

令和4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。

令和4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]

【他系，他学部，他大学からの受験者】

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科目の中から，3科目を選択して解答すること。
2. 試験時間は14：15～16：30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。

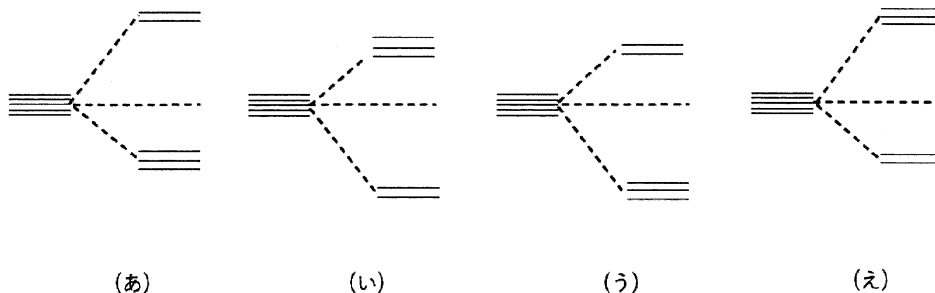
## 無機・物理化学

【問1】コバルト金属とその化合物について、以下の文章を読み、設問に答えよ。

原子番号27のコバルト (Co) 原子の3d電子の数は  個で、その単体の金属はレアメタルの1つとして知られ、室温  磁性を示す。結晶構造は、(A)低温では六方最密構造をとるが、およそ500°Cで面心立方格子構造へと変化する。 Coは主に+2,+3または+4の複数の酸化数を取り、それら異なる酸化数の状態の間を可逆的に変化する。例えば、Coイオンは多くの(B)6配位錯体を形成するが、中心イオンの(C)Coの酸化数が+2と+3の間で変化する錯体は光触媒や色素増感太陽電池のメディエータとして用いられることもある。また、固体酸化物中のCoイオンは、例えば、 電池の正極材料として使用されているLiとの複酸化物である $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ では、 $x$ で示すように充放電に伴うLiイオンの脱挿入により、酸化数が  と  の間で変化している。

- 1) 文中の  ~  に入る最も適切な語句・数値を答えよ。
- 2) 文中の  と  に入るCoの酸化数を答えよ (順不同)。
- 3) 下線(A)について、化学量論組成が同じで3次元構造の異なる結晶を何と呼ぶか。
- 4) 下線(B)に関連して、金属状態で縮退していたCo原子の5つの3d軌道は、6配位錯体を形成すると分裂する。以下のi)とii)に答えよ。
  - i) この3d軌道の配位子場分裂として最も適切なものを以下の選択肢から選び、(あ) ~ (え)の記号で答えよ。

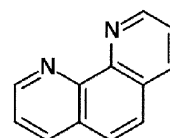
<選択肢>



ii) 錯イオン  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  の水溶液の色はピンク色だが、 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  の水溶液の色は青色である。この色の違いの理由を答えよ。

5) 下線(C)に関連して、異なる配位子をもつ以下の2組の Co 錯体では、Co 中心イオンの+2 と+3 の酸化状態変化の標準電極電位が異なる。その理由を述べよ。ただし、配位子である  $\text{NH}_3$  と phen の共役酸の  $\text{p}K_a$  値は、それぞれ 9.25 と 4.84 である。

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  と  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$       標準電極電位 +0.058 V  
 $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{3+}$  と  $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{2+}$       標準電極電位 +0.330 V



注) 配位子 phen は、1,10-フェナントロリンを表す(右図)。

配位子 phen

6) 組成式が  $\text{CoCl}_3 \cdot m\text{NH}_3$  ( $m$  は自然数) の 6 配位錯体がある。以下の i) と ii) に答えよ。

i) この錯体を水溶液に溶かし、十分な硝酸銀を加えたところ、この錯体 1 mol あたり、1 mol の  $\text{AgCl}$  が沈殿した。 $m$  の値を求め、この錯体の化学式を例) にならって答えよ。

