

糖類(炭水化物)

一般式 $C_m(H_2O)_n$ で表され, 分子中に複数のヒドロキシ基をもつ化合物

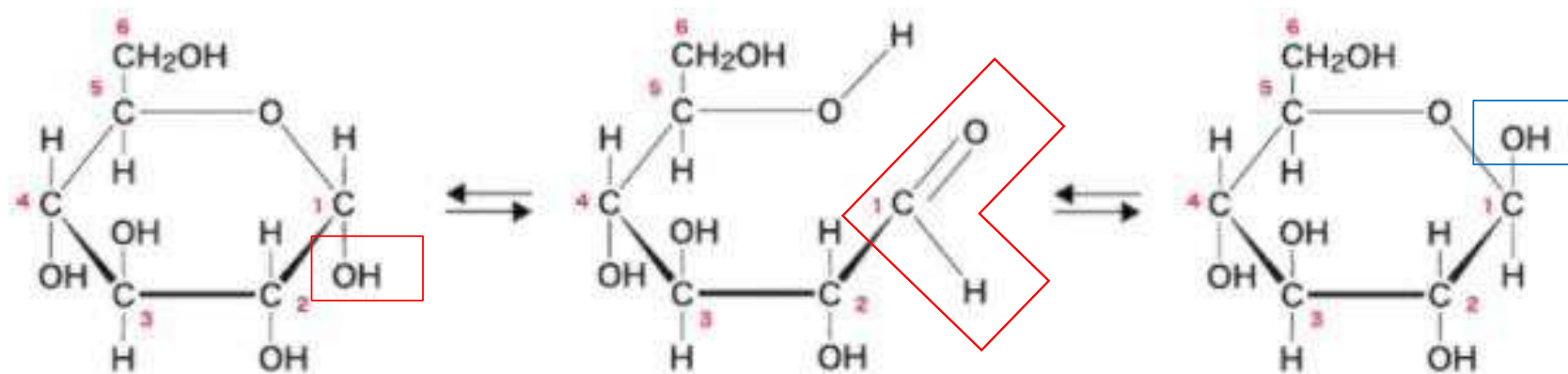
糖類の分類

[単糖類	➡	それ以上加水分解されない糖類
	二糖類	➡	1分子から2分子の単糖類を生じる糖類
	多糖類	➡	1分子から多数の単糖類を生じる糖類
	少糖類 (オリゴ糖)	➡	1分子から2~10分子の単糖類を生じる糖類

覚えるべき単糖類 ①

グルコース(ブドウ糖)

$C_6H_{12}O_6$



α -グルコース

鎖状構造

β -グルコース

36%

0.01%程度

64%

水溶液中ではアルデヒド基をもつ鎖状構造が生じる



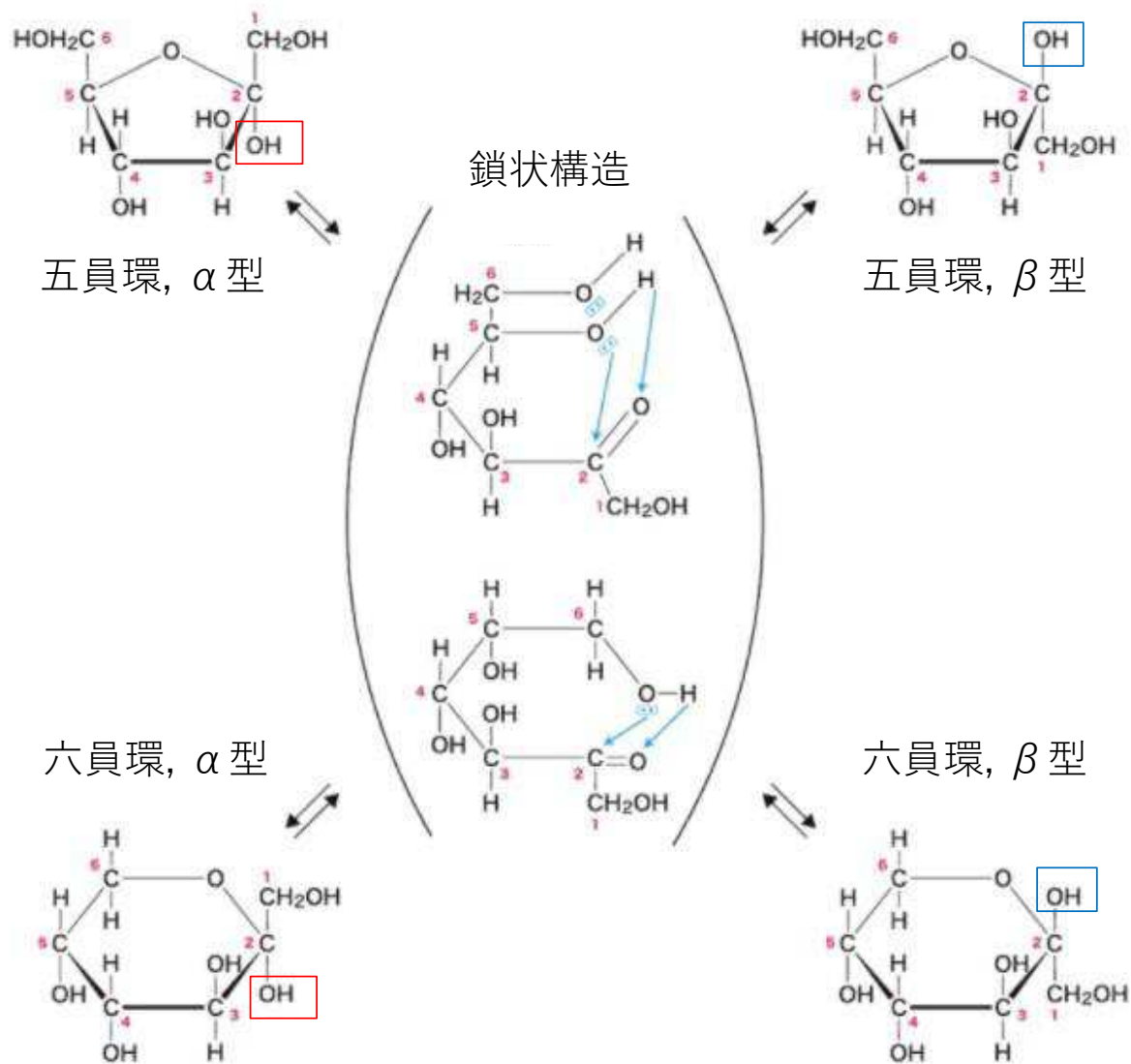
還元性を示す

(フェーリング液の還元)

覚えるべき単糖類 ②

フルクトース(果糖)

$C_6H_{12}O_6$



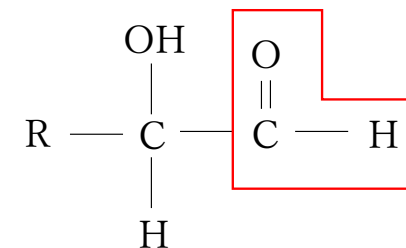
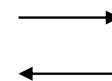
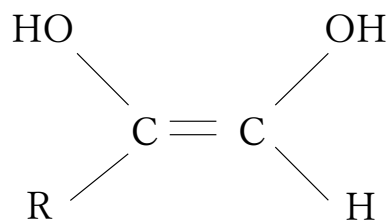
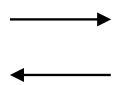
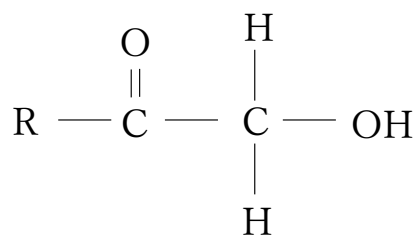
フルクトースの還元性

