化物  $NO_x$  を生成する。その中で一次汚染物といわれる  $NO$  は、無色・反応性の  磁性の気体で、(A)+1 価の陽イオンになりやすい。また、 $NO$  がさらに酸化されて生成した  $NO_2$  は、茶色の反応性の気体で二量化する。また、塩基性水溶液中では、(B)硝酸イオンと亜硝酸イオン とに自発的に分解し、亜硝酸イオンは  塩基として (C)金属イオンに配位して錯イオンを形成する。一方、最も酸化数の小さい  $N_2O$  は、無色かつ直線形の分子で、反応性に乏しく、麻酔作用があることから、 ガスとして知られる。これら一連の窒素酸化物の中でも、 $NO_2$  は、さらに、太陽光を吸収し、 や酸性雨の原因となっている。

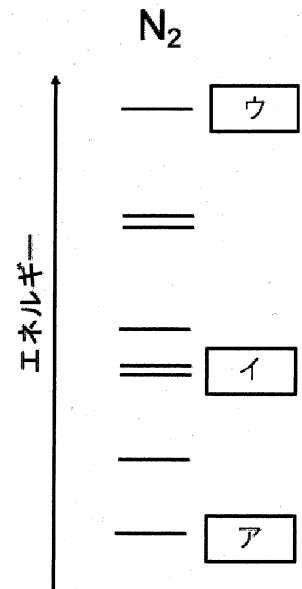
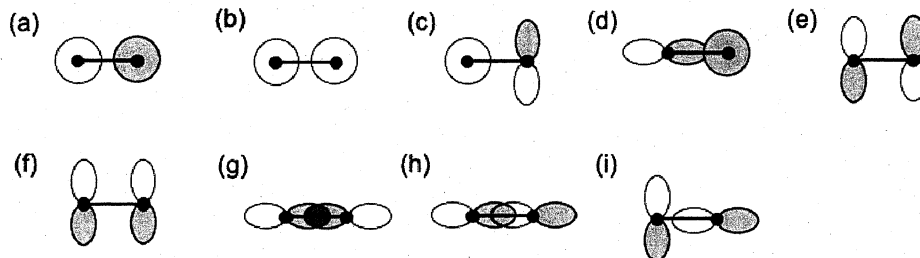


図1 窒素分子の分子軌道のエネルギー準位

1) 図1中の  ~  の分子軌道の概形として、最も適切なものを、次の選択肢からそれぞれ1つずつ選び、記号で答えよ。

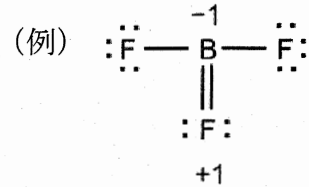
< 選択肢 >



注) 選択肢の図中の黒点は、窒素原子の位置を表す。

2) 文中の エ ~ キ に入る最も適切な語句を答えよ。

3) 例にならって、 $\text{N}_2\text{O}$  分子のルイス構造を形式電荷とともに示し、共鳴構造の有無についても言及せよ。



4) 下線(A)について、 $\text{NO}$  分子と  $\text{NO}^+$  分子の結合次数をそれぞれ求めよ。

5) 下線(B)に関連して、以下の i) と ii) に答えよ。

i) この反応式を書け。また、このような反応の一般名称を書け。

ii) 酸性水溶液中での  $\text{NO}_3^-$  と  $\text{N}_2\text{O}_4$  の標準電極電位を  $+0.803 \text{ V}$ 、 $\text{N}_2\text{O}_4$  と  $\text{HNO}_2$  の標準電極電位を  $+1.07 \text{ V}$  とする。 $\text{NO}_3^-$  と  $\text{HNO}_2$  の標準電極電位  $[\text{V}]$  を有効数字 2 桁で求めよ。