例)  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$

ii) この Co 錯イオンの幾何異性体を図示せよ。

【問2】気液平衡にある純物質に関する以下の設問に答えよ。必要に応じ、囲みに示した物理定数，数値等を用いてよい。

1) この系の自由度  $F$  を答えよ。

2) 状態図において気相と液相の境界での圧力の温度依存性を表す式(1)を導出せよ。

$$dp/dT = \Delta_{\text{vap}}S/\Delta_{\text{vap}}V \quad (1)$$

ここで， $p$ : 圧力， $T$ : 絶対温度， $\Delta_{\text{vap}}S$ : モル蒸発エントロピー， $\Delta_{\text{vap}}V$ : 蒸発に伴うモル体積変化を表す。

3) 通常沸点 (373 K, 1 atm) で気液平衡にある水について，水のモル蒸発エントロピー  $\Delta_{\text{vap}}S$  を計算せよ。

4) 通常沸点で気液平衡にある水について，圧力を 0.100 atm 減少させた。このときの沸点を計算し，小数点以下を四捨五入して整数値で答えよ。ただし水蒸気は完全気体であり  $\Delta_{\text{vap}}S$  はこの圧力，温度範囲で一定であるとする。また，気体のモル体積  $V_m(\text{g})$  と液体のモル体積  $V_m(\text{l})$  との間には， $V_m(\text{g}) \gg V_m(\text{l})$  の近似が成り立つとしてよい。ここで，(g): 気体，(l): 液体を表す。

気体定数  $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

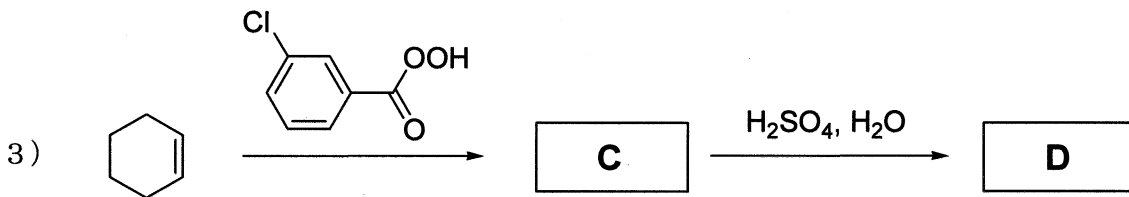
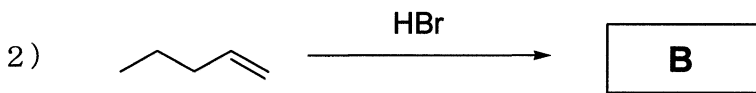
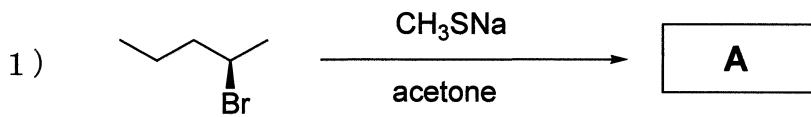
1 atm = 101.325 kPa

