

令和6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】以下の設問に答えよ。

- 1) 図1にN原子の原子軌道準位とその基底状態を示す。
以下の i)~iii) に答えよ。

i) 3つの2p軌道に電子がスピン方向を揃えてそれぞれ1つずつ軌道に入る。このように電子が原子軌道を占める規則の名称を答えよ。

ii) 2p軌道に電子が占有した状態での軌道角運動量のz成分の期待値はいくらか、理由とともに答えよ。

iii) N原子の電子親和力は、同周期のその前後の原子のそれらよりも小さい値である。その理由を述べよ。

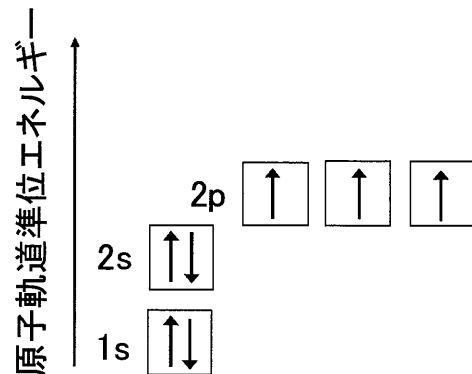


図1 N原子の原子軌道準位と基底状態

- 2) ホウ素Bとハロゲン原子Xとの化合物
 BX_3 の可能なルイス構造(a)~(d)を図2に示す。以下の i)~iii) に答えよ。

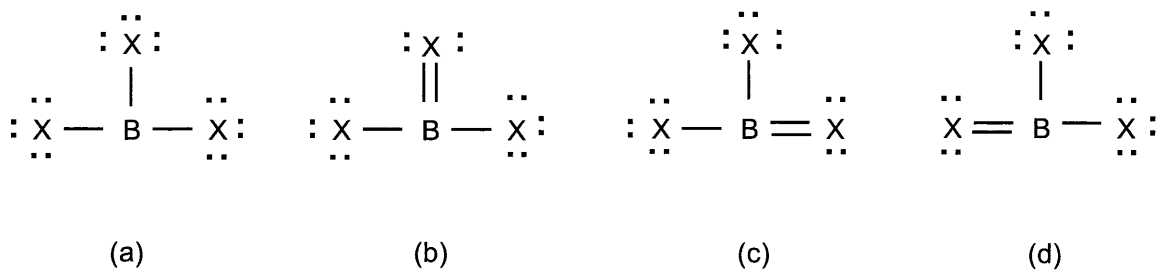
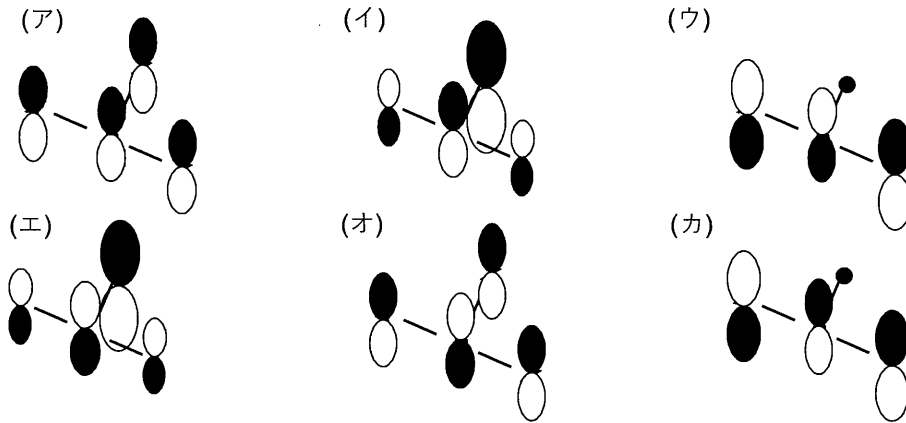


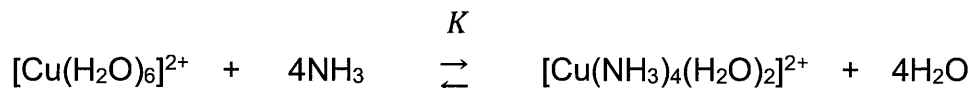
図2 BX_3 の可能なルイス構造

- i) (a)が最も安定である。その理由を述べよ。また、 BX_3 分子の形を答えよ。
- ii) 不安定とされる3つのルイス構造 (b)~(d) が共鳴した状態は、B原子の $2p_z$ 軌道とX原子の最外殻にある3つの p_z 軌道が π 結合している。対称性から最も安定な結合性軌道と最も不安定な反結合性軌道の模式図を(ア)~(カ)からそれぞれ選び、記号で答えよ。



iii) ii) の最も不安定な反結合性軌道に電子対を受け入れることで、 BX_3 はルイス酸としての性質を示す。F 原子の $2p_z$ 軌道と Cl 原子の $3p_z$ 軌道について、B 原子の $2p_z$ 軌道との間の共鳴積分を β_F , β_{Cl} (<0) とすると、 $|\beta_F| > |\beta_{Cl}|$ である場合、 BF_3 と BCl_3 のうちどちらが強いルイス酸であるか、化学式で答えよ。

