

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

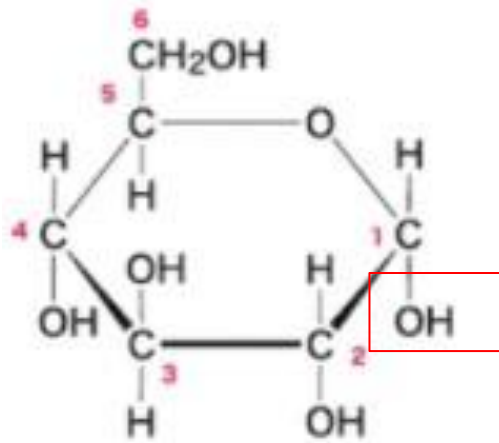
糖類の分類

}	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

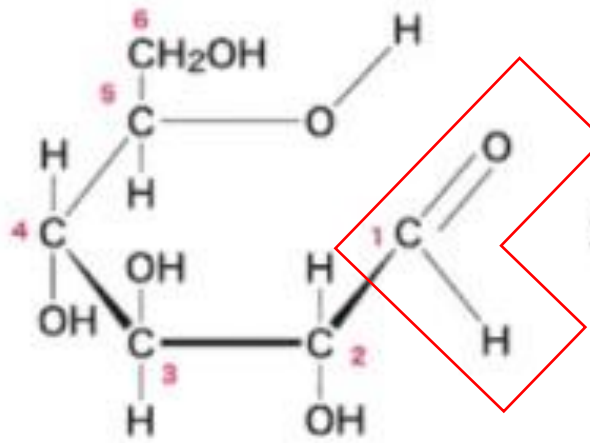
グルコース(ブドウ糖)

$C_6H_{12}O_6$



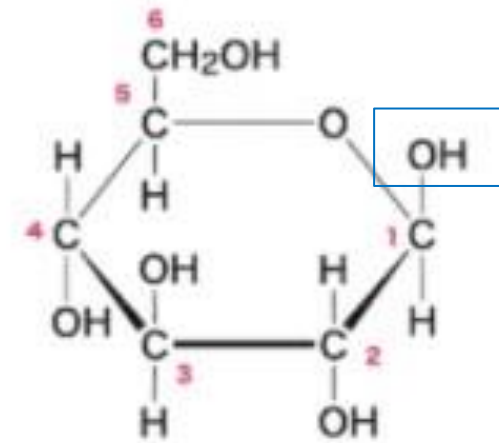
α -グルコース

36%



鎖状構造

0.01%程度



β -グルコース

64%

水溶液中ではアルデヒド基をもつ鎖状構造が生じる
(ホルミル基)