1 J = 1 Pa m<sup>3</sup>

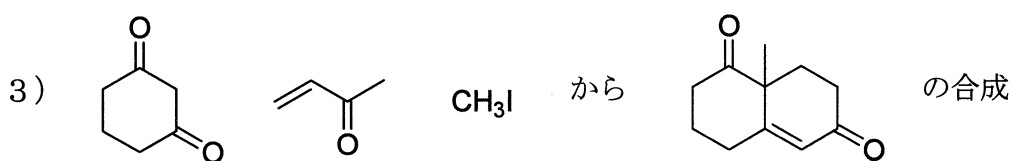
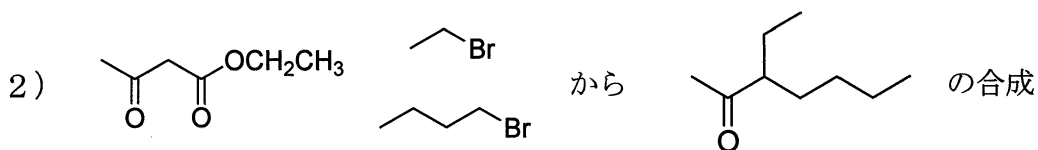
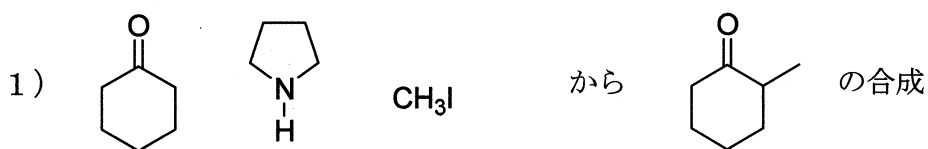
通常沸点における水の標準モル蒸発エンタルピー  $\Delta_{\text{vap}}H = 40.7 \text{ kJ mol}^{-1}$

## 有機化学

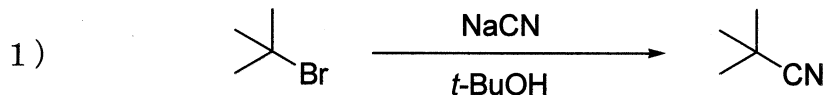
【問1】以下の反応の主生成物 **A**~**D** を化学構造式で書け。シス-トランス異性体のどちらかが選択的に生成する場合は、生成物の立体化学がわかるように書け。**A** 以外は鏡像異性体を区別しなくてよい。



【問2】以下の1) ~ 3) に関して、出発物質から生成物を合成する反応経路を示せ。反応試薬も示すこと。



【問3】以下の1), 2)の反応の反応機構を書け。その際, 反応中間体も書き, 電子の動きは巻き矢印で示すこと。



【問4】以下の文章を読み, 1) ~ 3)に答えよ。

分子式  $C_{11}H_{14}O_2$  のエステルを水酸化ナトリウム水溶液で加水分解した後, 塩酸で中和すると化合物 **E** と化合物 **F** が得られた。**E** の分子式は  $C_7H_6O_2$  であり,  $^1H$  NMR スペクトルでは  $\delta$  7.0~8.5 ppm に 5H,  $\delta$  12 ppm 付近に幅広い 1H のピークが, 赤外吸収スペクトルでは a)  $3000\text{ cm}^{-1}$  付近に幅広い吸収 と b)  $1700\text{ cm}^{-1}$  付近に強い吸収 が観測された。一方, **F** の分子式は  $C_4H_{10}O$  であり, 下図の  $^1H$  NMR スペクトルを示した。