3) Cu^{2+} (d^9) の 6 配位アクア錯イオンと、以下の置換反応に示すように、その水分子を一部アンモニア分子に置換したアンモニア錯イオンについて、以下の i)~iii) に答えよ。ただし、 K は安定度定数である。



i) $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ と $[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}$ の色について、以下の選択肢(a)~(e)から最も適した色を選び、それぞれ記号で答えよ。

(a) 黄色, (b) 青色, (c) 黄緑色, (d) 紫色, (e) 深青色

ii) この置換反応の安定度定数 K の値は大きいことが知られている。配位子場分裂の大きさの観点から、その理由を述べよ。

iii) Cu^{2+} の 6 配位錯イオンでは、吸収エネルギーの異なる複数の d-d 遷移が存在し、幅広い吸収帯が観測される。錯イオンの構造と配位子場分裂の観点から、その理由を述べよ。

【問2】気相でのアンモニアの生成反応(式(1))について以下の設問に答えよ。ただし N_2 , H_2 および NH_3 は完全気体であるとし、標準状態は 298 K, 1 bar とする。必要に応じ囲みに示す数値および式を使用して良い。



1) 完全気体 i の化学ポテンシャル μ_i は式(2)で与えられる。

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln(p_i/p^\circ) \quad (2)$$

ここで μ_i° は i の標準化学ポテンシャル, R は気体定数, T は絶対温度, p_i は i の分圧, $p^\circ = 1 \text{ bar}$ である。このとき, 標準反応ギブズエネルギー $\Delta_r G^\circ$ と平衡定数 K との間に式(3)の関係が成立することを式(1)の反応を例に示せ。

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K \quad (3)$$

- 2) 式(1)の反応は発熱反応か, 吸熱反応かを答えよ。
- 3) 式(1)の標準反応エントロピー $-\Delta_r S^\circ$ を求めよ。
- 4) 式(1)の $\Delta_r G^\circ$ を求めよ。
- 5) 298 K における式(1)の平衡定数の値を求めよ。
- 6) 600 K における式(1)の平衡定数の値を求めよ。ただしアンモニアの標準生成エンタルピー $-\Delta_f H^\circ$ は 298 K から 600 K まで一定であるとする。

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

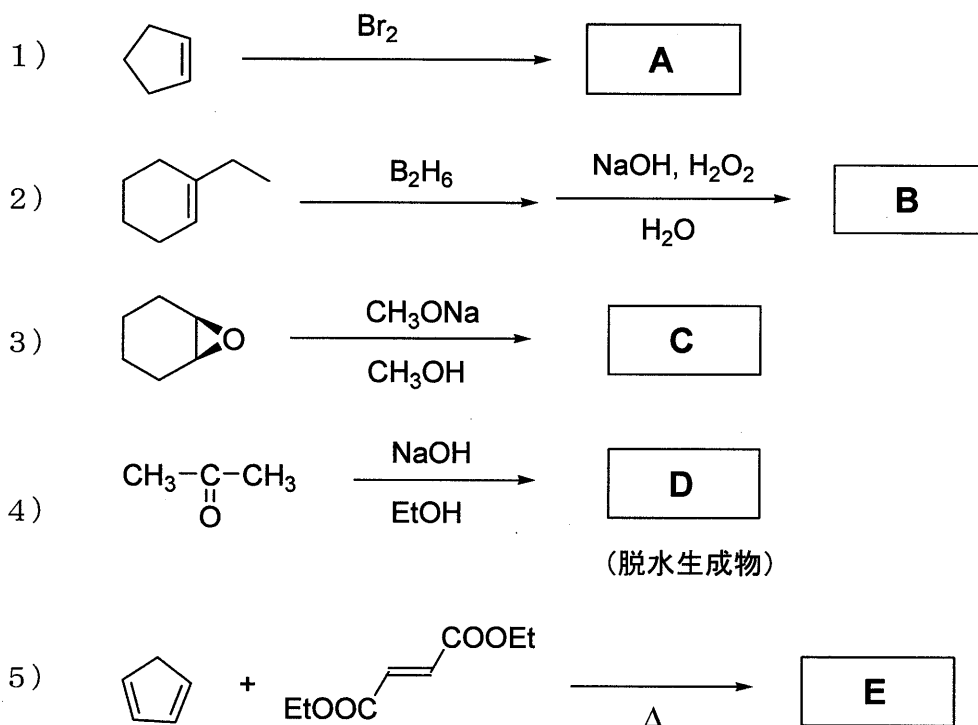
表 298 K における気体の標準生成エンタルピー $-\Delta_f H^\circ$ および標準エントロピー S_m°