水溶液中で α -ヒドロキシケトン基をもつ鎖状構造が生じる



還元性を示す

鎖状構造の末端



α -ヒドロキシケトン基

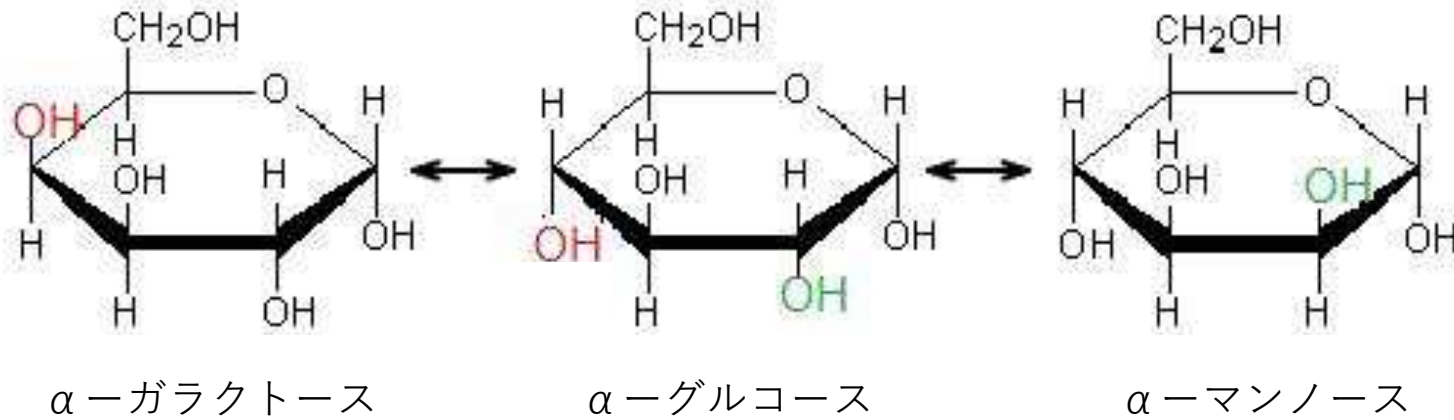
エンジオール構造

アルデヒド基

覚えるべき単糖類 ③

ガラクトース $C_6H_{12}O_6$. . . 寒天の成分であるガラクトタン(多糖) の加水分解により得られる

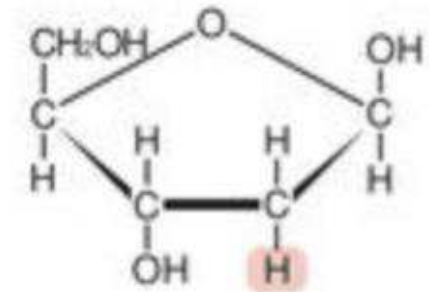
マンノース $C_6H_{12}O_6$. . . コンニャクの成分であるマンナン(多糖) の加水分解により得られる



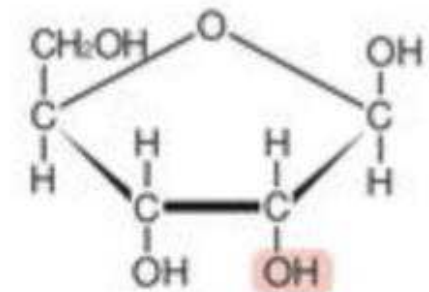
覚えるべき単糖類 ④

デオキシリボース . . . DNA(デオキシリボ核酸)の構成単糖

リボース . . . RNA(リボ核酸)の構成単糖



デオキシリボース



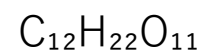
リボース

単糖類の分類

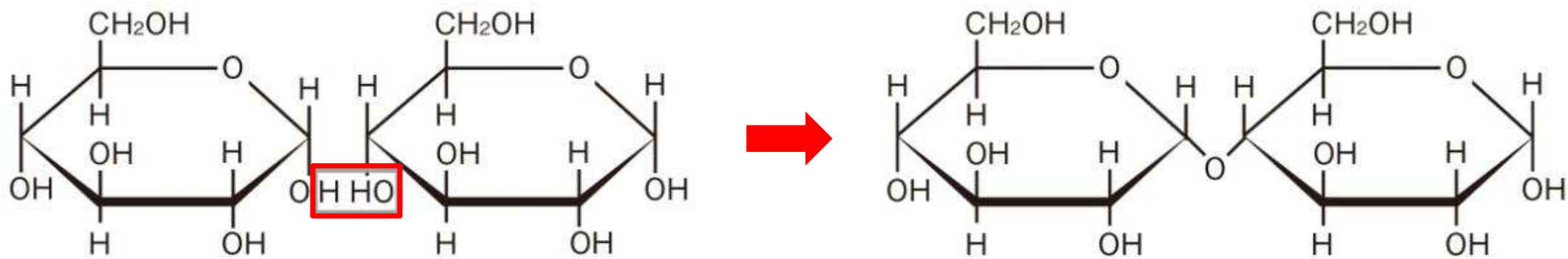
ヘキソース (六炭糖)	・・・炭素数が6のもの	➡	グルコース	フルクトース
	ペントース (五炭糖)	・・・炭素数が5のもの	➡	リボース
アルドース	・・・鎖状構造になった時にアルデヒド基が生じるもの	➡	グルコース	リボース
	ケトース	・・・鎖状構造になった時にケトン基が生じるもの	➡	フルクトース
ピラノース	・・・六員環をもつもの	➡	グルコース	フルクトース
	フラノース	・・・五員環をもつもの	➡	リボース

覚えるべき二糖類①

マルトース(麦芽糖)



α -グルコース 2 分子が 1 位のヒドロキシ基と 4 位のヒドロキシ基で脱水縮合した



α -グルコース

α -グルコース

マルトース

ヘミアセタール構造ある



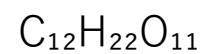
環が開いて還元性を示す部分が見れる



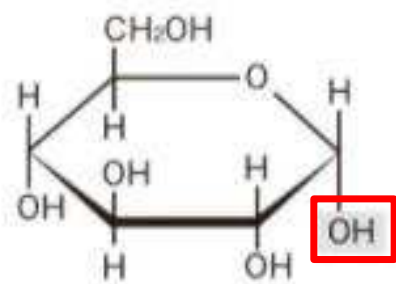
還元性を示す

覚えるべき二糖類②

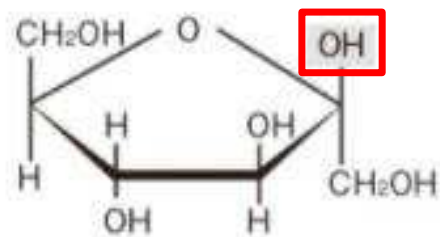
スクロース(ショ糖)



α -グルコースの1位のヒドロキシ基と β -フルクトースの2位のヒドロキシ基で脱水縮合した

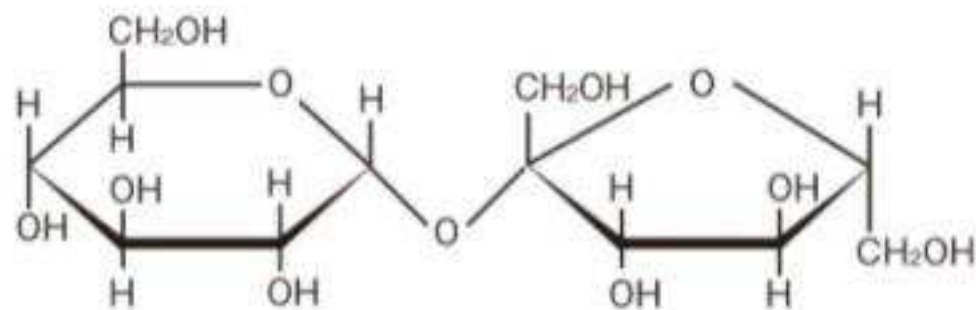


α -グルコース



β -フルクトース

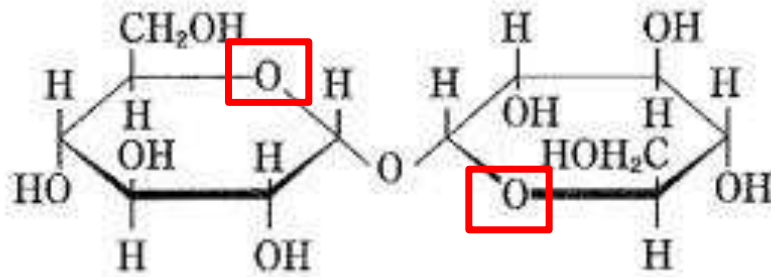
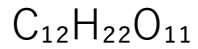
ヘミアセタール構造がないので、還元性を示さない！



スクロース

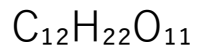
覚えるべき二糖類③

トレハロース α -グルコース 2 分子がともに 1 位のヒドロキシ基同士で脱水縮合した



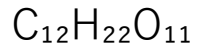
ヘミアセタール構造がないので、還元性を示さない！

ラクトース(乳糖)