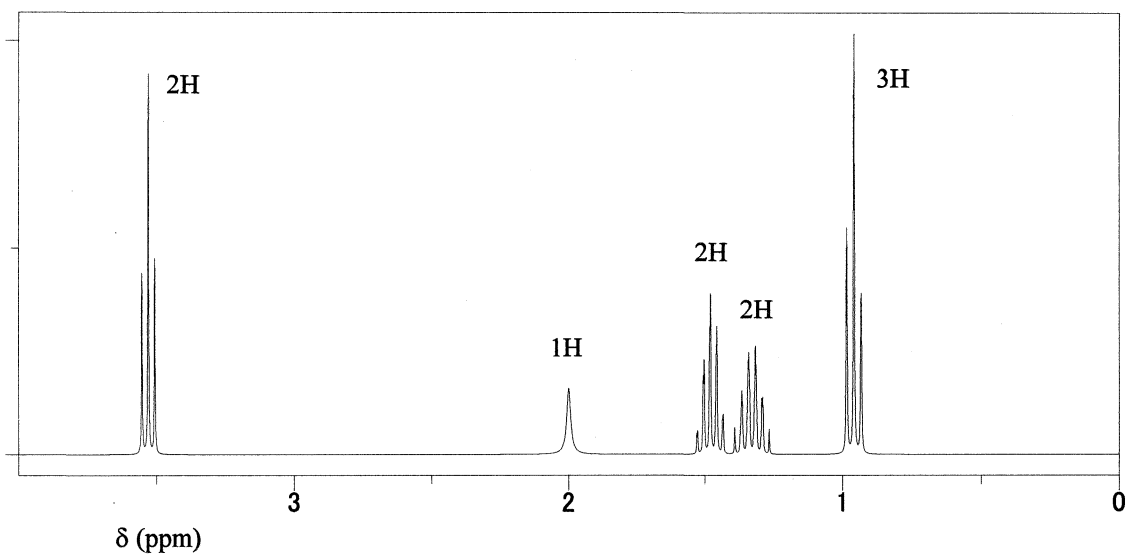


図 化合物 **F** の  $^1H$  NMR スペクトル ( $CDCl_3$  溶媒中)

- 1) **E**, **F** を化学構造式で示せ。
- 2) 下線部 a) および b) はそれぞれ **E** のどの結合に由来するのかを答えよ。
- 3)  $\delta$  3.5 ppm 付近の 3 重線 (2H) は **F** のどの水素に由来するのかを答えよ。

## 生物化学

【問1】アミノ酸とタンパク質の構造に関する以下の文章を読み、設問に答えよ。

タンパク質は  種類の標準アミノ酸からできている。これらのアミノ酸は、キラルな炭素をもたない  を除き、すべて  である。タンパク質中のアミノ酸残基は  結合で直列に結ばれており、(i)この結合は極性をもち平面的である。(ii)タンパク質の構造には階層性があり、それは一次構造、二次構造、三次構造、四次構造という4つのレベルに分けて理解される。

1) 空欄  ~  に入る最も適切な数字または語句を、対応する語群からそれぞれ1つずつ選んで答えよ。

<空欄  の語群>

3, 4, 20, 64, 100

<空欄  の語群>

アラニン, イソロイシン, グリシン, スレオニン, プロリン

<空欄  の語群>

*cis*-型, D-型, L-型, *meso*-型, ラセミ体

<空欄  の語群>

イオン, エステル, ジスルフィド, 水素, ペプチド

2) 下線部(i)について、この結合が極性をもち平面的である理由を、その共鳴構造に基づいて説明せよ。

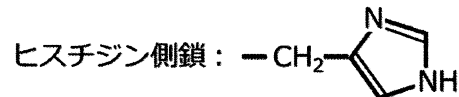
3) 下線部(ii)について、タンパク質の一次構造、二次構造、三次構造、四次構造の定義をそれぞれ説明せよ。



【問2】以下の文章を読み，設問に答えよ。

酵素では，ポリペプチドが立体構造を形成することで，(i)触媒作用に必要なアミノ酸の側鎖が活性部位へ配置される。そして，(ii)活性部位に基質が結合して酵素-基質複合体が形成された後，生成物への反応が触媒される。(iii)酵素の活性は溶液の pH に影響を受け，最適な pH はそれぞれの酵素で異なる。また，酵素によっては，(iv)酵素の触媒反応を阻害する分子が存在する。

- 1) 下線部(i)について，活性部位に配置されるアミノ酸の側鎖の特性について述べよ。
- 2) 下線部(ii)について，反応初速度がミカエリス・メンテンの式に従う酵素を考える。基質濃度に対する反応初速度の変化を，ミカエリス定数  $K_m$  の情報を含めて図示せよ。
- 3) 下線部(iii)について，あるセリンプロテアーゼは，pH 8~9 で最も高い触媒活性を示す。このセリンプロテアーゼの活性部位にはセリン残基があり，この残基の側鎖が pH 8~9 で適切なイオン化状態になるためには，アスパラギン酸残基とヒスチジン残基が必要である。pH 8~9 付近における，これらの残基の側鎖間の相互作用を図示せよ。  
 なお，セリン，アスパラギン酸，ヒスチジンの側鎖の電荷をもっていないときの構造は，それぞれ以下のとおりである。