6) 下線(C)に関連して、 $[\text{Co}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_5]^{2+}$  の錯イオンでは、配位子  $\text{NO}_2^-$  が N 原子あるいは O 原子のどちらで  $\text{Co}^{3+}$  に配位するかで、それぞれ黄色または赤色を示す 2 つの異なる錯イオンが存在する。以下の i) と ii) に答えよ。

i) N 原子で配位する  $\text{NO}_2^-$  や  $\text{NH}_3$  は強配位子場配位子として知られる。この錯イオンの配位子場安定化エネルギー (LFSE) を、配位子場分裂パラメータ  $\Delta_0$  を用いて表せ。ただし、Co の原子番号は 27 である。

ii) この着色は d-d 光吸収遷移によるものである。 $\Delta_0$  が大きく、安定なのはどちらの錯イオンか答えよ。

【問2】反応物 A から中間体 I を経て生成物 P を与える逐次素反応 (式(1)) に関する設問に答えよ。



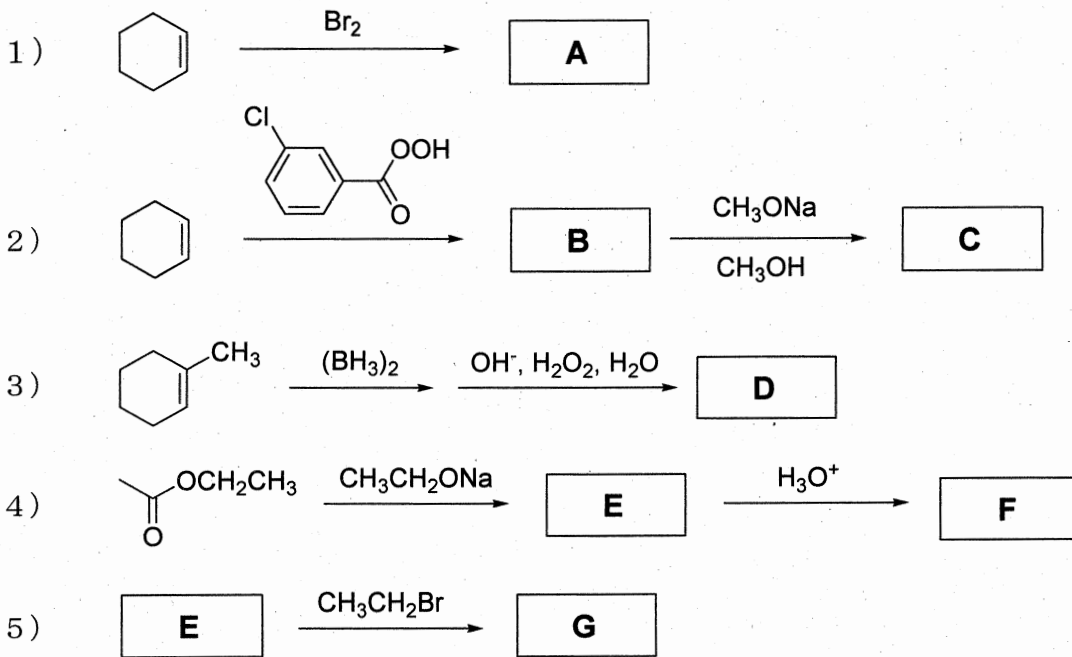
ここで  $k_a$  および  $k_b$  は反応速度定数である。また、化学種 X の濃度を  $[X]$  で表す。反応時間  $t=0$  において  $[A] = [A]_0$ ,  $[I] = [P] = 0$  である場合、I の積分速度式は式(2)で与えられる。

$$[I] = \frac{k_a}{k_b - k_a} \{ \exp(-k_a t) - \exp(-k_b t) \} [A]_0 \quad (2)$$

- 1) 化学種 A, I, P についてそれぞれ速度式を書け。
- 2) A の半減期  $t_{1/2}$  を求めよ。
- 3)  $k_b = 2k_a$  のとき、次の i), ii) に答えよ。
  - i)  $[I]$  が最大となる時間  $t$  を求めよ。
  - ii) この時間  $t$  における  $[I]$  および  $[P]$  を求めよ。
- 4) I について定常状態近似が成立するとき、次の i), ii) に答えよ。
  - i) 最もふさわしい記述を選択肢(a)~(c)の中から1つ選んで記号で答えよ。
    - (a) 律速段階は  $A \rightarrow I$  である。
    - (b) 律速段階は  $I \rightarrow P$  である。
    - (c)  $A \rightarrow I$  と  $I \rightarrow P$  の速度が等しく、律速段階はその両者である。
  - ii) P の積分速度式を求めよ。

