

令和7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所
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. ①無機・物理化学, ②有機化学, ③生物化学, ④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】13族 ホウ素(B)の水素化物とその関連化合物について、以下の文章を読み、設問に答えよ。

+3価のホウ素イオン(B^{3+})と4個の ア イオン(H^-)とが結合した $[BH_4]^-$ は、(A)正四面体型の分子性の陰イオンである。その1価のアルカリ金属イオンとの塩、例えば、(B)Na 塩は大気中で潮解性を示し、水と反応して イ を発生して分解するので、Na 塩は イ 放出剤としての利用が検討されている。また、Li 塩は脱水した有機溶媒中で(c)還元剤として有機合成等の試薬に用いられる。一方、ホウ素-水素化合物の前駆物質として、例えば、(D)Li 塩を三フッ化ホウ素と反応させると無色の気体ジボランを発生させることができる。ジボランは ウ 不足化合物であり、水による加水分解でイ とエ を生じるが、真空ライン中でゆっくりと分解すると高次の水素化ホウ素が得られる。

1) 文章中の ア ~ エ に入る最も適切な語句を答えよ。ただし、エ は化学式で答えよ。

2) 下線部(A)について、 $[BH_4]^-$ 分子イオンの点群は T_d である。以下の i)~iii) に答えよ。

i) $[BH_4]^-$ のルイス構造式を示せ。

ii) $[BH_4]^-$ の分子軌道が、B の 2s 軌道、3つの 2p 軌道および4個の水素の 1s 軌道からなるとした場合、点群 T_d の指標表を参考にして、図1の分子軌道ダイアグラムの概形の空欄 a ~ d に当てはまる軌道の対称種を答えよ。

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$	
A_1	1	1	1	1	1	$x^2+y^2+z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1	
E	2	-1	2	0	0	$(2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2)$
T_1	3	0	-1	1	-1	(R_x, R_y, R_z)
T_2	3	0	-1	-1	1	(x, y, z) (xy, xz, yz)

点群 T_d の指標表

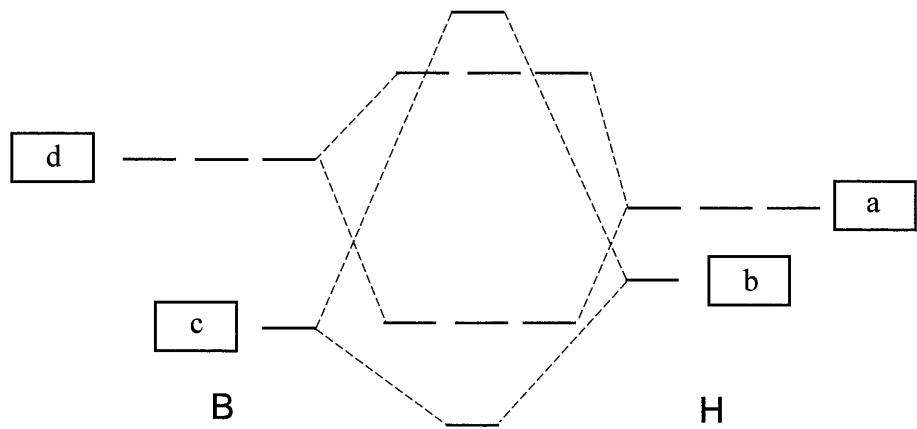


図1 分子軌道ダイアグラム

- iii) ii)の結果に基づき、 $[\text{BH}_4]^-$ がさらに電子を受け取って2価の陰イオンになるかどうかについて議論せよ。
- 3) 下線部(B)について、 KBH_4 や CsBH_4 は潮解性が弱く、大気中でも比較的安定である。その理由を述べよ。ただし、各種イオンのイオン半径は、 $[\text{BH}_4]^-$: 0.205 nm, Na^+ : 0.102 nm, K^+ : 0.138 nm, Cs^+ : 0.170 nm とする。
- 4) 下線部(C)に関連して、 LiAlH_4 と LiBH_4 とでは還元能力が高いのはどちらか。化合物名で答えよ。
- 5) 下線部(D)の反応式を書け。