- 4) 下線部(iv)にある分子は阻害剤と呼ばれ，競合阻害剤 (competitive inhibitor)，不競合阻害剤 (uncompetitive inhibitor)，非競合阻害剤 (noncompetitive inhibitor) がある。下の表は，各阻害剤について，阻害剤が結合する対象，および阻害剤の添加による見かけ上の  $K_m$  値の変化をまとめたものである。表の空欄ア~カに当てはまる最も適切な語句を下記の語群からそれぞれ選んで答えよ。ただし，選択は1つとは限らない。

表

阻害剤	阻害剤が結合する対象	見かけ上の $K_m$ 値の変化
競合阻害剤	ア	イ
不競合阻害剤	ウ	エ
非競合阻害剤	オ	カ

<語群>

阻害剤が結合する対象：酵素，酵素-基質複合体

見かけ上の  $K_m$  値の変化：増加する，減少する，変わらない

【問3】以下の文章を読み、設問に答えよ。

脂肪酸のなかでも、ア脂肪酸とよばれるものには、植物油に多く含まれるリノール酸 (イ) や植物と魚に含まれるリノレン酸 (ウ) などがあり、ヒトはこれらを合成できない。ヒトを含む哺乳動物は、ア脂肪酸からそれ以外の多価エ脂肪酸を合成することができる。動物が合成できる脂肪酸は、オレイン酸 (オ)、パルミチン酸 (16:0)、カ (18:0) などがある。生体内に含まれる脂肪酸の多くは、炭素数が12~20個の間であることが多く、(i)ほとんどが偶数である。

生きている細胞の内部には、遊離脂肪酸はほとんどない。ほとんどの脂肪酸は (ii)エステル化されており、複雑な脂質になっている。

- 1) 空欄ア~カに当てはまる最も適切な語句または表記を下の語群から選び、それぞれ答えよ。

<語群>

アラキジン酸, ステアリン酸, ベヘン酸, ミリスチン酸, ラウリン酸,  
必須, 不飽和, 飽和, 18:1, 18:2, 18:3, 18:4

- 2) 下線部 (i) について、その理由を説明せよ。
- 3) 下線部 (ii) について、エステルの  $\text{RC}=\text{O}$  部分の官能基の名称を答えよ。
- 4) 脂肪酸の融点を決定する分子構造上の特徴について3つあげよ。
- 5) コレステロールについて、その構造的特徴および生体膜内における機能を答えよ。

【問4】以下の文章を読み、設問に答えよ。

解糖系と糖新生はそれぞれ異化と同化の経路であり、逆方向の関係にある。解糖系の10個の酵素反応のうち、代謝的に不可逆な反応は  個ある。そのためこれら  個に対応する糖新生の反応においては、解糖系とは異なる酵素がそれぞれ用いられる。解糖系の (i) ピルビン酸キナーゼの反応 と逆方向の関係にある糖新生の反応経路は生物によって異なり、真核細胞では (ii) 複数の酵素反応で構成されている。ヒトにおいては、筋肉や赤血球で解糖により生成した乳酸は血流にのって  に運ばれ、糖新生によりグルコースが生成される過程がある。この一連の過程は  回路とよばれる。

- 1) 空欄  ~  に当てはまる最も適切な語句または数字をそれぞれ答えよ。
- 2) 下線(i)における酵素反応ではピルビン酸が生成物となる。
  - a) この酵素反応の基質となる三炭素の代謝中間体の名称を答えよ。
  - b) 真核細胞におけるこの酵素反応は、細胞内のどこで生じるのか、答えよ。
- 3) 下線(ii)において、ピルビン酸から生じる四炭素の代謝中間体の名称を答えよ。
- 4) 種子植物の発芽時には、アセチル CoA から糖が生産される経路があり、それは3つの経路(回路)から構成される。糖新生はそのうちの1つである。残りの2つの経路(回路)の名称を答えよ。