気体	$\Delta_f H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	$S_m^\circ / \text{JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
H_2	0	131
N_2	0	192
NH_3	-46.1	192

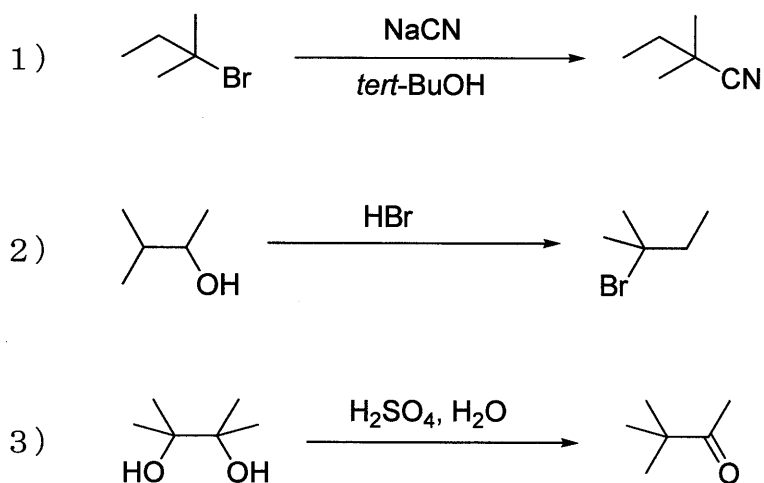
Gibbs-Helmholtz の式 $d(G/T)/dT = -H/T^2$

有機化学

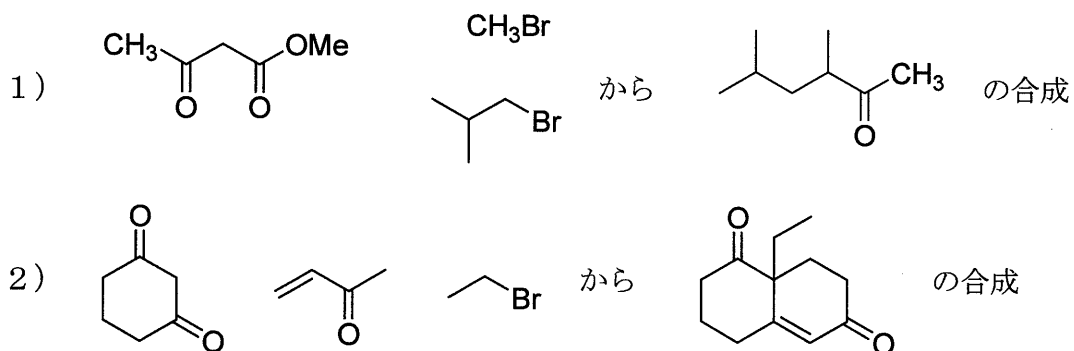
【問1】 1) ~ 5) の反応の主生成物 **A**~**E** を化学構造式で書け。シス-トランス異性体のどちらかが選択的に生成する場合は、生成物の立体化学がわかるように書け。ただし、鏡像異性体は区別しなくてよい。



【問2】 1) ~ 3) の反応に関し、反応機構をそれぞれ書け。なお、反応中間体の構造を示し、電子の動きは巻矢印で示すこと。



【問3】1), 2) に関して, 左に示した化合物から右に示した生成物を合成する反応経路を示せ。必要であれば適当な酸または塩基を用いてよい。



【問4】2-ブロモ-2-メチルブタン(F)と強塩基であるアルコキシドを反応させると, E2 反応が主に起こり, 化合物 G, H が得られた。下図は, 化合物 H の ^1H NMR スペクトルである。以下の設問 1), 2) に答えよ。