【問2】次の文章〔I〕および〔II〕を読み、設問1)～6)に答えよ。

〔I〕 単一成分の完全気体の化学ポテンシャル μ の圧力依存性について考える。化学熱力学の基本式(式(1))によってギブズエネルギー G の微小変化 dG は圧力 p および温度 T の微小変化(それぞれ dp, dT)の関数で表される。

$$dG = \boxed{\text{ア}} dp - \boxed{\text{イ}} dT \quad (1)$$

温度一定の条件下では

$$dG = \boxed{\text{ア}} dp \quad (2)$$

となる。これに n [mol]の完全気体の状態方程式を代入し、始状態 i から終状態 f まで積分すると

$$G_f - G_i = \boxed{\text{ウ}} \quad (3)$$

となる。いま、 p_i を標準圧 p° とし、 p_f を任意の圧力 p とすると、式(3)は

$$G = G^\circ + \boxed{\text{エ}} \quad (4)$$

と書きかえられる。ここで G° は標準圧 p° での、 G は圧力 p でのギブズエネルギーを表す。单一成分系の場合、モルギブズエネルギーは化学ポテンシャルに等しいから

$$\mu = \mu^\circ + \boxed{\text{オ}} \quad (5)$$

となり、 μ の圧力依存性が表現できた。

- 1) 空欄 ア ~ オ に入る最も適切な文字式をそれぞれ書け。問題文中で使用されていない表記記号を用いる場合は定義して用いよ。

(〔II〕は次ページに続く)

[II] 実在気体アルゴンについて化学ポテンシャル μ の圧力依存性を調べた。非常に低い圧力では完全気体のようにふるまつたが、(A)気体状態を保ったまま高圧にすると、ある μ を与える圧力 p は完全気体の場合より小さくなつた。また、(B)中間的な圧力では、ある μ を与える圧力 p は完全気体の場合より大きくなつた。ここで、アルゴンの μ を表すのに、式(5)と同じ形の関数で表すことを考える。つまり圧力 p を実効的な圧力すなわちフガシティー f で置き換えて μ を表す。ここで f と p とは

$$f = \phi p \quad (6)$$

で関係づけられ、 ϕ はフガシティー係数と呼ばれる。 ϕ は無次元で、 f は圧力の単位を持つ。 $p \rightarrow$ 力 では $\phi \rightarrow 1$ となる。ある圧力 p での ϕ は式(7)から求めることができる。

$$\ln \phi = \int_0^p ((Z-1)/p) dp \quad (7)$$

ここで Z は圧縮因子である。1 mol のアルゴン（気体）の状態をビリアル状態方程式（式(8)）で表す。

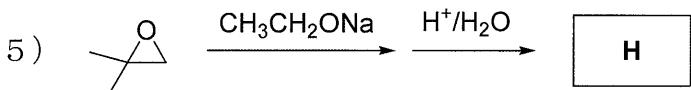
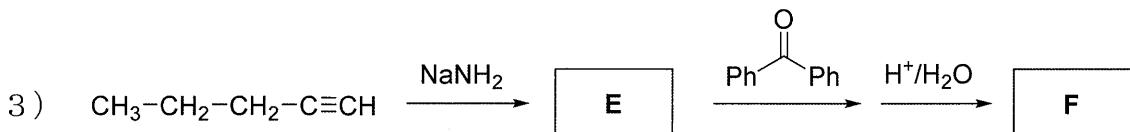
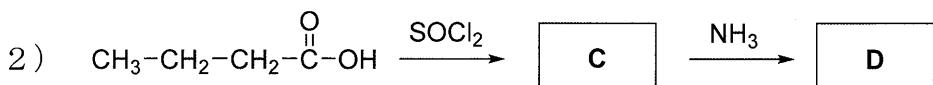
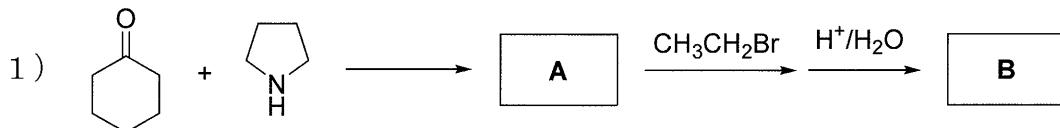
$$pV_m = RT(1 + B'p + C'p^2 + \dots) \quad (8)$$

ここで V_m はアルゴンのモル体積、 R は気体定数、 $B', C' \dots$ はビリアル係数である。これより Z の圧力依存性を求め、式(7)を経て ϕ を計算することができる。これによって f 、ひいては μ を計算することができる。