## 化学工学

【問1】以下の文章を読み、設問1)～4)に答えよ。

ある流体が図1に示すような管路を流れている。入口1（高さ $Z_1$ ）での流体1 kgあたりの内部エネルギーを $U_1[\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}]$ 、比容積を $v_1[\text{m}^3\cdot\text{kg}^{-1}]$ 、平均流速を $\bar{u}_1[\text{m}\cdot\text{s}^{-1}]$ 、圧力を $P_1[\text{Pa}]$ とし、出口2（高さ $Z_2$ ）での内部エネルギー、比容積、平均流速、圧力をそれぞれ $U_2[\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}]$ 、 $v_2[\text{m}^3\cdot\text{kg}^{-1}]$ 、 $\bar{u}_2[\text{m}\cdot\text{s}^{-1}]$ 、 $P_2[\text{Pa}]$ とする。

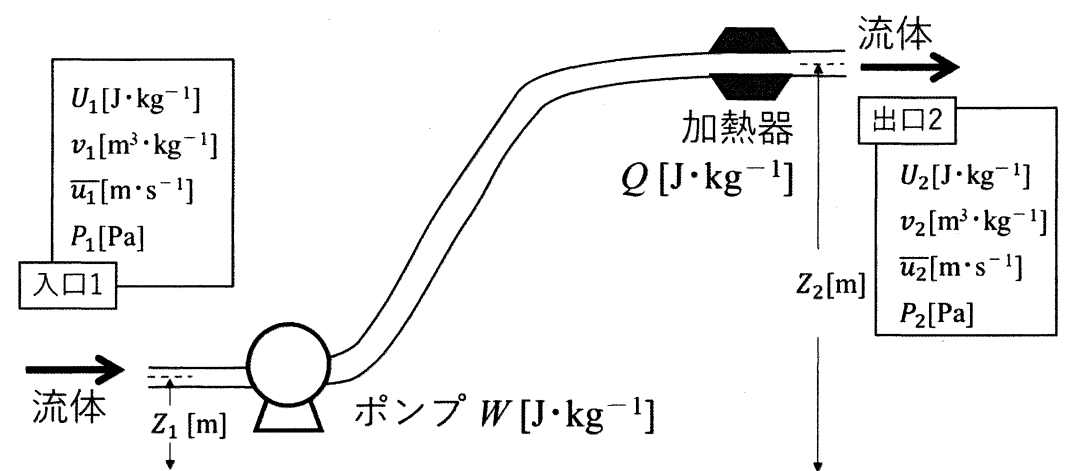


図1 管路を流れる流体の概略図

また、管路を流れる過程でポンプおよび加熱器により外界から与えられる流体1 kgあたりの仕事と熱をそれぞれ $W [\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}]$ と $Q [\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}]$ とする。機械的エネルギー損失が無視できる場合、流体1 kgあたりのエネルギー収支式は、重力加速度の大きさを $g [\text{m}\cdot\text{s}^{-2}]$ とし入口1と出口2について整理すると、式(1)のように表すことができる。

$$gZ_1 + \frac{\bar{u}_1^2}{2} + P_1 v_1 + U_1 + W + Q = \boxed{\text{ア}} \quad (1)$$

一方、入口1から出口2まで流れる過程で流体の機械的エネルギーの一部が内部摩擦などによって熱エネルギーに変化する。この摩擦に伴う損失エネルギー（摩擦損失エネルギー）を $F [\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}]$ とすると、式(1)は、熱力学第一法則から、次のように表すことができる。

$$gZ_1 + \frac{\bar{u}_1^2}{2} + W = gZ_2 + \frac{\bar{u}_2^2}{2} + \boxed{\text{イ}} + F \quad (2)$$

式(2)は機械的エネルギー収支式と呼ばれる。管路を流れる流体が水のような非圧縮性の場合、流体の密度 $\rho [\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}]$ を一定と見なすことができるので、外界から与えられる仕事 $W$ は式(3)で表すことができる。

$$W = g(Z_2 - Z_1) + \boxed{\text{ウ}} + F \quad (3)$$

式(3)を用いると流体1 kgを輸送するのに必要な仕事 $W [\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}]$ を求めることができる。