## 有機化学

【問1】以下の反応の主生成物 **A**~**G** を化学構造式で書け。シス-トランス異性体のどちらかが選択的に生成する場合は、生成物の立体化学がわかるように書け。ただし、鏡像異性体は区別しなくてよい。



【問2】2-ブロモ-3-メチルペンタンに関し、以下の設問1)~3)に答えよ。

- (2*R*,3*R*)-2-ブロモ-3-メチルペンタンの構造をその立体がわかるように書け。
- (2*R*,3*R*)-2-ブロモ-3-メチルペンタンにナトリウムメトキシドを作用させると、熱力学的により安定な E2 反応生成物が主に得られた。この主生成物の構造を書き、IUPAC 法で命名せよ。
- 2-ブロモ-3-メチルペンタンにナトリウム *tert*-ブトキシドを作用させた場合に得られる主生成物の構造を書き、その理由も答えよ。

【問3】2-ブロモブタンを塩素と光でラジカル塩素化した。生成物として、水素1つが塩素で置換された1塩素置換体のすべての異性体が生成した。図1と図2はいずれかの異性体の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルである。これら1塩素置換体の異性体に関し、以下の設問1)～3)に答えよ。

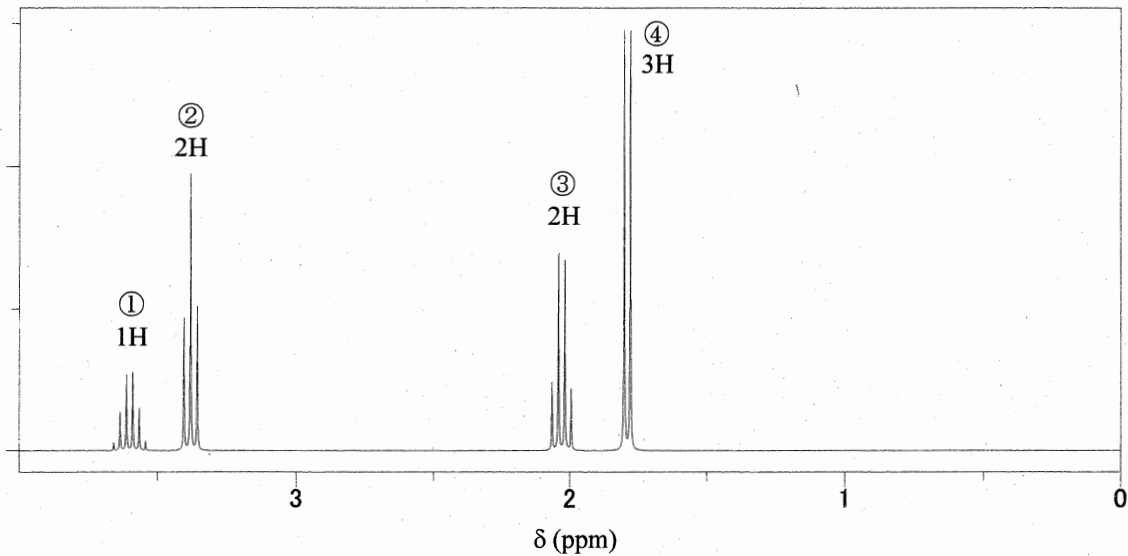


図1