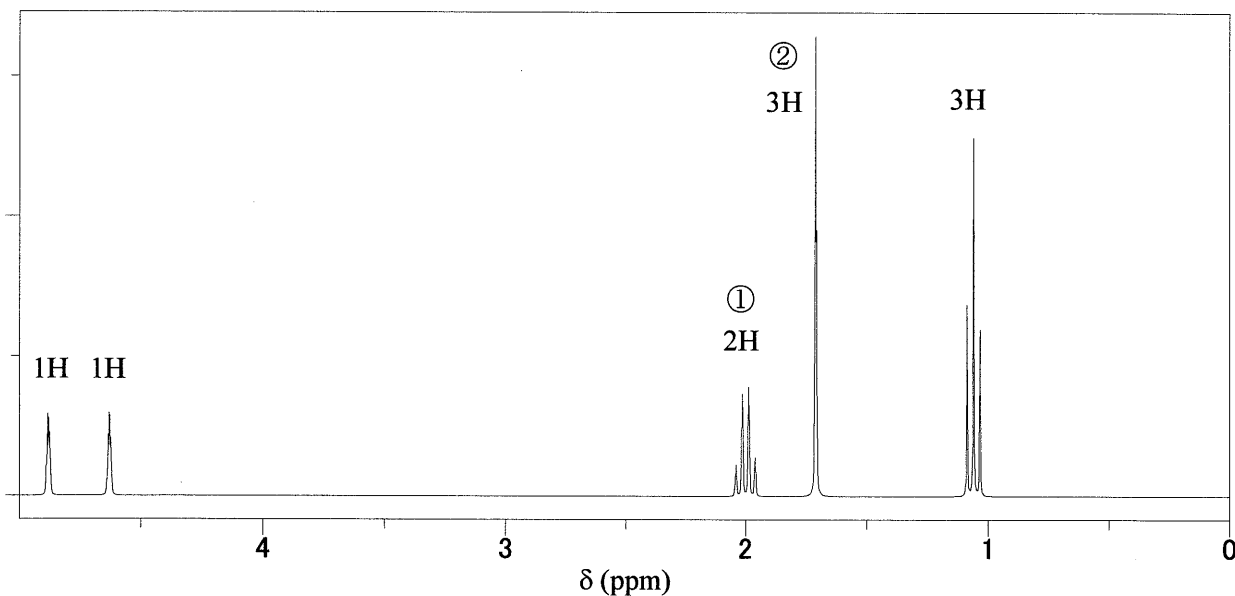
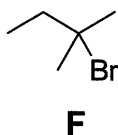


図 化合物 H の ^1H NMR スペクトル

- 塩基としてナトリウムエトキシドを用いると化合物 G が優先して生成したが, ナトリウム *tert*-ブトキシドを用いると化合物 H が優先して生成した。G, H の化学構造式を示すとともに, その理由を書け。
- シグナル①および②は該当する化合物のどの水素に由来するのかをそれぞれ答えよ。

生物化学

【問1】4種類のアミノ酸の側鎖の構造と解離基の pK_a を表1に示す。この表のデータを参考にして以下の設問に答えよ。

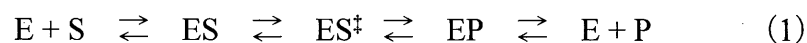
表1. 4種類のアミノ酸の側鎖の構造と解離基の pK_a

L-アミノ酸 (側鎖の構造)	α -カルボキシ基	α -アミノ基	側鎖
L-グルタミン酸 (-CH ₂ CH ₂ COOH)	2.10	9.50	4.10
L-イソロイシン (-CH(CH ₃)CH ₂ CH ₃)	2.33	9.87	
L-リシン (-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ NH ₂)	2.20	9.10	10.5
グリシン (-H)	2.35	9.85	

- 1) L-リシンについて、pH 1.0 および pH 13.0 において最も支配的に存在する分子種の構造式を Fischer 投影式でそれぞれ書け。
- 2) 表1の4種類のアミノ酸を pH 6.10 における電気泳動に供したとき、陽極方向に移動するアミノ酸と陰極方向に移動するアミノ酸は、それぞれどれか。
- 3) ある球状タンパク質に上記の4種類のアミノ酸がアミノ酸残基として多数含まれているものとする。この球状タンパク質が水溶液中に存在するとき、これらのアミノ酸残基のなかで、このタンパク質分子の内部の方に最も高頻度に見いだされるものを答えよ。また、その理由を述べよ。

【問2】以下の文章を読み、設問に答えよ。

1 基質 S 生成物の反応を触媒する酵素 (E) は、基質 (S) と非共有結合で酵素-基質複合体 (ES) を形成した後、S は遷移状態 (S^\ddagger) を経て生成物 (P) になる (式 (1))。