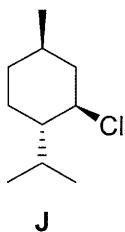
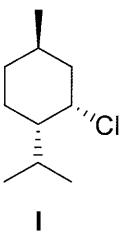
- 2) 下線(A)について、 どうなる理由を説明せよ。
- 3) 下線(B)について、 どうなる理由を説明せよ。
- 4) 空欄 力 に入る数字を記せ。
- 5) 100 atm, 600 K におけるアルゴンの Z を求め、 有効数字 3 術で答えよ。ただし 600 Kにおいてアルゴンのビリアル係数は $B' = 2.42 \times 10^{-4} \text{ atm}^{-1}$ であり、 より高次のビリアル係数は無視できるものとする。
- 6) 100 atm, 600 K におけるアルゴンの f を求め、 有効数字 3 術で答えよ。

有機化学

【問1】以下の反応でおもに生成する有機化合物を化学構造式で書け。



【問2】次の化合物 I, J を $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONa}$ で処理すると、I からは二種類の E2 脱離生成物が、J からは一種類の E2 脱離生成物がそれぞれ得られる。生成物の構造式を書き、その理由を答えよ。



【問3】1-メチルシクロヘキセンを、a), b)の条件で反応したときに得られる主生成物を立体化学がわかるように書け。なお、鏡像異性体は一方を書けばよい。

a) D_2, Pt (触媒)

b) $\text{Br}_2, \text{H}_2\text{O}$

【問4】酢酸エチルの二塩素化体について以下の設間に答えよ。

- 1) すべての二塩素化体を化学構造式で書け。ただし、立体異性体は区別しない。
- 2) 1) であげた異性体のうち、 ^1H NMR スペクトルに次の特徴をもつ化合物をそれぞれ構造式で書け。
 - a) 2つのシングレット（1重線）のみが現れる。
 - b) 図1の ^1H NMRスペクトルを与える。