β -ガラクトースの 1 位のヒドロキシ基と α -グルコースの 4 位のヒドロキシ基で脱水縮合した

セロビオース



β -グルコース 2 分子が 1 位のヒドロキシ基と 4 位のヒドロキシ基で脱水縮合した

糖類の還元性

還元糖



水溶液中で還元性を示す糖

非還元糖



水溶液中で還元性を示さない糖

単糖類



全て還元性を示す

二糖類



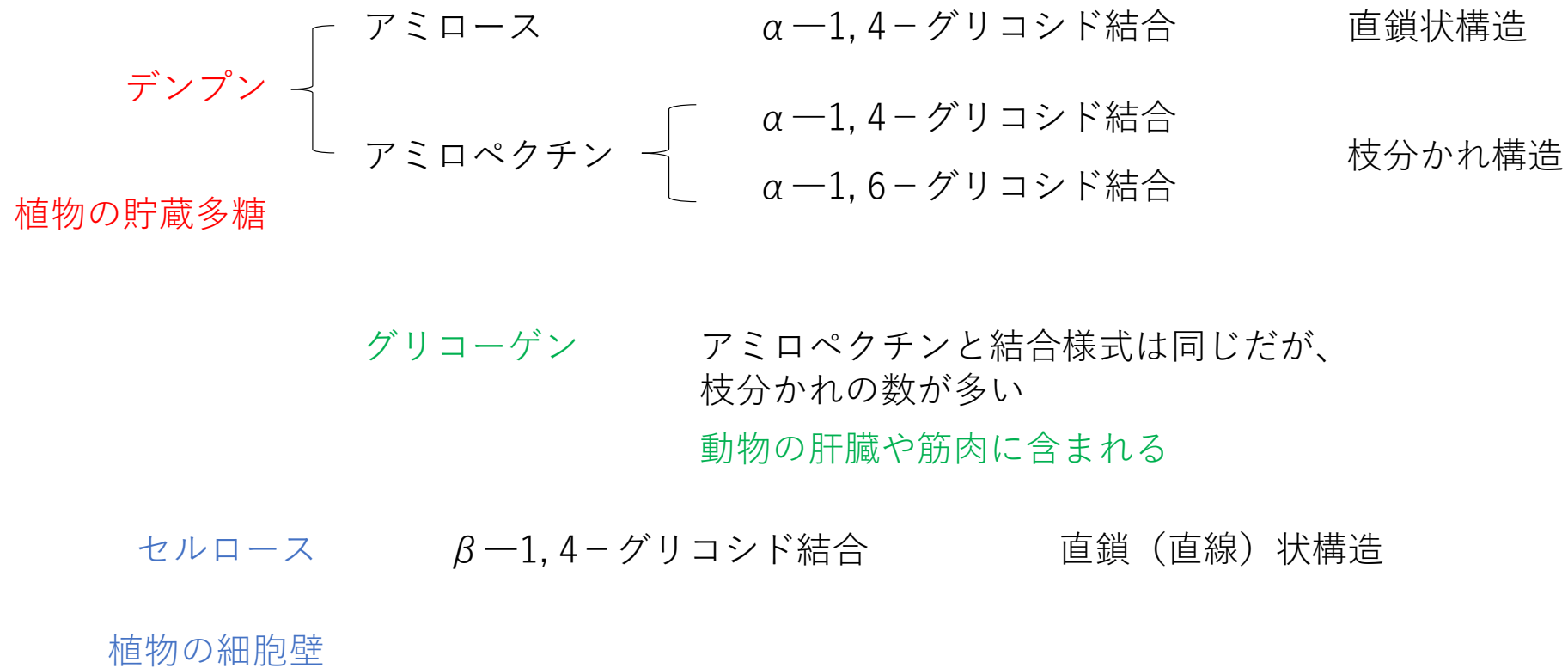
スクロースとトレハロース以外は還元性を示す

多糖類

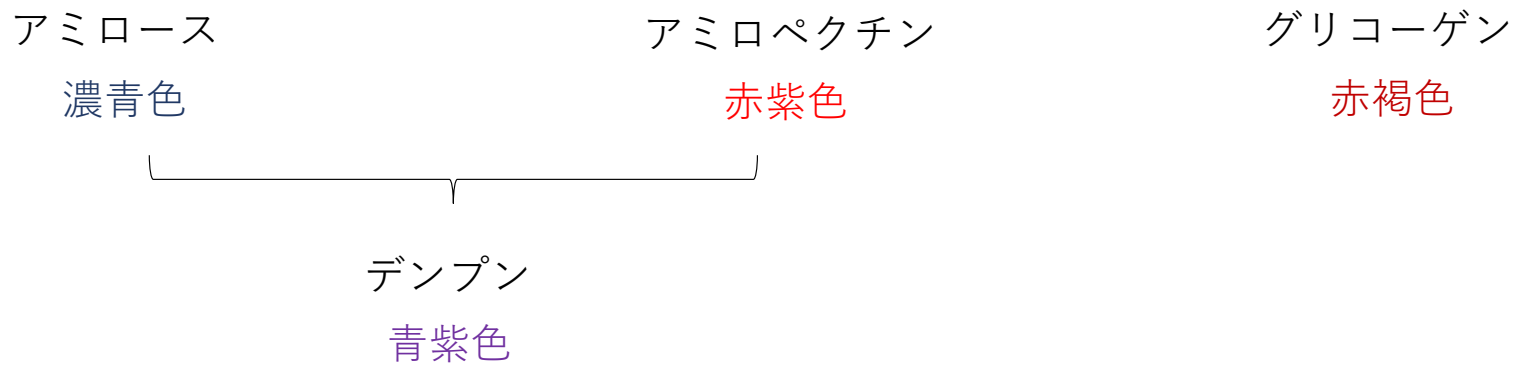
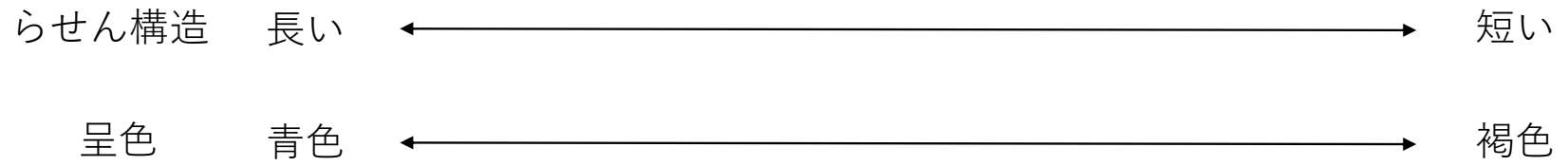
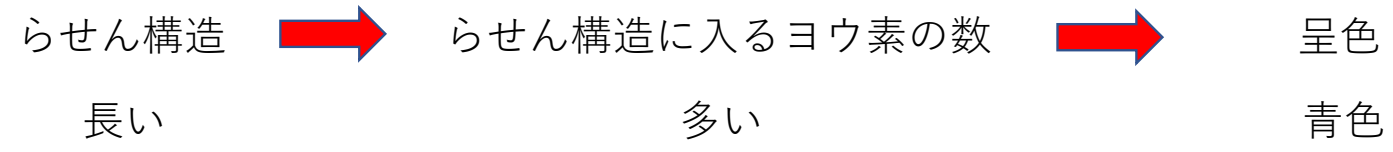


全て還元性を示さない

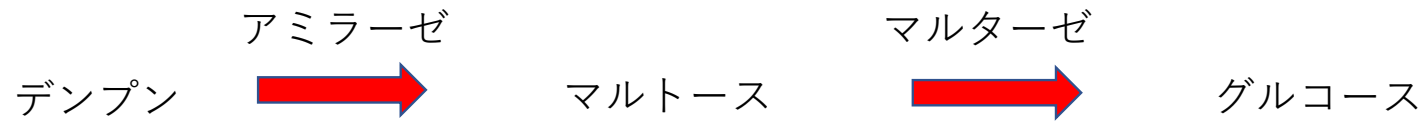
多糖



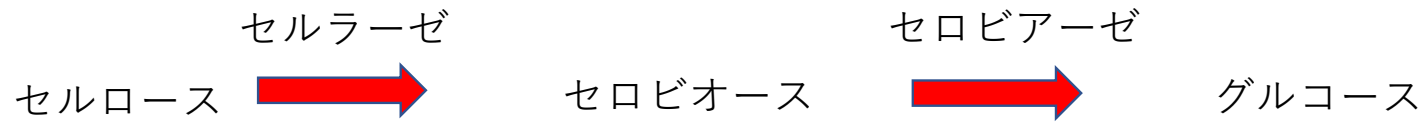
ヨウ素デンプン反応



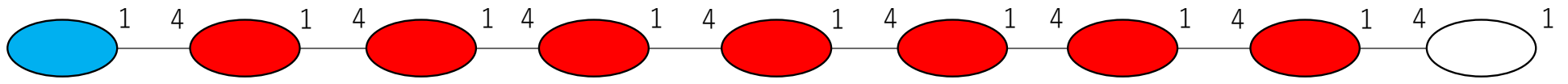
糖の加水分解



デンプンの加水分解を途中で止める \rightarrow デキストリン (多糖に分類)