この反応を熱力学的立場で考えると、S は ES を形成することによって、結合の形成による ア 的安定を得ると同時に イ を失う。そして、⁽ⁱ⁾酵素は、その活性部位で基質分子と遷移状態の分子とは異なった相互作用をし、反応を触媒している。

また、一般的な酵素反応における基質濃度と反応初速度の関係は⁽ⁱⁱ⁾ミカエリス・メンテンの式で記述することができるが、基質との結合によっておこる酵素の構造変化が反応活性に影響を与える ウ 酵素では、ミカエリス・メンテンの式では正確に記述できない。

ウ 酵素には、活性部位とは離れたところに エ をもつものがあり、 オ が結合し酵素活性が向上した場合、基質濃度と反応初速度の関係はミカエリス・メンテンの式に近づく。

1) 空欄 , に入る適切な語句を下記よりそれぞれ選べ。

エンタルピー, エントロピー, 化学ポテンシャル, 活性化エネルギー,
自由エネルギー, 電気化学ポテンシャル

2) 下線部(i)について, 下記に答えよ。

a) 酵素がより強く結合するのは, 基質分子 (S) と遷移状態 (S[‡]) のどちらか, 答えよ。

b) 相互作用の違いが反応の促進にどのような利点となっているか, 答えよ。

3) 下線部(ii)について, 下記に答えよ。

a) ミカエリス・メンテンの式で使われるミカエリス定数 K_m と触媒定数 k_{cat} は, 酵素のどのような特性を表しているか, それぞれ答えよ。

b) K_m 値と k_{cat} 値はラインウィーバー・バークプロットから求めることができるが, 阻害剤存在下では K_m 値と k_{cat} 値は見かけ上変化する。阻害剤が酵素-基質複合体のみに結合する場合, この阻害剤存在下では K_m 値と k_{cat} 値は見かけ上どのように変化するか, 下記から選べ。

- ① K_m : 増加, k_{cat} : 増加 ② K_m : 増加, k_{cat} : 変わらない
 ③ K_m : 増加, k_{cat} : 減少 ④ K_m : 変わらない, k_{cat} : 増加
 ⑤ K_m : 変わらない, k_{cat} : 変わらない
 ⑥ K_m : 変わらない, k_{cat} : 減少 ⑦ K_m : 減少, k_{cat} : 増加
 ⑧ K_m : 減少, k_{cat} : 変わらない ⑨ K_m : 減少, k_{cat} : 減少

4) 空欄 , , に入る適切な語句を記せ。

【問3】多糖に関する以下の文章を読み, 設問に答えよ。

多糖には様々なはたらきがある。多糖は, エネルギー貯蔵物質, 構造成分, または細胞を接着する「のり」としてはたらく。

動物細胞で最も一般的なエネルギー貯蔵物質はグリコーゲンである。グリコーゲンは非常に重合度が高く, 多くの (i) 枝分かれのある グルコースの重合体である。植物細胞でのエネルギー主要貯蔵物は であり, これもグルコースの重合体である。 には, 枝分かれのない形の と枝分かれのある がある。グリコーゲンも もグルコースの アノマーの重合体である。

これに対して, 植物の細胞壁の主要構造成分であるセルロースは, グルコースの アノマーの (ii) 枝分かれのない 重合体である。ヒトのアミラーゼは グリコシド結合を加水分解できるが, グリコシド結合は加水分解できない。植物, 細菌, カビの多くはセルロースを分解する酵素を合成可能である。ウシやシロアリは, 腸内にセルロースを分解する細菌を有するので, セルロースを消化できる。

細胞接着に関わる複合糖質に含まれる多糖は、数種類の単糖単位を含むことから である。 は、(iii) グリコサミノグリカン とよばれる多糖とコアタンパク質からなる複合糖質である。

- 1) 空欄 ~ , , にあてはまる最も適切な語句を下の語群から選び、それぞれ答えよ。

<語群>

アミロース アミロペクチン スクロース デンプン
ヘテログリカン プロテオグリカン ホモグリカン ラクトース

- 2) 空欄 ~ にあてはまる最も適切な語句を下の語群から選び、それぞれ答えよ。空欄には語群から同じ語句を複数回選択してもよい。

<語群>

α β

- 3) 下線部 (i) について、枝分かれ構造として最も適切なものを下の選択肢から選び答えよ。

<選択肢>

$\alpha(1\rightarrow3)$ $\alpha(1\rightarrow4)$ $\alpha(1\rightarrow5)$ $\alpha(1\rightarrow6)$
 $\beta(1\rightarrow3)$ $\beta(1\rightarrow4)$ $\beta(1\rightarrow5)$ $\beta(1\rightarrow6)$