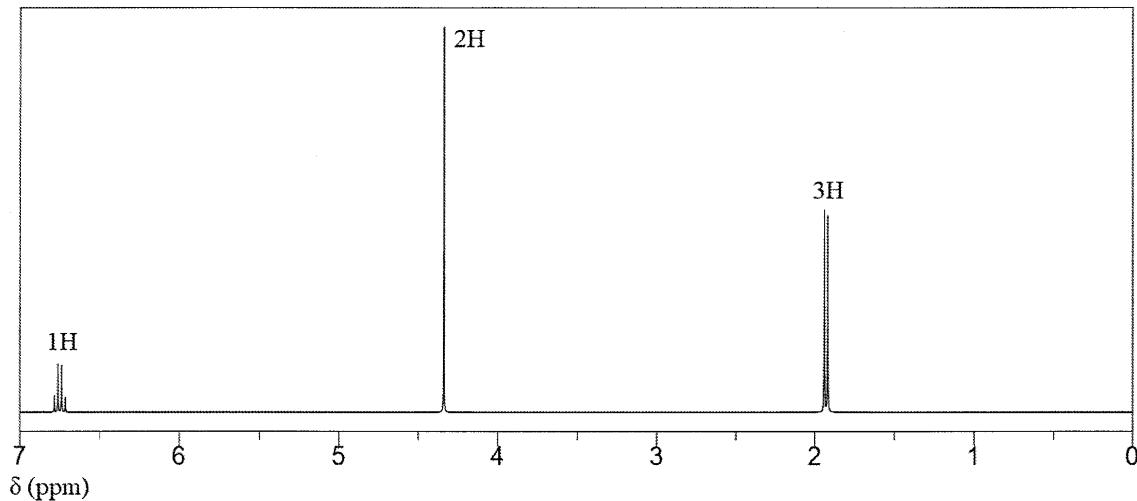


図 1

- 3) 1) であげた異性体のうち、図2の ^1H NMRスペクトルを与える化合物の構造式を書け。また、①～③のシグナルはどの水素に由来するか構造式中に示せ。

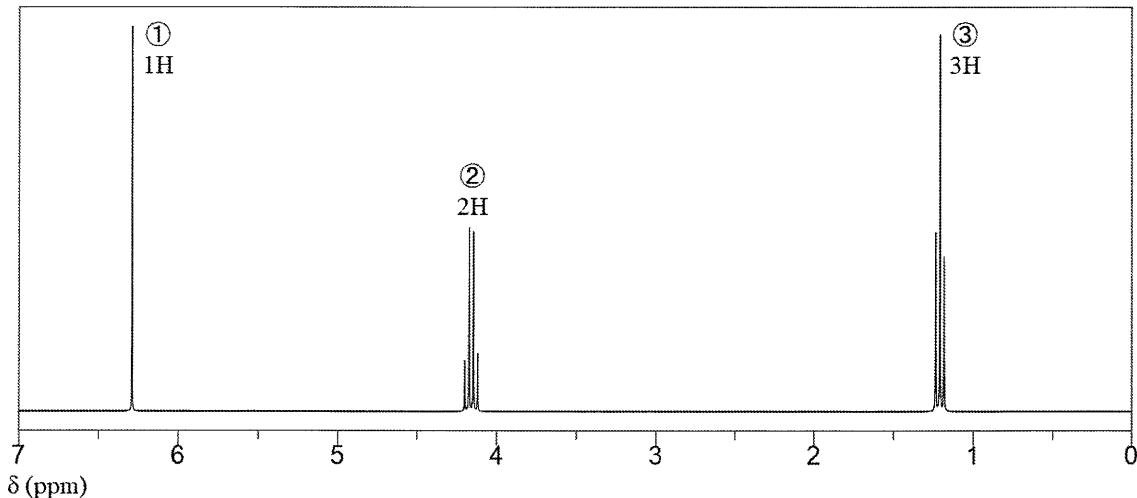


図 2

生物化学

【問1】以下の文章を読み、設間に答えよ。

タンパク質の構造は、一次、二次、三次、四次構造という四つの階層で説明することができる。一次構造とは、タンパク質のアミノ酸残基の配列のことである。また、タンパク質の立体的な構造は、二次構造、三次構造、四次構造によって記述される。これらの立体的な構造を維持している力は基本的には非共有結合である。二次構造とは、ポリペプチドの [ア] の [イ] と [ウ] の間の [エ] で維持される、局所的な規則性のある [オ] のことである。主な二次構造としては、 α ヘリックスと β シートがある。一般的に、 α ヘリックスは [カ] らせん構造をとる。理想的な α ヘリックスでは、らせん一回転に要するアミノ酸残基の数は [キ] であり、N 末端側から n 番目のアミノ酸残基の [ウ] が、[ク] 番目のアミノ酸残基の [イ] と [エ] を形成する。 β シートは、ほぼ完全に伸びたポリペプチドである [ケ] が複数並列配置されることにより形成される。三次構造とは完全に折り畳まれたポリペプチド鎖の形であり、主にポリペプチドの [コ] の間の非共有結合で安定化されている。

1) 空欄 [ア] ~ [コ] に入る最も適切な語句を、それぞれ対応する語群から選んで答えよ。

[ア]	の語群： α 炭素、 N 末端、 C 末端、 主鎖、 側鎖
[イ]	の語群： 解離基、 アミノ基、 アミド水素、 カルボキシ基、 カルボニル酸素
[ウ]	の語群： 解離基、 アミノ基、 アミド水素、 カルボキシ基、 カルボニル酸素
[エ]	の語群： 疎水性相互作用、 ジスルフィド結合、 イオン結合（塩橋形成）、 水素結合、 ファンデルワールス力
[オ]	の語群： コンホーメーション、 ランダムコイル、 ジアステレオマー、 コンフィギュレーション、 二次元構造
[カ]	の語群： 二重、 左巻き、 右巻き、 ランダム
[キ]	の語群： 2.3, 3.6, 4, 5.2, 6.7
[ク]	の語群： $n+2$, $n+3$, $n+4$, $n+5$, $n+6$
[ケ]	の語群： α ストランド、 β ストランド、 β ターン、 ランダムコイル、 ループ
[コ]	の語群： α 炭素、 N 末端、 C 末端、 主鎖、 側鎖