アミロースの構造



非還元末端

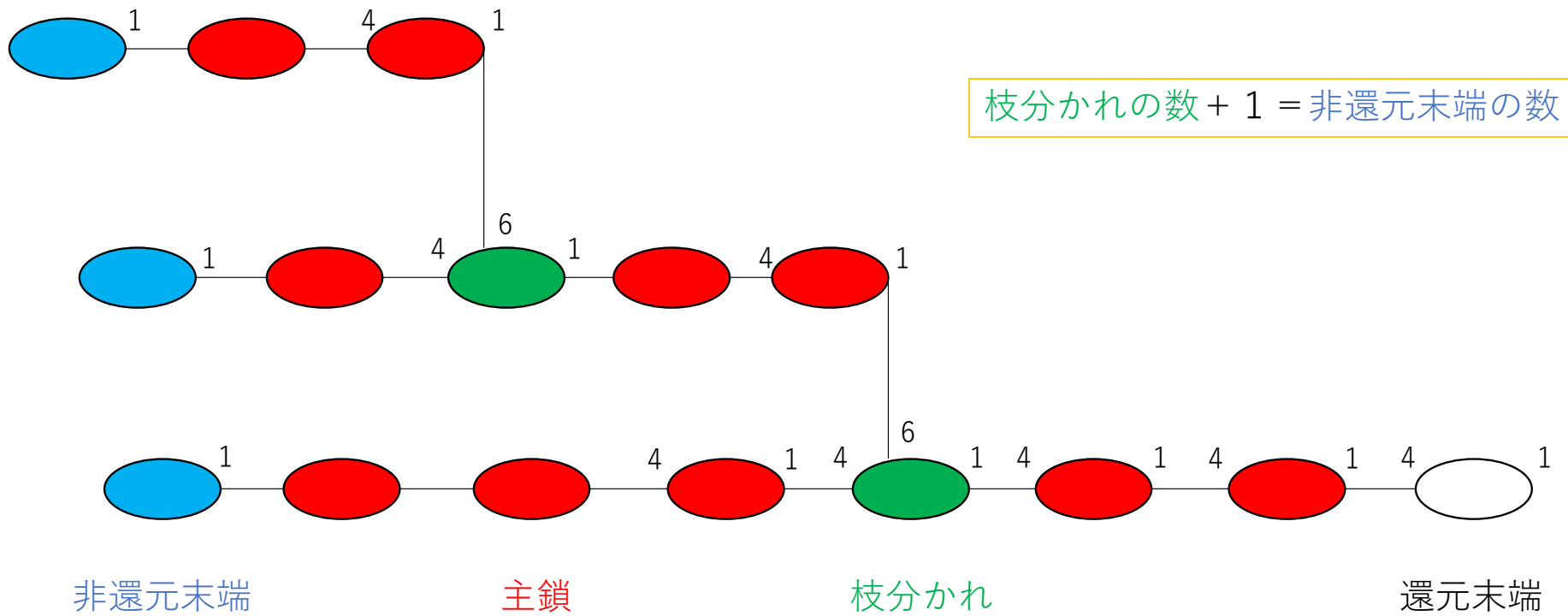
主鎖

還元末端

少なすぎて検出不可

少なすぎて検出不可

アミロペクチンの構造



枝分かれの数 + 1 = 非還元末端の数

少なすぎて検出不可

アミロペクチンの枝分かれの数の求め方

—OHをメチル化してから加水分解



—OCH₃

—OH

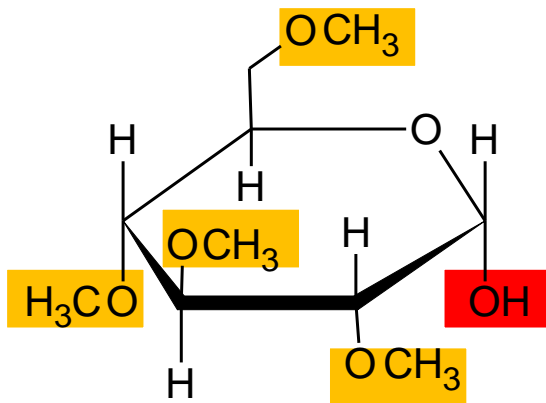
結合していなかったところ

結合していたところ

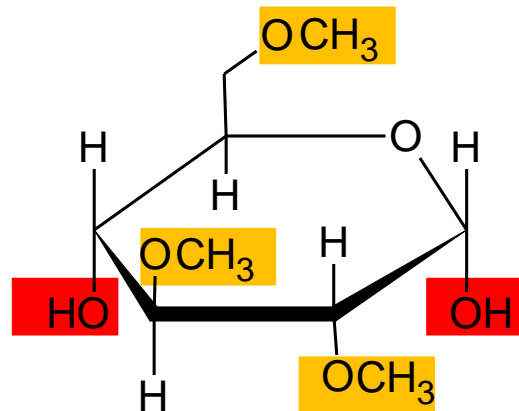
非還元末端

主鎖

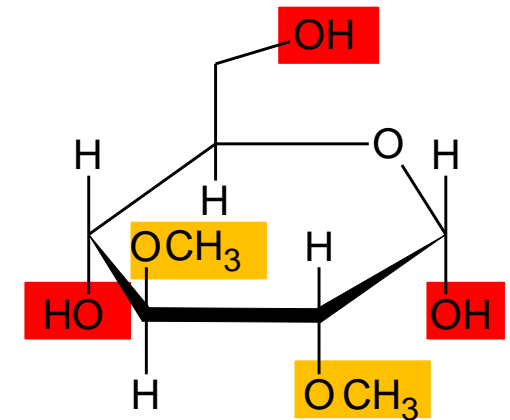
枝分かれ



分子量 236



分子量 222



分子量 208

非還元末端 : 主鎖 : 枝分かれ のモル比を求める



枝分かれ率を求める

次の ～ の解答としてそれぞれの解答群の中から 1 つ選び、解答欄にマークしなさい。必要ならば、以下の値を用いなさい。

$$H = 1.00, \quad C = 12.0, \quad N = 14.0, \quad O = 16.0, \quad F = 19.0, \quad Cu = 63.5$$

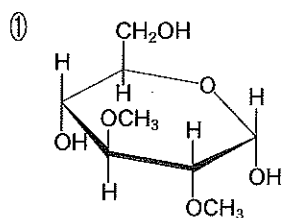
$$\text{理想気体の気体定数 } R = 8.31 \times 10^3 \text{ [L} \cdot \text{Pa / (K} \cdot \text{mol)]}$$

5 次の文章を読んで、問1～問3の空欄をうめなさい。

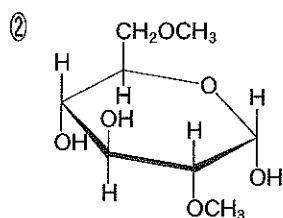
植物の貯蔵多糖と同じ結合様式の、グルコースのみからなる分子量 4.05×10^5 の多糖AとBがある。A、Bそれぞれから同じモル濃度の水溶液a、bを調製した。

問1 aとbに含まれる多糖のすべての-OHをメチル化してから酸で完全に加水分解し、溶液a'、b'を得た。この加水分解の反応で、 $-OCH_3$ は分解しなかった。a'からは1種類の単糖 **42** のみ検出された。b'からは3種類の単糖 **43**、**44**、**45** が検出された。ただし、反応の前後で溶液の体積は変化しなかった。同じ記号を何度選んでもよい。**43**、**44**、**45**は、解答の順序は問わない。

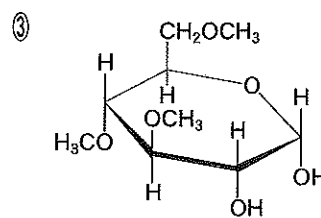
< **42** ~ **45** の解答群 >



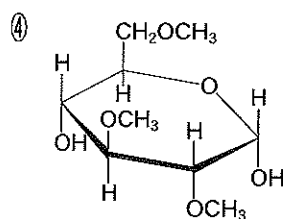
分子量：208



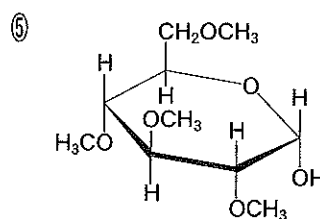
分子量：208



分子量：222



分子量：222



分子量：236

問2 β -アミラーゼは、アミラーゼの一種である。aを10.0 mLとして β -アミラーゼで加水分解した後、フェーリング液とともに加熱すると、赤色の酸化銅(I)が28.6 mg沈殿した。多糖Aの重合度は、**46**で、モル濃度は、**47**、**48**、**49** $\times 10^{-50}$ mol/Lである。

< **46** の解答群 >

- ① 50 ② 125 ③ 250 ④ 500 ⑤ 1250
⑥ 2500 ⑦ 5000 ⑧ 12500 ⑨ 25000 ⑩ 50000

< **47** ~ **50** の解答群 >

- ① 1 ② 2 ③ 3 ④ 4 ⑤ 5
⑥ 6 ⑦ 7 ⑧ 8 ⑨ 9 ⑩ 0

日大2017

問3 問1のb' mLから、主な生成物が0.800 g、その他の2種の生成物がそれぞれ0.042 g, 0.047 g得られた。この多糖は、枝分かれをグルコース 個あたり1つ、多糖1分子あたり 個もっている。

< の解答群 >

- ① 10 ② 20 ③ 30 ④ 40 ⑤ 50
⑥ 60 ⑦ 70 ⑧ 80 ⑨ 90 ⑩ 100

< の解答群 >

- ① 5 ② 10 ③ 20 ④ 50 ⑤ 100
⑥ 125 ⑦ 200 ⑧ 250 ⑨ 500 ⑩ 1000

< の解答群 >

- ① 10 ② 25 ③ 50 ④ 100 ⑤ 125
⑥ 500 ⑦ 1000 ⑧ 1250 ⑨ 2500 ⑩ 5000

[計算用余白]

2. 体積の単位リットルはLで表す。
3. 必要があれば次の値を用いなさい。

原子量：H = 1.0 C = 12 N = 14 O = 16 Na = 23 S = 32
 K = 39 Cu = 64

水のイオン積 1.0×10^{-14} (mol/L)² (25°C)

3 次の文章を読み、下の問い(問1～4)に答えよ。

グルコースは無色の結晶で甘味があり水に溶けやすく、結晶状態では環状構造で、 α -グルコースと β -グルコースの2種類の立体異性体がある。 α -グルコースを水に溶かすと、図1のように鎖状グルコースを介して β -グルコースへと変化し、これら3種の異性体には平衡関係がある。2分子の α -グルコースが脱水縮合して生じる二糖類のうち、一方の分子の1位の炭素原子のOHと、もう一方の分子の4位の炭素原子のOHとが反応して生じるのは 29 で、2分子とも1位の炭素原子のOH どうして反応して生じるのは 30 である。また、2分子の β -グルコースが脱水縮合して生じる二糖類のうち、一方の分子の1位の炭素原子のOHと、もう一方の分子の4位の炭素原子のOHとが反応して生じるのは 31 である。一般に糖と糖との間で脱水縮合により生じたC-O-C結合のことをグリコシド結合とよぶ。グルコースが数百個～数十万個、縮合重合して生じたものには、セルロース、デンプン、グリコーゲンがあり、いずれも生体内で合成される重要な分子である。