- 4) 下線部 (ii) について、あてはまるグリコシド結合の構造として最も適切なものを下の選択肢から選び答えよ。

<選択肢>

$\alpha(1\rightarrow3)$ $\alpha(1\rightarrow4)$ $\alpha(1\rightarrow5)$ $\alpha(1\rightarrow6)$
 $\beta(1\rightarrow3)$ $\beta(1\rightarrow4)$ $\beta(1\rightarrow5)$ $\beta(1\rightarrow6)$

- 5) 下線部 (iii) について、グリコサミノグリカンの単糖単位に認められる官能基として適切な語句を下の語群から2つ選び答えよ。

<語群>

アセチル基 メチル基 メルカプト基 硫酸基 リン酸基

【問4】以下の文章を読み、設問に答えよ。

ヒトにおいて、ホルモンの が摂食時に分泌されることで、血中のグルコースが肝臓などで細胞内に吸収される。グリコーゲンの分解を促すホルモンの は、膵島（ランゲルハンス島）から分泌され、血中のグルコース濃度を (i) (上昇 / 下降) させる。これは、グリコーゲンホスホリラーゼが、グリコーゲンの (ii) (非還元末端 / 還元末端) からグルコース残基を (iii) 加リン酸分解 により解離させているためである。グルコース残基は解糖系でさらに分解されるが、その一部の間体は、(iv) ペントースリン酸経路の基質 となる。ペントースリン酸経路の酸化的段階では還元分子の が生産され、(v) 非酸化的段階では様々な炭素数をもつ糖が中間体として生産される。

- 1) 空欄 ~ にふさわしい語句を答えよ。
- 2) 下線部(i)と(ii)に示す2つの選択肢のうち、適切な語句を選んでそれぞれ答えよ。
- 3) 下線部(iii)に示す加リン酸分解が、加水分解と比べて有利な点を説明せよ。
- 4) グリコーゲンの中に存在するグリコゲニンの役割を説明せよ。
- 5) 下線部(iv)において、ペントースはペントースリン酸経路で生産される。ペントースからつくられる生体分子を答えよ。
- 6) 下線部(v)に示す非酸化段階で生産されない中間体を下記の中からすべて選べ。

三炭糖, 四炭糖, 五炭糖, 六炭糖, 七炭糖, 八炭糖, 九炭糖

化学工学

【問1】蒸発に関する以下の文章を読み、空欄 [ア] ~ [セ] に当てはまる適切な文字や文字式、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。

化学工業や食品工業においては、溶液を加熱や減圧することにより溶媒を分離し、溶質を濃縮する蒸発操作がよく用いられる。蒸発に用いる加熱源には水蒸気を用いられることが多い。これは、凝縮潜熱が大きく、加熱蒸気の [ア] を制御することで、加熱温度を一定に保つことができることや、凝縮時の [イ] 率が大きいこと、コストの面で有利であることなど、様々な利点があるためである。

さて、図1に示す飽和水蒸気加熱方式の蒸発缶で、塩化ナトリウム (NaCl) 水溶液を濃縮することを考える。蒸発缶内の液面は大気圧である。図中の F [kg/s] は原液の供給質量流量、 D [kg/s] は溶媒の蒸発蒸気質量流量、 W [kg/s] は濃縮された溶液の排出質量流量、 S [kg/s] は加熱用水蒸気の供給質量流量 (= 凝縮水質量流量) であり、 x_j は各部 j における溶質の質量分率、 t_F [°C] は原液の温度、 t_W [°C] は濃縮液の温度 (濃縮液の沸点)、 t_S [°C] は飽和水蒸気の飽和温度、 t_C [°C] は凝縮水温度である。 c_F [kJ/(kg·K)] は原液の比熱、 c_C [kJ/(kg·K)] は凝縮水温度における水の比熱であり、これら比熱は温度依存性はないものとする。また、 t_W における溶媒の蒸発潜熱を r_W [kJ/kg]、 t_S における水の蒸発潜熱を r_S [kJ/kg] とする。この蒸発缶について、蒸発蒸気側に飛沫の同伴がないものとし、全物質の物質収支をとると