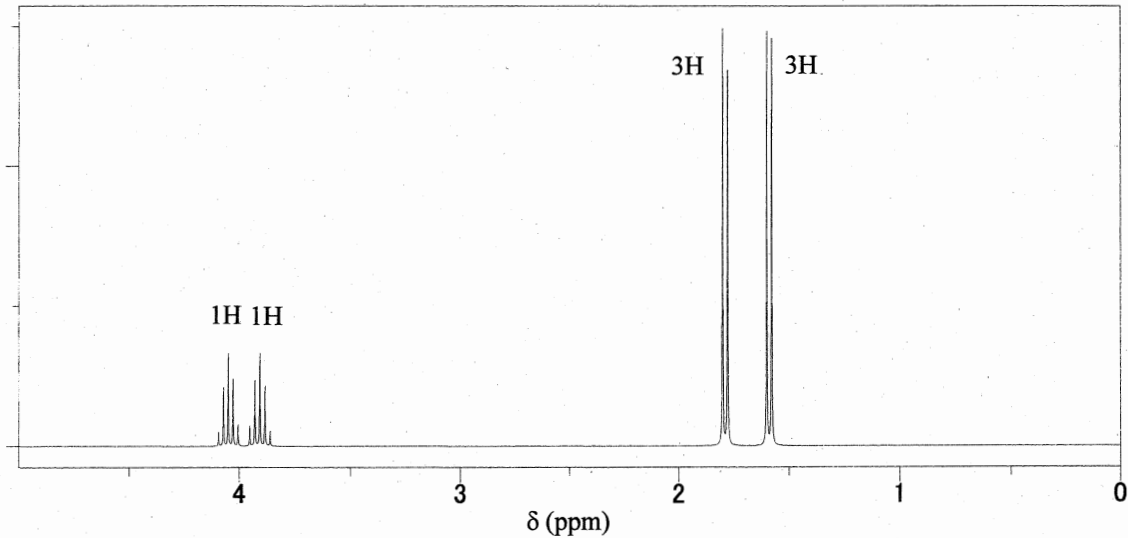


図2

- 1) 図1に該当する化合物の構造を書け。また、ピーク①～④はその化合物のどの水素によるものかを答えよ。
- 2) 図2に該当する化合物の構造を書け。立体化学は示さなくてよい。
- 3) 出発原料として(*R*)-2-ブロモブタンを用いた場合、光学活性が失われるのはどの異性体が構造で示し、その理由も答えよ。

## 生物化学

【問1】図1Aは1~5の5種類のL- $\alpha$ -アミノ酸の側鎖構造を示したものであり、図1Bはそのうちの1つのアミノ酸の水溶液の滴定実験の結果を示したものである。以下の設問に答えよ。

- 1) 図1Bの滴定曲線は、図1Aに示した1~5のアミノ酸のうち、どのアミノ酸のものと考えられるか。最も適切なものを1つ選んで番号で答えよ。
- 2) 図1Bの滴定曲線をもつアミノ酸の等電点を求めよ（小数点第1位まで）。
- 3) あるタンパク質は3と4をアミノ酸残基として多数含有し、水中で球状構造をとる。3と4のアミノ酸はそれぞれ、このタンパク質がとる球状構造の内部と表面のどちらに存在することが多いと考えられるか。理由とともに答えよ。
- 4) 1~5のアミノ酸のなかで、 $\alpha$ ヘリックスを不安定化しかつターンを安定化するはたらきが最も強いものはどれか。番号を1つ選んで理由とともに答えよ。