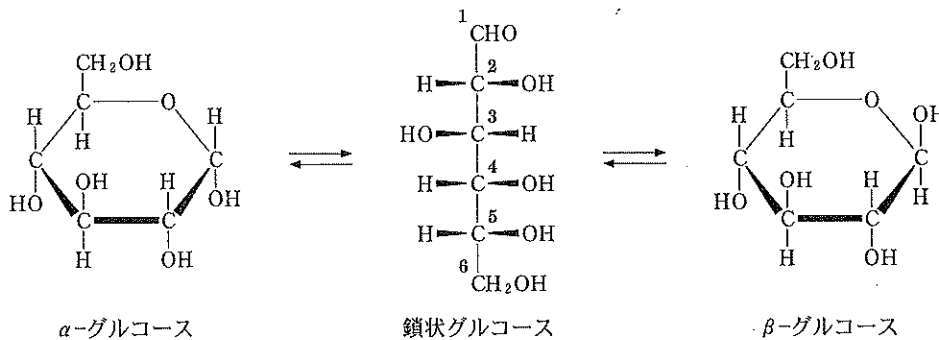


図1 水中におけるグルコースの平衡関係

(太字の番号は炭素番号を示し、太い線の結合は紙面より手前に向いている状態を表す)

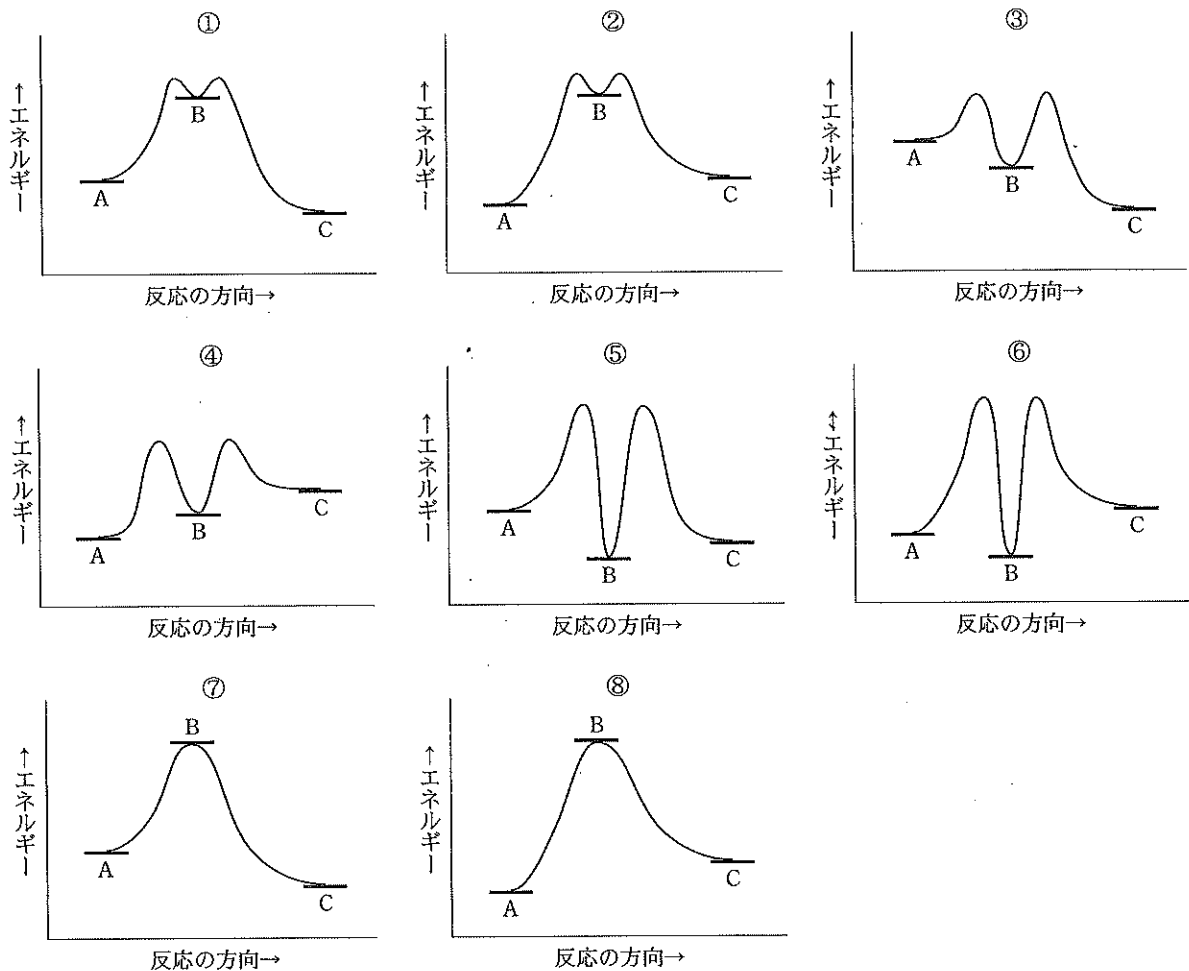
問1 次の(1), (2)に答えよ。

- (1) 29 ~ 31 に当てはまる化合物として最も適切なものを、次の①～⑧のうちからそれぞれ1つずつ選べ。
- ① ガラクトース ② スクロース ③ セロピオース ④ デキストリン
 ⑤ トレハロース ⑥ フルクトース ⑦ マルトース ⑧ ラクトース
- (2) 上記(1)の選択肢①～⑧に示す化合物のうち、銀鏡反応を示さないものを3つ選び、一緒にマークせよ。 32

問2 下線部アについて、(1), (2)に答えよ。

- (1) 鎖状グルコースが環状グルコース(α -グルコース, β -グルコース)に変化するときに起こる反応はどれか。最も適切なものを、次の①～⑥のうちから1つ選べ。 33
- ① 1位の炭素原子からなる-CHOと4位の炭素原子に結合している-OHとの反応
 ② 1位の炭素原子からなる-CHOと5位の炭素原子に結合している-OHとの反応
 ③ 1位の炭素原子からなる-CHOと6位の炭素原子に結合している-OHとの反応
 ④ 2位の炭素原子に結合している-OHと5位の炭素原子に結合している-OHとの反応
 ⑤ 2位の炭素原子に結合している-OHと6位の炭素原子に結合している-OHとの反応
 ⑥ 3位の炭素原子に結合している-OHと6位の炭素原子に結合している-OHとの反応

(2) 平衡状態に達したとき、水中における濃度は、 α -グルコースが36%、 β -グルコースが64%、鎖状グルコースがごく微量(0.02%)存在する。横軸に反応の方向を、縦軸に各物質のもつエネルギーをとったとき、模式的に表される関係図として最も適切なものを、次の①~⑧のうちから1つ選べ。ただし、関係図の中のAは α -グルコース、Bは鎖状グルコース、Cは β -グルコースを意味する。 34



問3 下線部イについて、セルロースからつくられる繊維であるビスコースレーヨン、アセテート、キュブラの合成法として最も適切なものを、下の①~④のうちから1つずつ選べ。

ビスコースレーヨン	35
アセテート	36
キュブラ	37

- ① テトラアンミン銅(II)イオンを含んだ濃アンモニア水に、セルロースを溶解した溶液を希硫酸中で細孔から押し出してつくる。
- ② セルロースに濃硫酸と濃硝酸との混合溶液を作用させ、一部を加水分解し、細孔から空气中に押し出してつくる。
- ③ セルロースに無水酢酸と少量の濃硫酸を作用させ、一部を加水分解したあとにアセトンに溶かして細孔から空气中に押し出してつくる。
- ④ セルロースを濃い水酸化ナトリウム水溶液で処理したのち、二硫化炭素と反応させてから薄い水酸化ナトリウム水溶液に溶かした溶液をつくり、この溶液を希硫酸中で細孔から押し出してつくる。

問 4 下線部について、ある動物のグリコーゲンの平均分子量は 4.05×10^6 である。このグリコーゲンの一定量を取り、構造中の $-OH$ を全て $-OCH_3$ に変えてメチル化グリコーゲンとしたあとに、グリコシド結合を加水分解したところ、図 2 に示すような生成物あ ($C_9H_{18}O_6$)、生成物い ($C_8H_{16}O_6$)、生成物う ($C_{10}H_{20}O_6$) がそれぞれ 444 mg、41.6 mg、47.2 mg 得られた。下の(1)~(3)に答えよ。ただし、グリコーゲンの加水分解により得られる生成物はあ、い、うのみであるものとする。