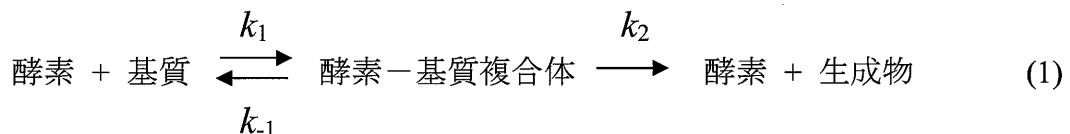
2) タンパク質の四次構造について 100 字程度で説明せよ。

【問2】以下の文章を読み、設間に答えよ。

基質濃度に対する反応初速度は、酵素活性を評価するときに用いられる。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、基質濃度と反応初速度の関係から、(i)ミカエリス定数 (K_m) と基質濃度が無限大のときの反応初速度 (V_{max}) が酵素の機能を示す指標として求められ、(ii) V_{max} が同じ酵素の場合、 K_m が ア ものほど、酵素の触媒効率は高い。また、(iii)酵素溶液への阻害剤の添加はこれら指標を見かけ上変化させることがある。

一方、アロステリック酵素における基質濃度と反応初速度の関係はシグモイド型の曲線になる。これは(iv)基質濃度が低いときは不活性型の立体構造をとっていたものが、基質濃度が高くなるにつれて活性型の構造へ変化するためである。また、酵素によっては、ポリペプチド鎖の一部が共有結合修飾されることで活性が調節されているものがある。この調節の速度はアロステリック制御と比較して イ ものが多い。

1) 下線部(i)について、酵素反応が下記の式(1)で記述できる場合、速度定数 k_1 , k_{-1} , k_2 を用いて、ミカエリス定数を書け。



2) 下線部(ii)について、空欄アに入る適切な語句を下の語群から選び、酵素の機能特性に対するミカエリス定数の解釈を説明しつつ、酵素の触媒効率が高くなる理由を答えよ。

<語群>

大きい、小さい

3) 下線部(iii)において、下記の変化を与える阻害剤の条件を答えよ。

- a) 見かけ上、 K_m を上げる
- b) 見かけ上、 V_{max} と K_m を下げる

4) 下線部(iv)を説明するモデルとして、オリゴマータンパク質を対象とした協奏理論と逐次理論がある。下記のうち、協奏理論にあてはまるものをすべて選び、記号で答えよ。

- ① 1つのオリゴマータンパク質中のすべてのサブユニットが基質に対して親和性が高い状態であるものと、その逆にすべてが低親和性な状態のものの二状態のみが存在する。
- ② 1つのオリゴマータンパク質中に、基質に対して親和性が高いサブユニットと親和性が低いサブユニットが同時に存在する状態がある。
- ③ 基質と結合したサブユニットは、まだ基質が結合していないサブユニットの基質親和性を変化させなくてよい。
- ④ 基質と結合したサブユニットの構造変化は、まだ基質が結合していないサブユニットの基質親和性を変化させるが、その変化量は各サブユニットに平等ではない。

5) 空欄 イ に入る適切な語句を下の語群より選び、答えよ。

<語群>

速い、遅い、変わらない

【問3】生体膜に関する以下の設間に答えよ。

- 1) 脂質二重層の膜透過係数 P (m/s) は、透過する分子の拡散係数 D (m²/s), 膜/水溶液界面における分配係数 K (-), 膜厚 d (m)で表すことができる。 P を D, K, d を用いて表せ。
- 2) トリアシルグリセロールとグリセロリン脂質の一般構造式を示せ。炭化水素鎖は R_1, R_2, R_3, \dots を用い、グリセロリン脂質の頭部はコリン $(-\text{CH}_2)_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ とせよ。
- 3) 生体膜中の脂質分子のふるまいについて、下記 a~e の中で正しい記述のものをすべて選び、記号で答えよ。
 - a. 脂質分子は、熱により長軸のまわりを自由に回転する。
 - b. リン脂質の粘度は、水と比べて 2 倍程度高い。
 - c. リン脂質分子の親水性頭部と疎水性尾部の大きさの比が二重層の曲率に影響を与える。
 - d. 二重層の脂質分子が片方のリーフレットから他方のリーフレットへ移るフリップフロップは、それぞれのリーフレット内での分子の入れ替わりよりも容易に起こる。
 - e. 細菌細胞の脂質二重層では、脂質分子が 1 μm 移動するのに 1 秒しかかかるない。
- 4) コレステロール分子の中で極性を示す官能基はなにか、答えよ。
- 5) 脂質分子中の炭化水素鎖に含まれる不飽和結合の数と、二重層中の脂質分子の流動性の関係について説明せよ。