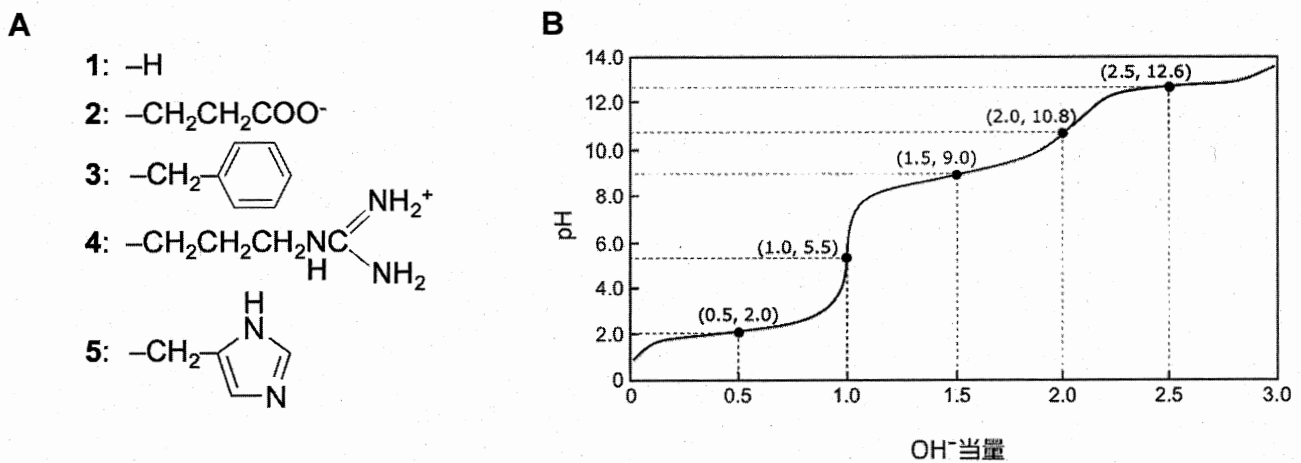


図1. L- $\alpha$ -アミノ酸の側鎖構造 (A) と滴定曲線 (B)

(A)に示した側鎖構造はpH 7.0における構造である。(B)のグラフ中の括弧で示した数字は、それぞれ0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5当量の水酸化ナトリウムで滴定したときのアミノ酸水溶液のpHを表す(黒丸)。例えば(1.0, 5.5)は、1.0当量の水酸化ナトリウムで滴定したときのアミノ酸水溶液のpHが5.5であったことを表す。

【問2】以下の文章を読み、設問に答えよ。

触媒機能をもつタンパク質である酵素は、(i)基質と非共有結合で酵素-基質複合体を形成した後、遷移状態を経て生成物を生じる。基質濃度に対する反応初速度の関係は酵素活性を評価するときに用いられ、反応初速度がミカエリス・メンテンの式で記述できる酵素の場合、酵素の反応特性は(ii)ミカエリス定数  $K_m$  と(iii)触媒定数  $k_{cat}$  で表される。(iv)これらの定数は、酵素溶液に阻害剤を添加すると見かけ上変化することがある。また、(v)酵素によっては、基質濃度と反応初速度の関係がミカエリス・メンテン型とは異なることがある。

- 1) 下線部(i)について、酵素-基質複合体を形成することによって熱力学的にエントロピーは減少する。酵素反応におけるその利点を答えよ。
- 2) 下線部(ii)の  $K_m$  について、基質が生成物に化学的に変化する段階が酵素反応の律速であるとき、酵素濃度[E]、基質濃度[S]、酵素-基質複合体濃度[ES]との関係式を、[E]、[S]、[ES]を用いて書け。
- 3) 下線部(iii)の  $k_{cat}$  を求めるために必要な情報は何か、答えよ。
- 4) 下線部(iv)における阻害剤の添加によって、見かけ上  $K_m$  は変化せず  $k_{cat}$  だけ変化する阻害を何と呼ぶか。また、そのような阻害では、阻害剤は何と相互作用しているのか、答えよ。
- 5) 下線部(v)が示す酵素の1つとしてアロステリック酵素がある。アロステリック酵素では、基質結合部位と異なる部位に阻害剤が結合し、酵素活性が変化する。アロステリック酵素の反応が示す基質濃度と反応初速度の関係をミカエリス・メンテン型の酵素と比較するかたちでグラフに示すとともに、そのアロステリック酵素溶液に阻害剤を添加した時のグラフも示せ。ただし、阻害剤は基質濃度が無限大のときの反応初速度を変化させないとする。



【問3】糖質に関する以下の文章を読み、設問に答えよ。

デンプンは、とアミロペクチンからなる。デンプンをアミラーゼにより分解するとき、 $\alpha$ -アミラーゼは、やアミロペクチンの $\alpha$ -(1 $\rightarrow$ 4)グリコシド結合を順不同に分解する。 $\beta$ -アミラーゼは、アミロペクチンの非還元末端側から、マルトース単位で分解する。アミラーゼがデンプンを分解した後には、枝分かれが多く分解を受けにくいが残る。

- 1) 空欄  と  に当てはまる最も適切な語句をそれぞれ記述せよ。
- 2) アミロペクチンに含まれる $\alpha$ -(1 $\rightarrow$ 4)結合以外のグリコシド結合をすべて記述せよ。
- 3) マルトースを構成する単糖の種類を以下の語群から選び、すべて記述せよ。