- 1) 式(1)中の空欄  にあてはまる適切な文字式を答えよ。  
 2) 式(2)中の空欄  にあてはまる適切な文字式を、次の解答群から選んで答えよ。

①  $\int_{v_1}^{v_2} P dv$       ②  $-\int_{v_1}^{v_2} P dv$       ③  $\int_{P_1}^{P_2} v dP$       ④  $-\int_{P_1}^{P_2} v dP$

- 3) 式(3)中の空欄  にあてはまる適切な文字式を答えよ。  
 4) 大気開放された水槽 A と B が、図 2 のように設置されている。内径 40.0 cm の配管とポンプを使って、水槽 A に大量に貯められた水（流体）を、高さ 5.00 m に設置された出口（水槽 B）まで体積流量  $180 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  で汲み上げたい。この汲み上げ過程における摩擦損失エネルギーは、 $5.00 \times 10^{-2} \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$  であった。水槽 A の貯水面積は十分に大きく、水を汲み上げても水槽 A の水面は低下しないと見なしてよい。また、高低差 5.00 m による気圧差は無視できるものとする。この汲み上げ過程において配管を流れる水の平均流速  $[\text{m} \cdot \text{s}^{-1}]$  と、ポンプが水  $1.00 \text{ kg}$  に与えなければならない仕事  $[\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}]$  をそれぞれ有効数字 3 桁で求めよ。ただし、重力加速度の大きさは  $9.81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$  として計算せよ。