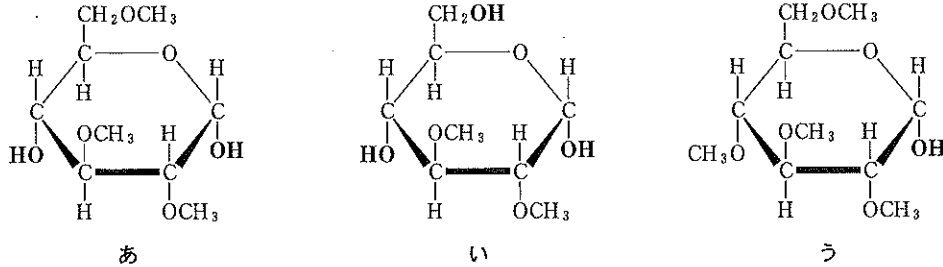


図 2 メチル化グリコーゲンの加水分解により得られた物質
(構造中の $-OH$ は加水分解後に生じた基であることを意味する)

- (1) このグリコーゲン 1 分子中には、平均で、グルコース単位が何個ずつに 1 個の割合で枝分かれ部位があるか。
 には十の位の数字を、 には一の位の数字をそれぞれマークせよ。小数点以下がある場合には四捨五入せよ。該当する位がない場合には①をマークせよ。 個
- (2) このグリコーゲン 1 分子中に存在する枝分かれ部位の数は平均で何個か。有効数字 2 桁で答えよ。 には一の位の数字を、 には小数第 1 位の数字を、 には 1 桁のべき乗の数字をそれぞれマークせよ。小数第 2 位以下がある場合には四捨五入せよ。 , $\times 10^{\text{$ 個
- (3) このグリコーゲン 32.4 g が生体内で加水分解されて全てグルコースに変化したあと、グルコースが生体内の酸素 O_2 により全て酸化されて水 H_2O と二酸化炭素 CO_2 に変化したときに発生する熱量 (kJ) はいくらか。最も近い値を、次の①~⑧のうちから 1 つ選べ。ただし、グルコースの燃焼熱を 2803 kJ/mol とする。 kJ
- ① 280 ② 560 ③ 700 ④ 1120
 ⑤ 1400 ⑥ 2240 ⑦ 2800 ⑧ 3360

化 学

次の ~ の解答としてそれぞれの解答群の中から1つ選び、解答欄にマークしなさい。必要ならば、以下の値を用いなさい。

$$H = 1.0, \quad C = 12.0, \quad O = 16.0, \quad S = 32.1$$

$$\text{気体定数 } R = 8.31 \times 10^3 \text{ [L} \cdot \text{Pa}/(\text{K} \cdot \text{mol})]$$

$$\text{ベンゼンのモル凝固点降下 } K_f = 5.12 \text{ [K} \cdot \text{kg/mol]}$$

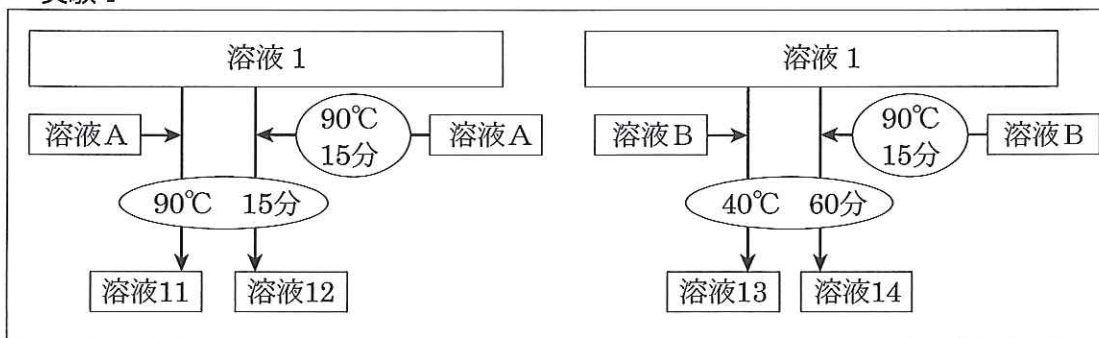
$$\text{ファラデー定数 } F = 9.65 \times 10^4 \text{ [C/mol]}$$

- 5 糖の溶液である溶液1と溶液2について実験を行い、次のような結果を得た。図を参照して問1～問6に答えなさい。ただし、溶液1, 2, および溶液A, B, C, Dの溶質はいずれも単一成分である。

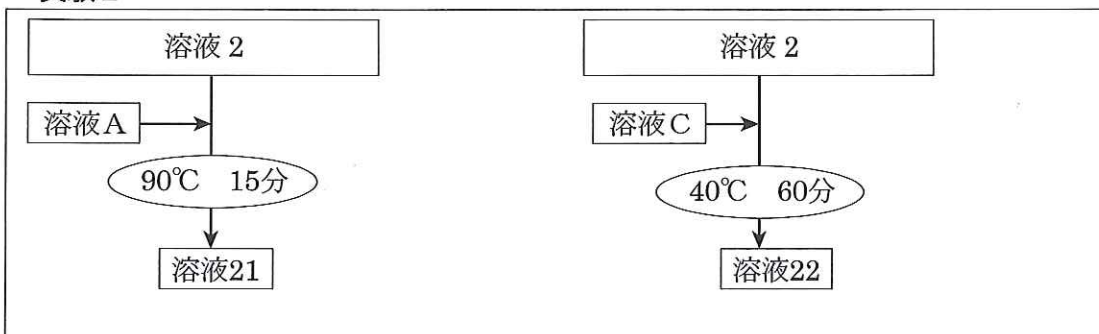
[実験Ⅰ] 溶液1に溶液Aを加えた試験管を90℃で15分加熱したものを溶液11とした。あらかじめ90℃で15分加熱した溶液Aを溶液1に加えて、90℃で15分加熱したものを溶液12とした。また、溶液1に溶液Bを入れ40℃で60分保温したものを溶液13とし、あらかじめ90℃で15分加熱した溶液Bを溶液1に加えて、40℃で60分保温したものを溶液14とした。溶液1と溶液14にヨウ素液(ヨウ素ヨウ化カリウム水溶液)を添加すると濃青色になったが、溶液11, 溶液12, 溶液13では薄い褐色になった。溶液11と溶液12に生じた単糖を分析したところ、ともに同じ単糖[ア]のみが検出された。

[実験Ⅱ] 溶液2に溶液Aを加えて90℃で15分加熱したものを溶液21とし、溶液2に溶液Cを加えて40℃で60分保温したものを溶液22とした。溶液2はヨウ素溶液との反応を示さず、フェーリング液を還元しなかったが、溶液21と溶液22はフェーリング液を還元した。溶液21と溶液22に生じた単糖を分析すると、どちらも[ア]と[イ]が検出された。

実験Ⅰ



実験Ⅱ



問1 溶液1と溶液2に含まれている糖はそれぞれ、**30**と**31**である。

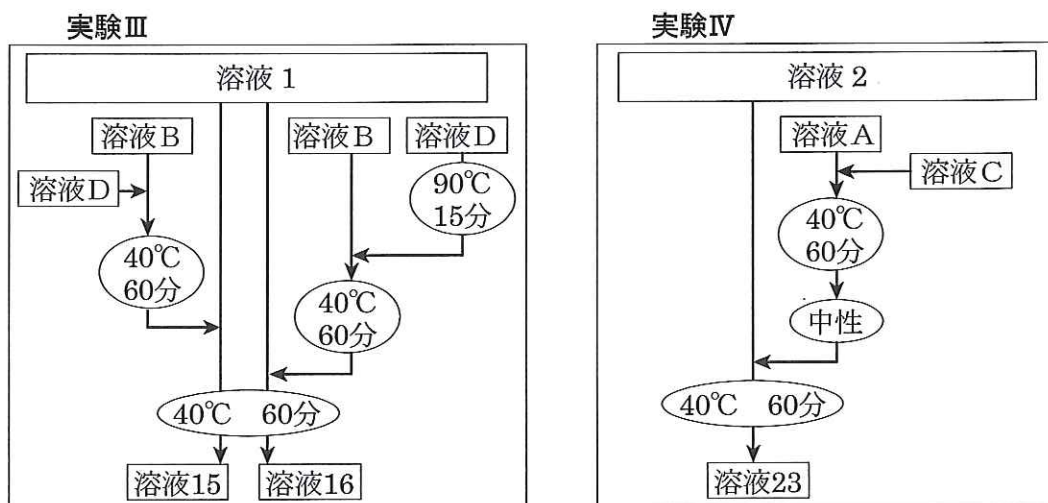
問2 単糖[ア]と単糖[イ]はそれぞれ、**32**と**33**である。

< **30** ~ **33** の解答群 >

- ① ラクトース ② ガラクトース ③ セロビオース ④ セルロース
 ⑤ グルコース ⑥ スクロース ⑦ マルトース ⑧ フルクトース
 ⑨ アミロース ⑩ グリコーゲン

[実験Ⅲ] 溶液Bに溶液Dを入れて40℃で60分保温した溶液を、溶液1に加え、さらに40℃で60分保温した溶液15にヨウ素液を加えると、液は濃青色になった。90℃で15分加熱した溶液Dを溶液Bに加えて40℃で60分保温したのち、溶液1を加えてさらに40℃で60分保温した溶液16にヨウ素液を加えると、液は薄い褐色になった。