<語群>

アラビノース   ガラクトース   キシロース   グルコース  
 フルクトース   マンノース   リブロース   リボース

- 4) グルコースが水溶液中に存在するとき、以下に示す構造 **A**~**C** のうち、熱力学的に最も安定なものを1つ選び記号で答えよ。また、その理由を説明せよ。
  - A** 環状構造をもつ $\alpha$ -D-グルコピラノシド
  - B** 環状構造をもつ $\beta$ -D-グルコピラノシド
  - C** 開環した構造をもつD-グルコース

【問4】クエン酸回路は、下記のA~Hの酵素（複合体）による反応経路である。以下の文章を読み、設問に答えよ。

- A. アコニターゼ
- B. イソクエン酸デヒドロゲナーゼ
- C. 2-オキシグルタル酸デヒドロゲナーゼ複合体
- D. クエン酸シンターゼ
- E. コハク酸デヒドロゲナーゼ複合体
- F. スクシニル CoA シンテターゼ
- G. フマラーゼ
- H. リンゴ酸デヒドロゲナーゼ

1) i) ~ iv) のそれぞれについて関係の深い酵素（複合体）を記号A~Hの中からすべて選べ。繰り返し選んでもよい。

- i) 基質レベルのリン酸化にかかわる。
- ii) ミトコンドリア内膜に存在する。
- iii) グリオキシル酸経路に含まれない。
- iv) アセチル CoA とオキサロ酢酸の縮合反応にかかわる。

2) 解糖系の中間体のホスホエノールピルビン酸やピルビン酸が1つの酵素によってオキサロ酢酸に変換される反応がある。この反応が必要になるのは、どのような状態のときか、答えよ。

3) 多くの細菌ではA~Hのいくつかの酵素（複合体）をもたないことから、クエン酸“回路”としての機能はもっていない。それにもかかわらず、A~Hの一部の酵素（複合体）をもつ理由を説明せよ。

## 化学工学

【問1】原料ガスとして化学種 A (モル流量  $100 \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1}$ ) と化学種 B (モル流量  $600 \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1}$ ) を流通式反応器に供給する。反応器には、原料ガスとともに不活性ガス E を、化学種 B の 4 倍のモル流量で供給する。このとき式(1)および(2)の気相反応により主生成物 C と副生成物 D が生成し、式(1), (2)以外の反応は起きないものとする。また、反応器内の圧力は一定と見なしてよいものとする。



化学種 A はこれらの反応により、反応器において 100% 転化した。また、反応器出口における主生成物 C の収率は、供給される化学種 A に対して 80.0%であった。計算には、表に示す物性値を使用せよ。なお、定圧モル熱容量  $C_p$  は温度によって変化しないものとする。数値は有効数字 3 桁で答えよ。

表 各化学種の熱力学物性値

化学種 (すべて気体)	標準生成モルエンタルピー $\Delta_f H^0$ [ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ] (298 K)	定圧モル熱容量 $C_p$ [ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ]
A	-100.0	10.0
B	0	30.0
C	-200.0	35.0
D	-79.5	25.0
E	0	25.0

- 1) 流通式反応器の外部との熱エネルギーのやり取りはなく、流体 (ガス) の運動エネルギーも位置エネルギーも無視できるものとして以下に答えよ。
- (a) 298 K で原料ガスと不活性ガスを反応器に供給したときの、反応器に流入する 1 分間あたりのエンタルピー  $H_1$  [ $\text{kJ} \cdot \text{min}^{-1}$ ] を求めよ。
- (b) 反応器出口における化学種 B と化学種 D のモル流量 [ $\text{mol} \cdot \text{min}^{-1}$ ] をそれぞれ答えよ。
- (c) 反応器出口の温度が  $T$  [K] であったときの、反応器から流出する 1 分間あたりのエンタルピー  $H_2$  [ $\text{kJ} \cdot \text{min}^{-1}$ ] を、温度  $T$  の関数として記せ。