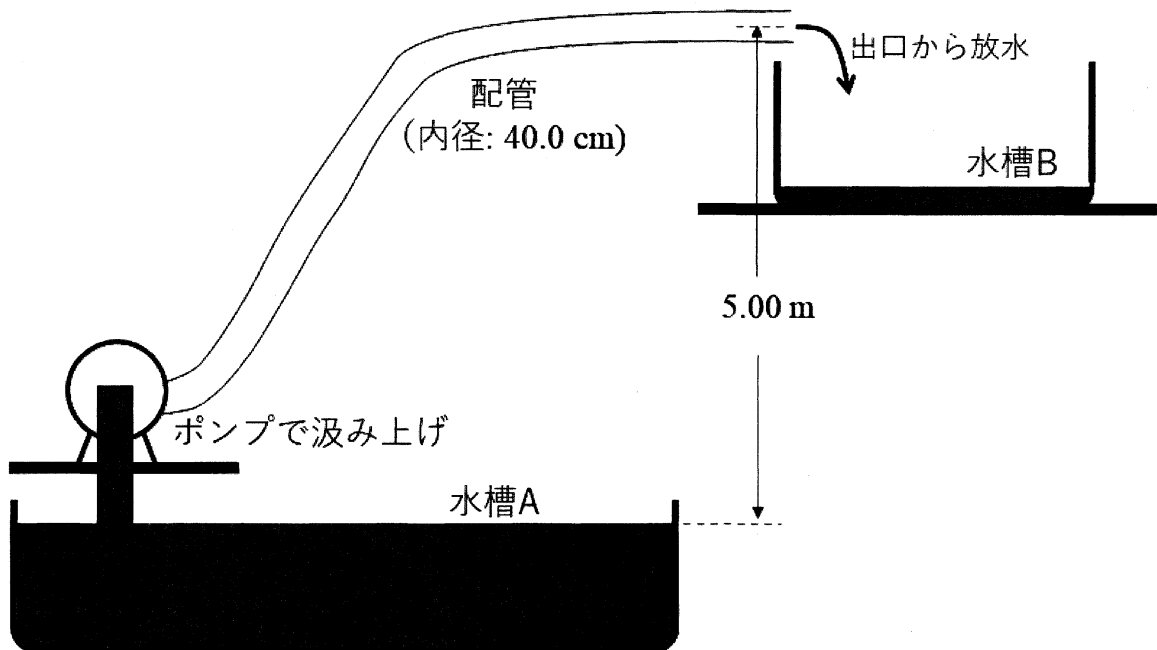


図 2 ポンプを利用した水の汲み上げ過程の概略図

【問2】伝熱と調湿に関する以下の文章を読み、設問1), 2) に答えよ。

温度を測定する場合には、 効果を利用する熱電対が広く用いられている。熱電対は裸線のまま用いられることもあるが、耐食性の金属製や磁製の保護管などで先端の測温部周辺を封印し、気体や液体に直接触れないようにして使用する場合が多い。

図3に示す加熱炉がある。炉内のガスの温度  $T_g$  [K] と内壁面の温度  $T_w$  [K] は、それぞれ場所によらず一様と見なせるものとする。ガスの温度を測定するために、炉内に磁製保護管で覆われた熱電対を吊り下げて設置した。炉内にはバーナーによる穏やかな気流が生じており、また熱電対を通しての熱損失はないものとする。ここで炉内の熱平衡状態を仮定すると、熱電対の測温部の示す温度  $T_t$  [K] は、対流と熱放射による伝熱によって決定される。まず、測温部の熱伝達係数を  $h$ 、表面積を  $A_t$  とすれば、周囲気流により測温部に伝達される対流伝熱量  $Q_c$  は、

$$Q_c = \text{イ} \quad (1)$$

となる。続いて熱放射について考える。ここで炉の内壁面は黒体と見なすことができ、炉の内容積は測温部の大きさに対して十分に大きく、ガスの関与する熱放射は無視できるものとする。測温部の磁製保護管の放射率を  $\epsilon_t$ 、ステファン・ボルツマン定数を  $\sigma$  とすると、測温部から炉壁に伝達される伝熱量  $Q_r$  は、

$$Q_r = \text{ウ} \quad (2)$$

と表される。 $Q_c$  と  $Q_r$  は熱平衡状態では相等しいため、式(1)と式(2)よりガスの温度  $T_g$  は

$$T_g = \text{エ} \quad (3)$$

と表される。式(3)より、高温下では放射伝熱が支配的であり、熱電対の測温部の指示する温度と真のガス温度には大きな温度差が生じ得ることがわかる。この温度差を減少させるためには、測定時に \_\_\_\_\_ することなどが有効である。これらを目的として

温度計が市販されている。

調湿(空気調和)の分野では、湿度を測定する方法として乾湿球湿度計が利用される。正確な湿度を測定するためには、 温度の原理より、 \_\_\_\_\_ することが有効であるのは、上記の炉内ガス温度の正確な測定の場合と同様である。

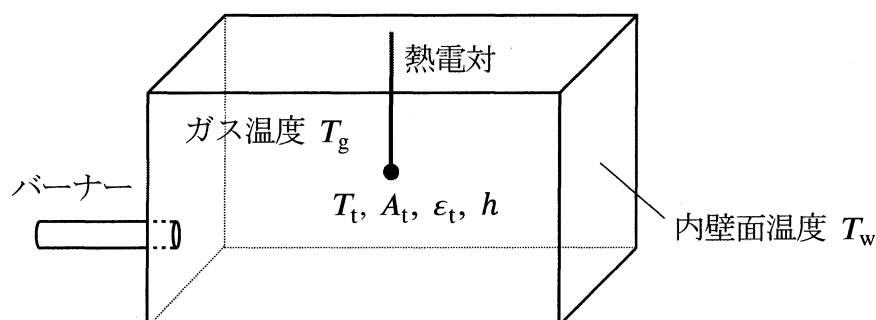


図3 加熱炉内のガス温度計測の模式図

- 1) 文章中の空欄  ~  に当てはまる適切な語句または文字式を答えよ。
- 2) 文章中の二カ所の下線部に共通して入れるべき、有効な手段をふたつ答えよ。