【問4】以下の文章を読み、設間に答えよ。

(i) クエン酸回路は、アセチル CoA とオキサロ酢酸の縮合反応により始まる多段階のエネルギー代謝経路である。1分子のクエン酸から1分子のオキサロ酢酸に酸化される際に、合計 分子の NADH, 分子の QH₂, 分子の GTP (または ATP) が生産される。一方、(ii) クエン酸回路の中間体は、様々な合成経路の基質にもなることから、生体分子の生産経路としての役割も担っている。

- 1) 空欄 ア ~ ウ に最も適切な数を答えよ。
- 2) 下線部(i)に示す1分子のクエン酸に存在するカルボキシ基の数を答えよ。
- 3) グリオキシル酸経路は、クエン酸回路と類似している。しかし、グリオキシル酸経路では、クエン酸回路にみられるイソクエン酸デヒドロゲナーゼと 2-オキソグルタル酸デヒドロゲナーゼ複合体による酵素反応は生じない。この違いによってもたらされるグリオキシル酸経路の特徴をクエン酸回路と比較して説明せよ。
- 4) 下線部(ii)に示すように、クエン酸回路の中間体が基質として使われた時に生じるアナブロティック反応を説明せよ。
- 5) クエン酸回路の酵素または酵素複合体の中で、ミトコンドリア内膜で機能する酵素または酵素複合体の名称を答えよ。

化学工学

【問1】合成プロセスに関する以下の文章を読み、空欄 [ア] ~ [コ] に当てはまる適切な文字式や数値を答えよ。なお、数値は有効桁数を3桁とし、導出過程も記述すること。

触媒を使用した連続合成のフローを図1に示す。ここで、原料となる分子 A_2 と分子 B_2 が供給され、触媒反応器における温度は 700 K で一定、圧力は 197 atm で一定である。冷却・気液分離器では、製品である分子 AB_3 を液化して系外に取り出す。

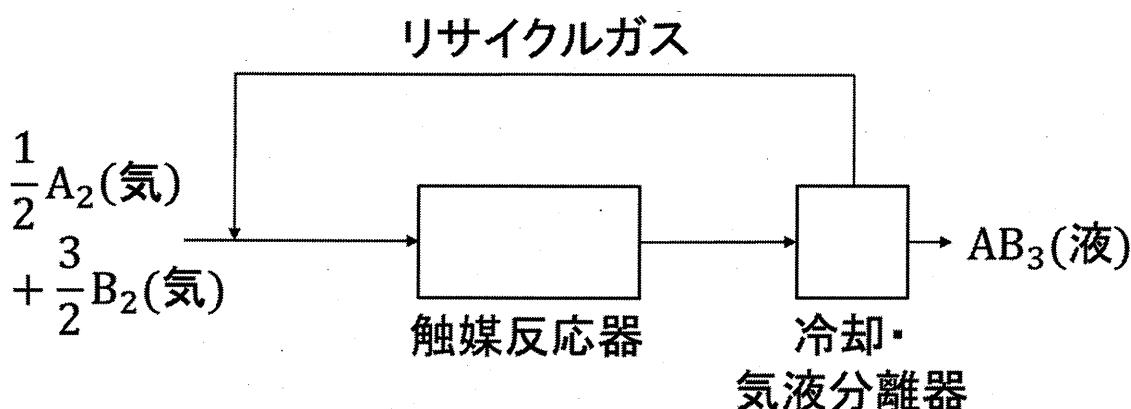
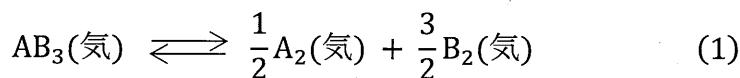


図1 触媒を用いた連続合成のフロー

本プロセスでは AB_3 の生成反応のみが起こり、その平衡は、式(1)で与えられる。



$$K_p = \frac{p_{A_2}^{\frac{1}{2}} p_{B_2}^{\frac{3}{2}}}{p_{AB_3}} = 80.0$$

ここで、 K_p [atm] は平衡定数、 p_i ($i = A_2, B_2, AB_3$) は反応器における各成分の分圧 [atm] である。

触媒反応器で平衡に達することを前提に、本装置を連続定常運転する際の物質収支をとる。

式(1)の量論比から、原料として供給する A_2 の分圧は、[ア] atm、 B_2 の分圧は [イ] atm である。また、式(1)より、生成する 1.00 mol の AB_3 に対