解答は、以下の空欄  と  に当てはまる適切な数値を答えよ。

$$H_2 [\text{kJ} \cdot \text{min}^{-1}] = \text{ア} + \text{イ} \times (T - 298)$$

- (d) 設問(a)~(c)の解答をもとに、反応器出口での温度  $T$  [K] を求めよ。

- 2) 外部との熱エネルギー交換が可能な流通式反応器に、298 K で原料ガスと不活性ガスを供給した。反応器から  $Q$  [ $\text{kJ} \cdot \text{min}^{-1}$ ] だけ除熱したところ、反応器出口温度は 348 K となった。除熱しても、反応器出口のガス組成には変化が生じなかったものとし、除熱量  $Q$  [ $\text{kJ} \cdot \text{min}^{-1}$ ] を求めよ。ただし、流体 (ガス) の運動エネルギーも位置エネルギーも無視できるものとする。

【問2】身のまわりに広く存在する粘性流体の流動現象を理解することは、流体に関する適切な工業的操作を行う上で極めて重要である。以下の文章中の空欄 **ア** ~ **サ** に当てはまる適切な語句や数字、文字式を答えよ。

分子粘性係数  $\mu$  のニュートン流体が、図1に示すように水平円管の中を軸対称かつ定常な層流で流れている。この円管内の円筒状の流体要素（半径  $r$ 、長さ  $L$ ）に作用する力のつり合いを考える。流体要素に作用する上流面および下流面の圧力をそれぞれ  $P_1$  および  $P_2$ 、流体要素の側面に作用するせん断応力を  $\tau$ 、円管の半径を  $R$  とする。流体要素の上流面に作用する力と流体要素の下流面に作用する力の差が、流体要素の側面に作用するせん断応力とつり合っている定常な流れを形成していると思えることができ、上流から下流に向かって圧力が低下することを考慮して、力のつり合いを等式で表すと、

$$\pi r^2 (\text{ア}) = \text{イ} \cdot \tau \tag{1}$$

となる。式 (1) を整理すると、せん断応力は

$$\tau = \text{ウ} \tag{2}$$

で表される。一方、ニュートン流体では粘性法則が成立する。この法則に基づき、せん断応力を流れ方向の流体の速度  $u$  と半径方向距離  $r$  を用いて表すと、

$$\tau = \text{エ} \tag{3}$$

と表現される。式 (2) と式 (3) より、 $\tau$  を消去して整理すると、次式を得る。

$$\frac{du}{dr} = \text{オ} \tag{4}$$

式 (4) を壁面で流体の速度が 0 であることを考慮して積分すると、管内の速度分布を表す次式が得られる。

$$u = \text{カ} \tag{5}$$

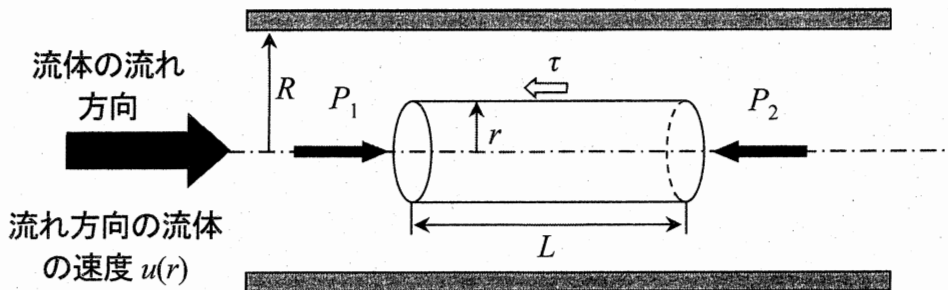


図1 水平管内の流体要素に作用する力

式 (5) はニュートン流体における円管内の層流の速度分布を与えることから、式 (5) を積分して円管を流れる流体の流量を表す式を求めることで、流量と円管の長さ方向の圧力差の関係を求めることができる。この原理を用いた粘度計を **キ** の粘度計という。内径および長さが既知の細管にニュートン流体を流通させ、その流量と圧力差を測定することで、流体の分子粘性係数を求めることができる。

ところが流速が増加すると、運動量の拡散は分子粘性が支配する層流状態から、**ク** の運動が支配する **ケ** 状態に移行する。この、流体の流動状態の変化を支配する無次元数が **コ** の実験により見出された。その発見者にちなんで、流動状態は **コ** 数で整理されている。円管内の流れにおいて層流から **ケ** への遷移は、この無次元数の値が **サ** あたりで起きることが知られている。