[実験Ⅳ] 溶液Aと溶液Cを混ぜて40℃で60分反応させたのち、中性にしてから溶液2と混合してさらに40℃で60分保温した溶液23はフェーリング液を還元しなかった。



問3 溶液Aと溶液Bにはそれぞれ、**34**と**35**が含まれる。

問4 溶液Cと溶液Dにはそれぞれ、**36**と**37**が含まれる。

< **34** ~ **37** の解答群 >

- ① アミラーゼ ② プロテアーゼ ③ マルターゼ
 ④ セルラーゼ ⑤ 希硫酸 ⑥ ラクターゼ
 ⑦ インベルターゼ ⑧ 水酸化ナトリウム ⑨ リパーゼ

問 5 溶液Dの溶質について正しいのは、 と である。ただし、解答の順序は問わない。

- ① ヨウ素液で濃青色になる。
- ② フェーリング液を還元して赤色沈殿を生じる。
- ③ ヒトの消化液には含まれていない。
- ④ 銀鏡反応を示す。
- ⑤ 室温で鉄やマグネシウムと反応して水素を発生する。
- ⑥ $(C_6H_{10}O_5)_n$ という構造を持つ高分子化合物中のグリコシド結合を加水分解する酵素である。
- ⑦ ビウレット反応で赤紫色になる。
- ⑧ ほぼ中性条件でグリコシド結合を加水分解して、フルクトースを含む溶液を生じさせる酵素である。
- ⑨ ほぼ中性条件でグリコシド結合を加水分解して、ガラクトースを含む溶液を生じさせる酵素である。
- ⑩ ニンヒドリンを加えて温めると青紫色になる。

問 6 溶液 1 の溶質の分子量が 6.48×10^5 ならば、この分子はおよそ、 .
 $\times 10^{$ 分子の単糖[ア]が脱水縮合してできたものである。ただし、
 は一の位を、 は小数第一位を、 は小数第二位を示すものとする。

例 質量が 1.4 g の場合、 .4 g であるので ⑩① をマークする。

< ~ の解答群 >

- | | | | | |
|-----|-----|-----|-----|-----|
| ① 1 | ② 2 | ③ 3 | ④ 4 | ⑤ 5 |
| ⑥ 6 | ⑦ 7 | ⑧ 8 | ⑨ 9 | ⑩ 0 |

化学問題 IV

次の文章(a), (b)を読んで, 問1～問7に答えよ。解答はそれぞれ所定の解答欄に記入せよ。なお, 原子量は $H = 1.0$, $C = 12.0$, $O = 16.0$ とする。

(a) A～Hは, 異なる8種類の化合物である。すべての化合物は甘味に関連しており, グルコース, フルクトース, スクロース, マルトース, セロビオース, マルトトリオース, ネオテーム, クルクリンのいずれかである。なお, マルトトリオースとは三糖の一種で, 三糖とは単糖と二糖が脱水縮合したものである。また, ネオテームはジペプチドをもとに合成した甘味料であり, クルクリンは植物から抽出されたタンパク質である。

以下の実験(あ)～(か)にもとづいて, A～Hのそれぞれがどの化合物であるかを判別した。

(あ) A～Hにニンヒドリン水溶液を加えて加熱したところ, BとEが 色に変化した。

(い) 水酸化ナトリウム水溶液でA～Hの水溶液を塩基性にしたのちに, 硫酸銅(II)水溶液を添加したところ, Eだけ 色に変化した。

(う) Eの水溶液を加熱したところ, 熱によって し, 50°C くらいから徐々に甘さを失っていった。

(え) アミロースをある酵素で加水分解するとAとGが得られた。一方, セルロースをある酵素で加水分解するとCが得られた。

(お) 239.4 mg のAを完全燃焼させると, 376.2 mg の二酸化炭素と 136.8 mg の水が得られた。一方, 239.4 mg のCとGを完全燃焼させると, 両者からともに 369.6 mg の二酸化炭素と 138.6 mg の水が得られた。

(か) A, C, Gをそれぞれ希硫酸で加水分解するとHだけが得られ, Dを同じように加水分解するとFとHが得られた。

問 1 ア ~ ウ に入る最も適切な語句の組み合わせを以下の 1 ~ 8 の選択肢から選び、数字で答えよ。

選択肢	ア	イ	ウ
1	橙黄	赤紫	変性
2	橙黄	赤紫	転化
3	橙黄	橙黄	変性
4	橙黄	橙黄	転化
5	赤紫	赤紫	変性
6	赤紫	赤紫	転化
7	赤紫	橙黄	変性
8	赤紫	橙黄	転化

問 2 A~H の化合物名を答えよ。

問 3 グルコース、フルクトース、スクロース、マルトース、セロビオース、マルトトリオースのうち、フェーリング液を加えて加熱しても赤色沈殿を生じないものをすべて答えよ。

4 次の文を読んで、以下の問いに答えよ。

糖類は日常生活の中で、さまざまな形で見いだされる。食物中のショ糖やデンプン、木材や紙などに含まれるセルロースは糖類である。糖類のうち、グルコースやフルクトースなどのように、より小さな糖に加水分解できないものを単糖という。単糖の中で炭素数が6のものは と呼ばれ、炭素数が5のものは と呼ばれている。

グルコースは水溶液中で2つの環状構造と1つの鎖状構造が平衡状態にある。その環状構造の中には、 $-O-CH(OH)-C-$ の部分があり、これを 構造という。一方、鎖状構造の立体異性体について考えるとき、不斉炭素原子が 個存在するので、理論上、 種類の立体異性体が存在する。また、グルコースは酵母に含まれる酵素群(チマーゼ)のはたらきで と に分解される。

一般式が で表される多糖は、1分子から加水分解により多数の単糖を生じる。多糖であるアミロースは、 α -グルコースのC1とC4の間でつくられた 結合で結合し、鎖状構造をとる。動物の肝臓や筋肉に蓄えられている も多糖のひとつである。

問1 ~ , , にあてはまる適切な語句や数字を記せ。 については、分子式を記せ。

問2 グルコースの異性体であるフルクトースには、 α 型と β 型の平衡のほかに、ピラノース型とフラノース型の平衡がある。フルクトースの鎖状構造の1つ(鎖状構造A)を図3に示す。フルクトースの環状異性体の構造式をすべて記せ。

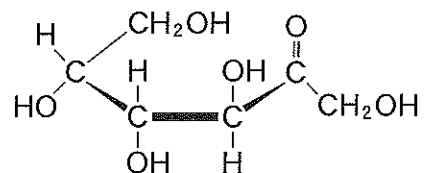


図3 鎖状構造A

問 3 カルボニル基が結合した炭素原子上に水素原子がある場合、図4に示す平衡が存在する。このことを参考にして、図5の鎖状構造AやBと平衡状態にある鎖状構造Cの構造式を記せ。

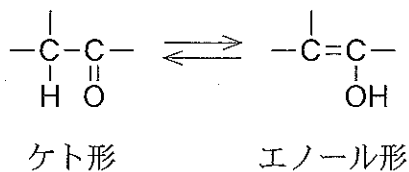


図4 ケト形とエノール形の平衡

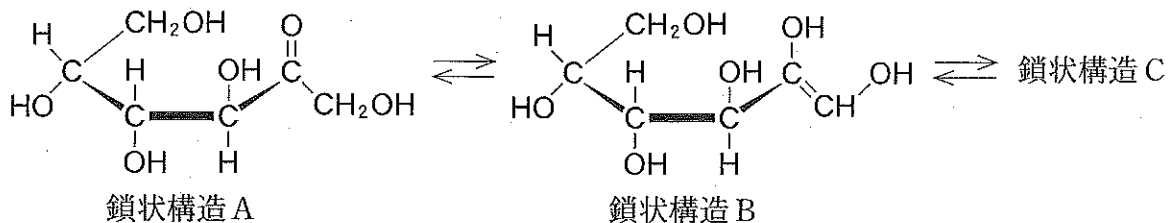


図5 鎖状構造の間の平衡

問 4 図6に示すようにビタミンC(L-アスコルビン酸)は、図5の鎖状構造Bと部分的に類似した構造(エンジオール構造)を有しており、還元性を示すことが知られている。ヨウ素を含むうがい薬(褐色)にビタミンCを加えると、無色に変化した。このとき、ビタミンCの構造は、どのように変化したと考えられるか、変化後の構造式を記せ。

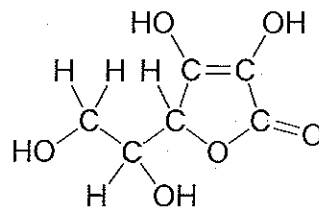


図6 ビタミンCの構造式

問 5 グルコースは、その水溶液中でアルデヒド基を生じることからアルドースに分類され、また、フルクトースはケトン基を生じることからケトースに分類される。これらはフェーリング液に対して還元性を示すことが知られている。図7に示す二糖のうち、還元性を示すものをすべて選び、記号で答えよ。