して供給される A_2 は 0.500 mol, 供給される B_2 は 1.50 mol である。平衡時における A_2 の反応率を x_{A_2} とすると、平衡時における各成分の分圧は、 x_{A_2} を用いてそれぞれ次式で表される。

$$p_{A_2} = \boxed{\text{ウ}} \quad (2)$$

$$p_{B_2} = \boxed{\text{エ}} \quad (3)$$

$$p_{AB_3} = \boxed{\text{オ}} \quad (4)$$

式 (2)~(4) と式 (1) の関係から、 x_{A_2} に関する方程式が得られ、これを解くと平衡時における A_2 の反応率は、 $x_{A_2} = \boxed{\text{カ}}$ と求まる。したがって触媒反応器出口での各成分のモル比は、 AB_3 が 1.00 mol に対して A_2 が $\boxed{\text{キ}}$ mol, B_2 が $\boxed{\text{ク}}$ mol となり、この組成のガスが冷却・気液分離器で冷却され、液化した AB_3 が系から製品として除去されて、残りがリサイクルガスとして入口側に戻される。

生成した AB_3 が冷却・気液分離器で全て液化し、系外に除去されると仮定すると、リサイクルガス量は生成する AB_3 1.00 molあたり $\boxed{\text{ケ}}$ mol である。したがって反応器には原料ガスと合わせて AB_3 1.00 molあたり $\boxed{\text{コ}}$ mol の混合ガスが供給されることになる。

【問 2】流動に関する以下の文章を読み、空欄 $\boxed{\text{ア}} \sim \boxed{\text{ソ}}$ に当てはまる適切な文字や文字式を答えよ。

図 2 に示す流管について定常流れを考え、エネルギー保存の法則を適用する。なお、流管におけるエネルギーの損失は無視できるものとする。断面 1, 2 における流体の密度、断面中心の高さ、流体の管断面平均速度、流体の圧力および断面積をそれぞれ $\rho_1, \rho_2, h_1, h_2, u_1, u_2, p_1, p_2, A_1, A_2$ とし、 g を重力加速度の大きさとすると、断面 1 に流入する流体のエネルギーは、断面 2 から流出する流体のエネルギーに等しいため、

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2}(\rho_1 u_1 A_1)u_1^2 + (\rho_1 u_1 A_1)\boxed{\text{ア}} + \boxed{\text{イ}} u_1 \\ &= \frac{1}{2}(\rho_2 u_2 A_2)u_2^2 + (\rho_2 u_2 A_2)\boxed{\text{ウ}} + \boxed{\text{エ}} u_2 \quad (5) \end{aligned}$$

が成り立つ。式 (5) の両辺の第 1 項は運動エネルギー、第 2 項は位置エネルギー、第 3 項は圧力エネルギーを表す。非圧縮性流体では $\rho_1 = \rho_2 = \rho$ であり、流体力学における $\boxed{\text{オ}}$ の式

$$\rho_1 u_1 A_1 = \rho_2 u_2 A_2 = \text{constant} \quad (6)$$

を適用すると、式 (5) は

$$\frac{1}{2}\rho u_1^2 + \boxed{\text{カ}} + \boxed{\text{キ}} = \frac{1}{2}\rho u_2^2 + \boxed{\text{ク}} + \boxed{\text{ケ}} \quad (7)$$

と表される。このような流体のエネルギーの保存式は $\boxed{\text{コ}}$ の式と呼ばれる。

$\boxed{\text{コ}}$ の式は種々の流体の測定法で用いられている。例として、圧力の測定には、図3に示すU字管圧力計(マノメーター)が用いられている。測定したい流体(密度 ρ)とは混じり合わない密度 ρ_l の液体をU字管内に入れて、左右の円管面の圧力差 $\Delta p (= p_3 - p_4)$ を、液柱差 Δh を測定することで求めることができる。圧力差に時間的変動がなければ、式(7)中の左右の第1項は0となる。U字管の左右の上端面を基準位置として、非圧縮性流体における式(7)を適用する。ここで $h_3 = h_4 + \Delta h$ なので、 Δp を Δh を用いて表すと、