$$F = \text{ウ} + \text{エ} \quad (1)$$

となる。また、溶質の物質収支をとると

$$Fx_F = \text{オ} \quad (2)$$

これら二つの式より

$$D = F \cdot \text{カ} \quad (3)$$

と表される。

次にエネルギー収支を考える。缶は断熱されているものとして、蒸発缶全体の熱収支より、伝熱量 Q [kW] は、加熱蒸気による原液の加熱と蒸発に要した伝熱量と、加熱蒸気が失った伝熱量が等しいため、次式となる。

$$Q = \text{キ} = S \cdot \text{ク} \quad (4)$$

ここで

$$t_S = t_C$$

とすれば、

$$S \cdot \text{ケ} = \text{キ} \quad (5)$$

が成り立つ。

質量分率 $x_F = 0.0500$ [-] の NaCl 水溶液を供給質量流量 $F = 1.00$ kg/s で供給し、質量分率 $x_W = 0.200$ [-] の NaCl 水溶液を濃縮液として得る。このとき、溶媒の蒸発蒸気質量流量 D は kg/s であり、濃縮液の排出質量流量 W は kg/s である。また、原液が $t_F = 20.0^\circ\text{C}$ で供給され、質量分率 $x_F = 0.0500$ [-] の NaCl 水溶液の比熱が 3.47 kJ/(kg·K)、質量分率 $x_W = 0.200$ [-] の NaCl 水溶液の大気圧下における沸点を 107°C 、その蒸発潜熱を 2235 kJ/kg とすると、この操作に要する伝熱量は kW と求められる。

蒸発操作にあたっては、蒸発蒸気に溶質が含まれる飛沫同伴が生じやすいので、蒸発缶の上部空間に、 が設置されることが多い。また、蒸発缶内の伝熱面と液面との距離が長いと、 を招くため、距離をなるべく短くとる必要がある。

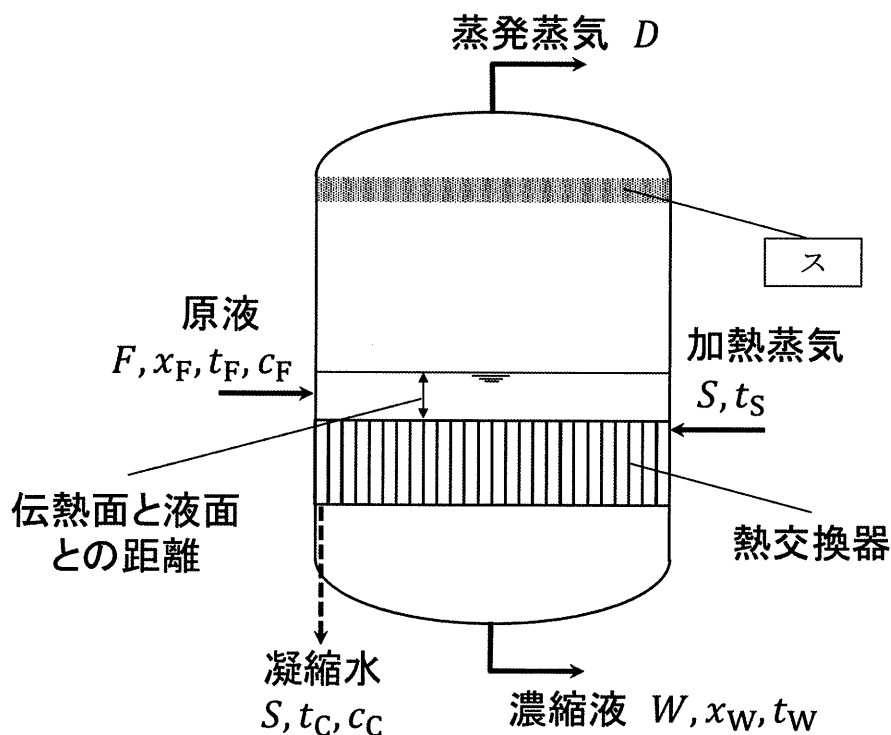


図1 蒸発缶の模式図

【問2】沸騰伝熱に関する以下の文章を読み、設問に答えよ。

相変化を伴う熱伝達は、大きな潜熱の移動を伴うため、発電所のボイラーのような大型の装置から冷蔵庫、エアコン、ノート PC などの小型の機器類まで、様々な装置で用いられている。強制的な流れを伴わないプール沸騰に関しては、1934年、東北帝国大学の抜山四郎により、細線の発熱体を用いた水中での沸騰実験が行われ、その性質が解明された。図2はプール沸騰における の模式図である。図では横軸に [K] を、縦軸に熱流束 $[\text{W}/\text{m}^2]$ を用いる。A-B間は穏やかな自然対流が細線まわりに生じた状態である。 を増加させると