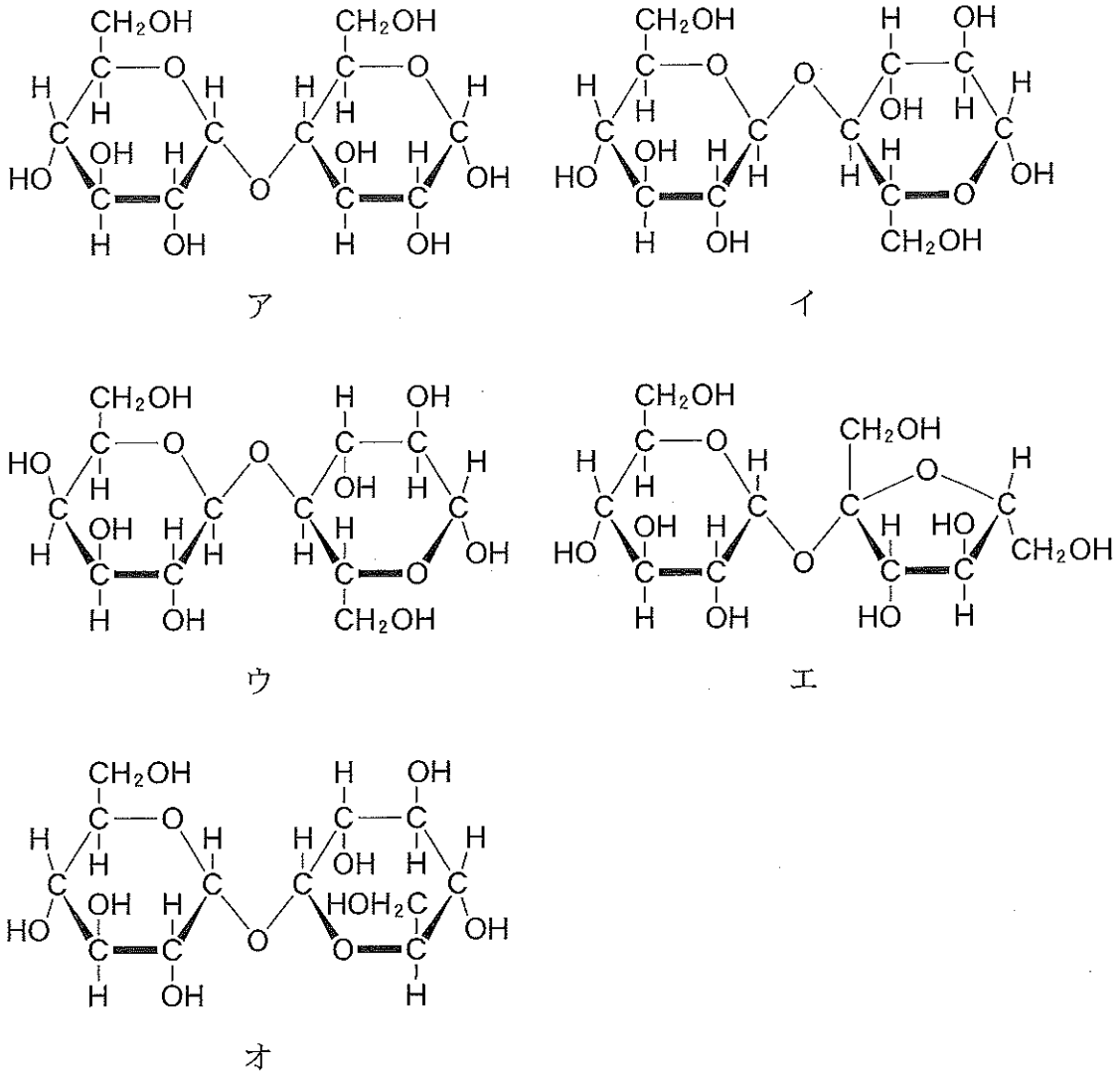


図7 二糖の構造式(ア~オ)

(b) 分子模型を使って環状有機化合物の構造を考えよう。

メタン CH_4 は、炭素原子を中心とした正四面体構造をとっており、その4つの水素原子は各頂点に配置されている。シクロヘキサン C_6H_{12} においても、各炭素原子は直接結合する水素原子と隣接する炭素原子から構成される正四面体構造の中心に位置する。そのため、炭素が形成する環は上方からは正六角形に見えるが、側方から見ると図2のⒶ、Ⓑのような「いす形」と呼ばれる構造をとっていることが分子模型を用いると容易に理解できる。シクロヘキサン環をほぼ平面に見立てたとき、各炭素原子には、その平面に対して垂直な方向とほぼ平行な方向に1つずつ水素原子が結合している。図2のⒶ、Ⓑは、原子間の結合を切断することなく相互変換可能であり、両者は平衡状態にある。Ⓐの C^1 を下に押し下げ、 C^4 を上に持ち上げると、炭素—炭素間の結合が回転し、水素原子の配置が変わりⒷへと変換される。

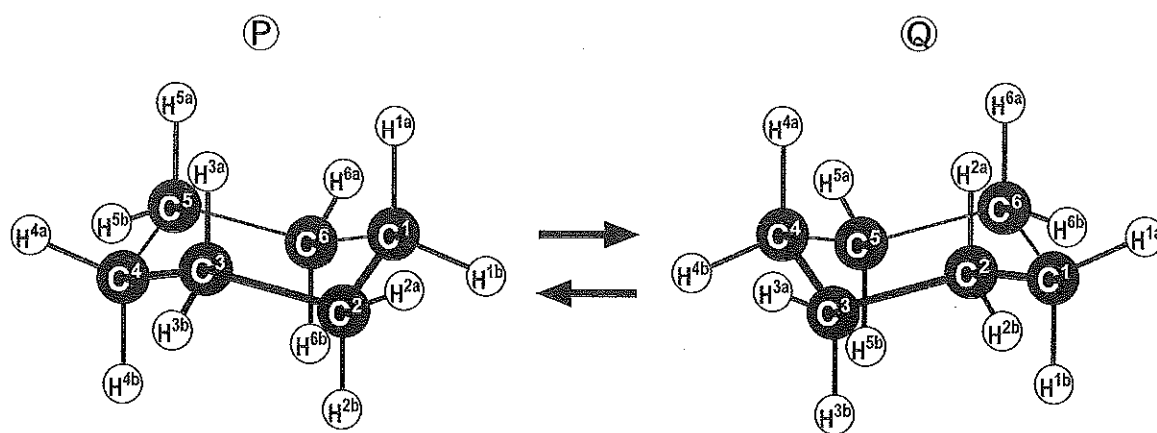


図2 シクロヘキサンの相互変換可能な2種類のいす形環状構造
(炭素—炭素間結合のうち、手前に位置するものを太線で表す)

問6 シクロヘキサンの水素原子 H^{2a} , H^{4b} , H^{6a} をすべてメチル基 ($-\text{CH}_3$) へと置換する。このとき、各置換基間の反発(立体反発)が小さくなるのは、2種の環状構造Ⓐ、Ⓑのどちらか、記号で答えよ。

次に、シクロヘキサンとよく似たいす形環状構造をとる六炭糖(ヘキソース)の立体構造について考えよう。

問 7 図 3 に記すハース投影式は糖の構造表記法の 1 つであり、ヘキソースの各炭素原子に結合する水素原子や置換基を上下に記すことで、それらの位置関係を表している。 α -ガラクトースがとる 2 種類のいす形環状構造のうち、立体反発が小さい構造における炭素原子 C^1 、 C^2 および C^5 の各置換基は、六員環をほぼ平面に見立てたとき、その平面に対していずれの方向に位置するか。最も適切なものを、次の選択肢あ～くから選び、記号で答えよ。

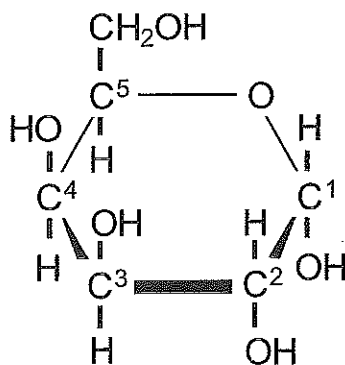


図 3 α -ガラクトースのハース投影式

選択肢	C^1 の OH	C^2 の OH	C^5 の CH_2OH
あ	垂 直	垂 直	垂 直
い	垂 直	垂 直	ほぼ平行
う	垂 直	ほぼ平行	垂 直
え	垂 直	ほぼ平行	ほぼ平行
お	ほぼ平行	垂 直	垂 直
か	ほぼ平行	垂 直	ほぼ平行
き	ほぼ平行	ほぼ平行	垂 直
く	ほぼ平行	ほぼ平行	ほぼ平行

問 8 次の文章を読み，以下の(i)，(ii)に答えよ。

水溶液中において，ガラクトースおよびグルコースは，いずれも C^1 の置換基の向きが異なる α 形および β 形として存在する。 α -グルコースがとる 2 種類のいす形環状構造のうち，立体反発が小さい構造では，六員環をほぼ平面に見立てたとき，その平面に対して垂直に位置する置換基の数は であり，ほぼ平行に位置する置換基の数は である。 β -グルコースの立体反発が小さいいす形環状構造では，六員環に対して垂直に位置する置換基の数は であり，ほぼ平行に位置する置換基の数は である。

(i) ~ に適切な数字を記入せよ。

(ii) α -ガラクトース， β -ガラクトース， α -グルコース， β -グルコースのうち，立体反発が最も小さいいす形環状構造をとる糖の名称を答えよ。

化学問題は，このページで終わりである。