$$\Delta p = \boxed{\text{サ}} \quad (8)$$

となり、各流体の密度が既知であれば、液柱差から圧力差を知ることができる。

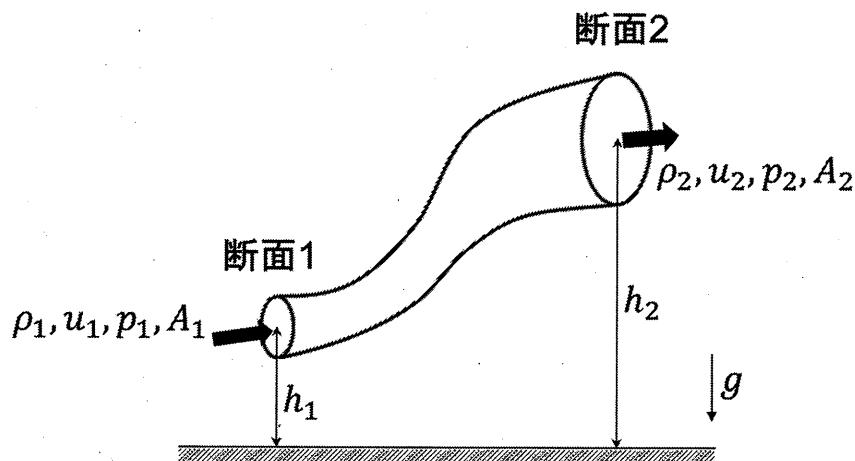


図2 流管の模式図

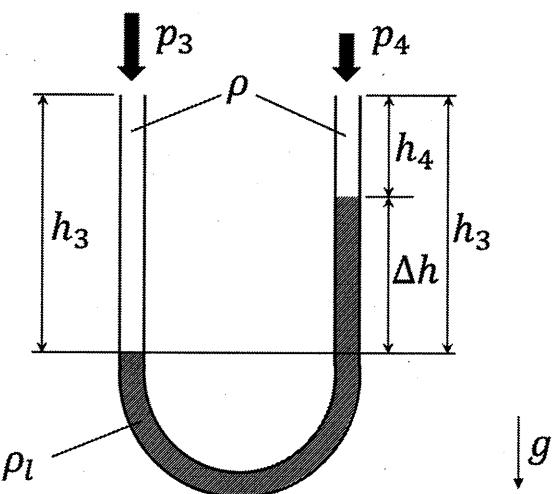


図3 U字管圧力計(マノメーター)の模式図

コの式を利用した流体の速度計測法の1つとして、シ管がある。図4に示すように密度 ρ の流体が速度 u で一様に流れているところに管を流れに正対させると、管の先端の孔に形成されるよどみ点には静圧とスが、管の側面の孔には静圧のみが働く。従って、先端の孔および側面の孔につながっているそれぞれの管の流体が示す圧力の差を測定すれば、スのみを測定することができる。スは以下の文字式で与えられる。

セ

シ管で測定対象とする流体と、前出のマノメーターの液面に作用する流体(密度 ρ)が同一の場合、式(8)とスを等しいとおくと、シ管の先端の流体の速度 u は、

$$u = \text{ソ} \quad (9)$$

と表される。すなわちマノメーターに入れた液体の密度と、流れている流体の密度が既知であれば、液柱差を計測することにより流体の速度を求めることができる。

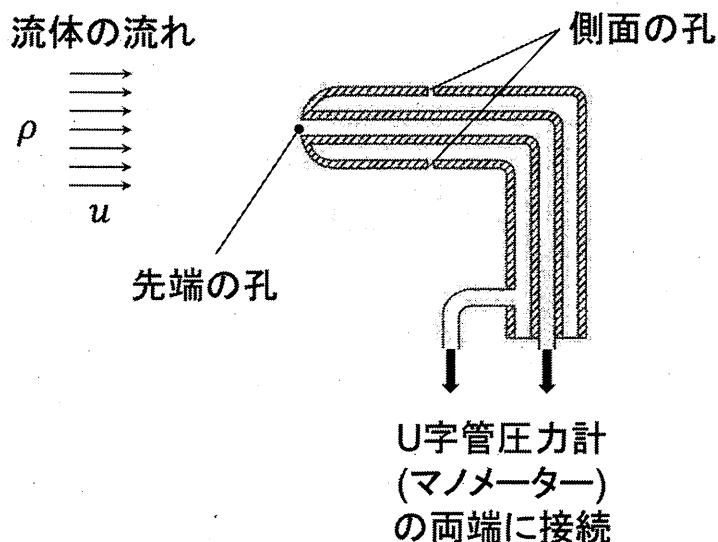


図4 流体中に置かれたシ管の断面の模式図