ウ 沸騰が始まり、やがてD点（エ 点）に到達する。D点は沸騰伝熱において極めて重要な特性値である。さらにイを増加させると、細線の温度が急上昇し、図中の右矢印のように突然F点に遷移する。さらにイを増加させると細線は極めて高温となるので、相変化を伴う伝熱以外にオ 伝熱の寄与が大きくなる。E点よりもイが大きい沸騰の状態をカ 沸騰とよぶ。次にF点からイを減少させるとやがてE点に至るが、さらにイを減少させると、熱流束が増加するので、突然C点に移行する。このようなE点をキ 点という。D-E間は、イが増加（減少）するにもかかわらず熱流束が減少（増加）する遷移沸騰領域であり、現象が不安定なため、定常状態の観察は困難である。このように、ウ 沸騰とカ 沸騰の間には、イの増加あるいは減少で、経路の異なるヒステリシスが見られる。

- 1) 文章中の空欄 ア ~ キ に当てはまる語句を答えよ。
- 2) 文章中の下線部について、その理由を100文字以内で答えよ。

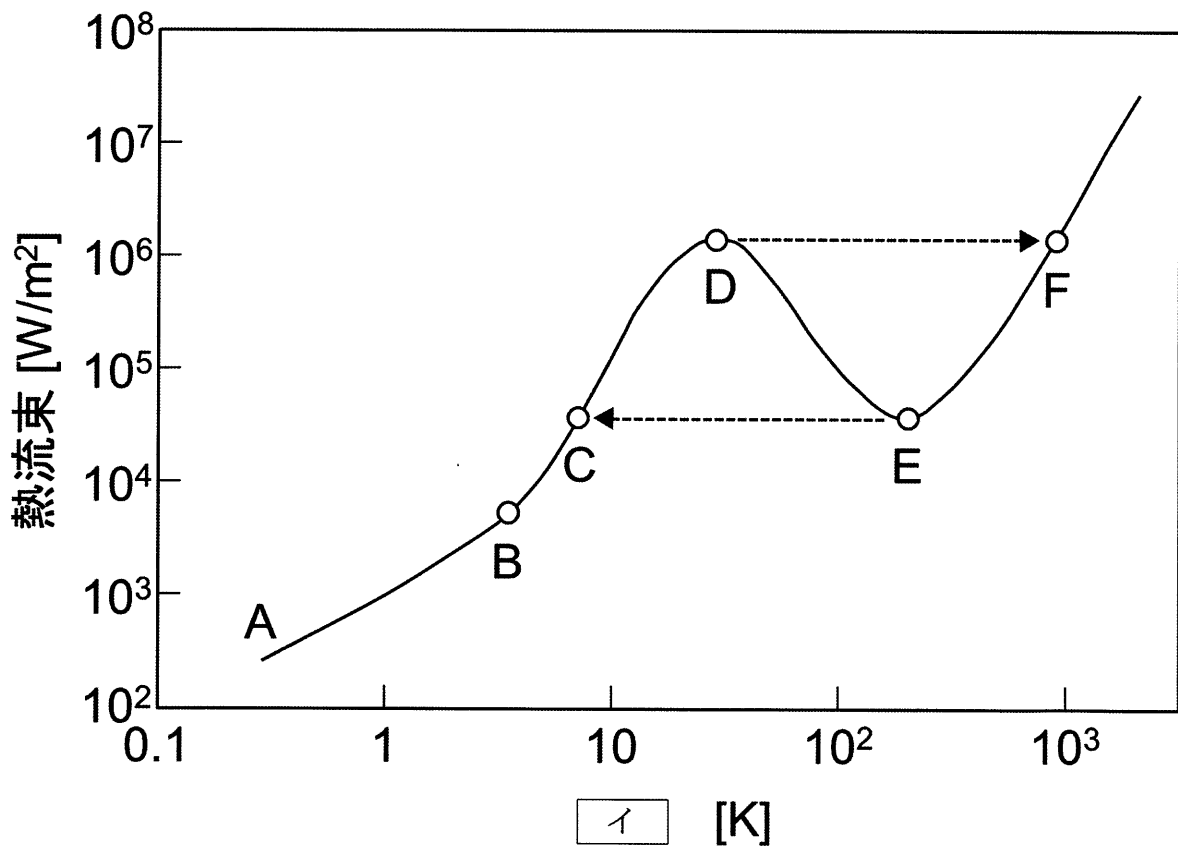


図2 プール沸騰における ア の模式図