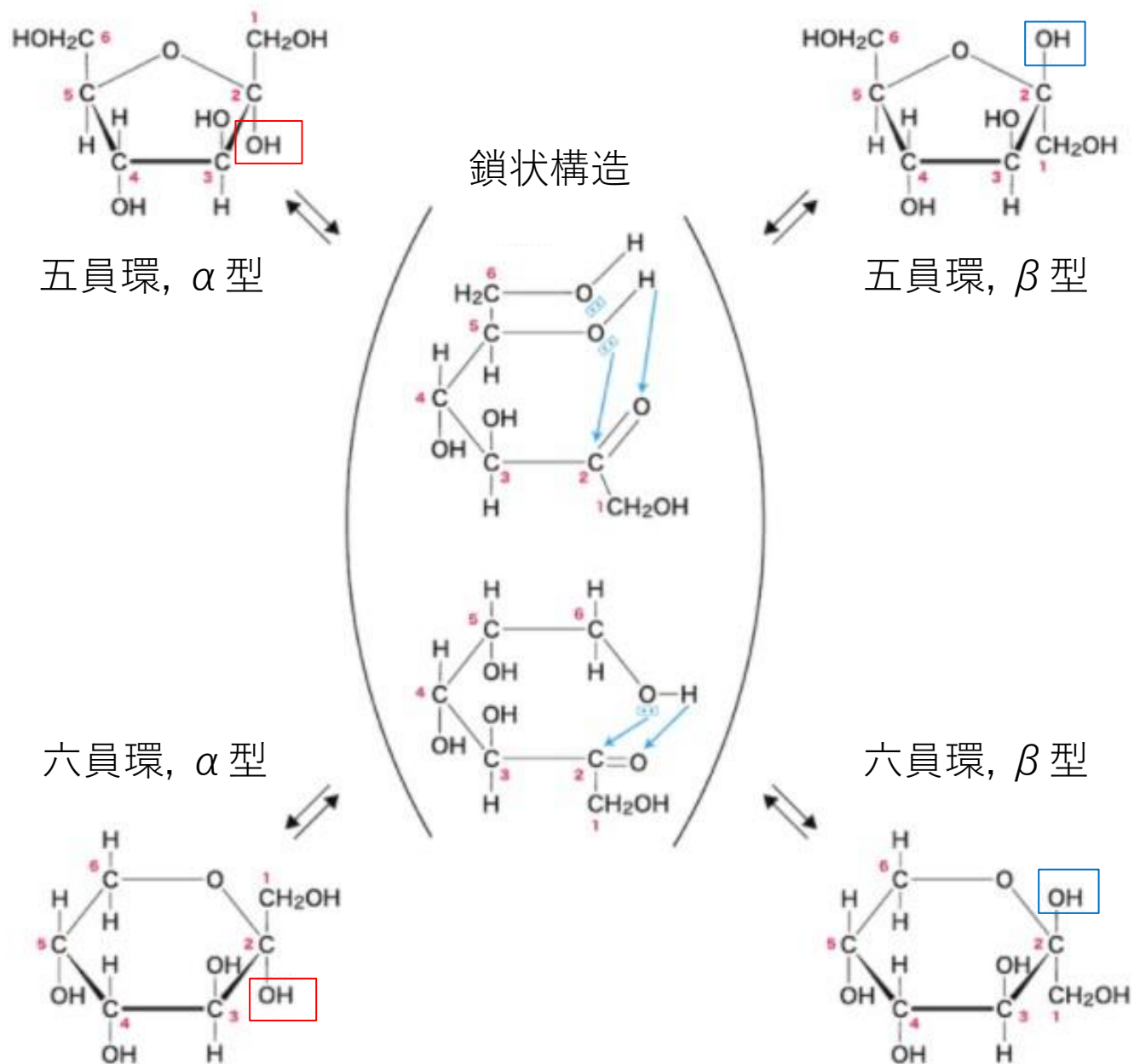


還元性を示す
(フェーリング液の還元)

覚えるべき単糖類 ②

フルクトース(果糖)

$C_6H_{12}O_6$



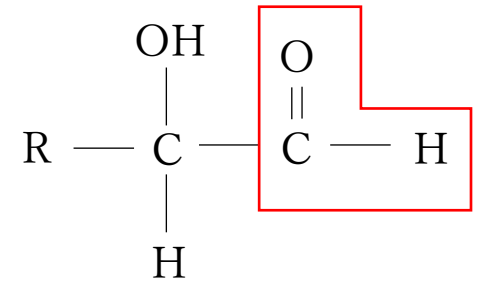
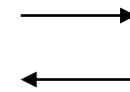
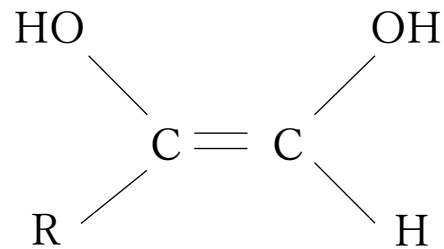
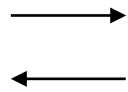
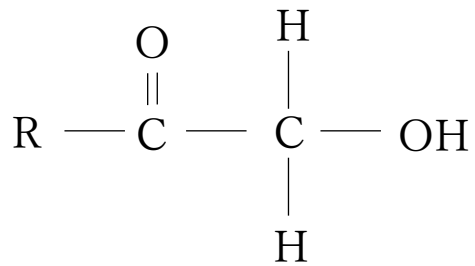
フルクトースの還元性

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

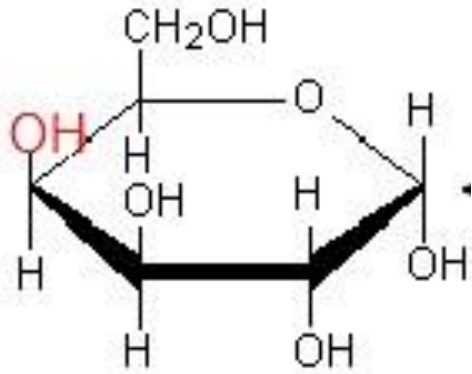
エンジオール構造

アルデヒド基

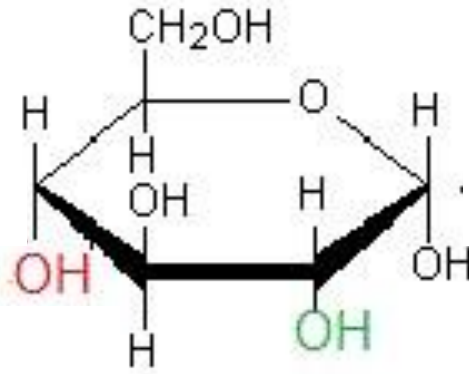
覚えるべき単糖類 ③

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

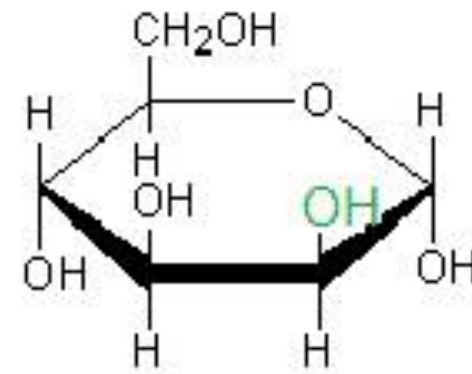
マンノース $C_6H_{12}O_6$. . . コンニャクの成分であるマンナン(多糖)の加水分解により得られる



α -ガラクトース



α -グルコース

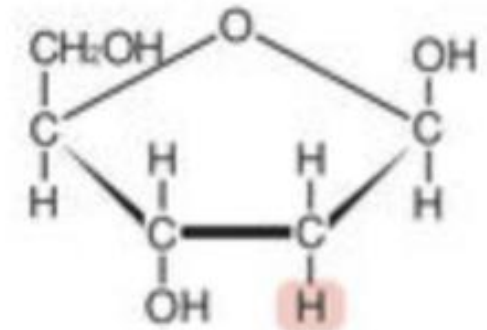


α -マンノース



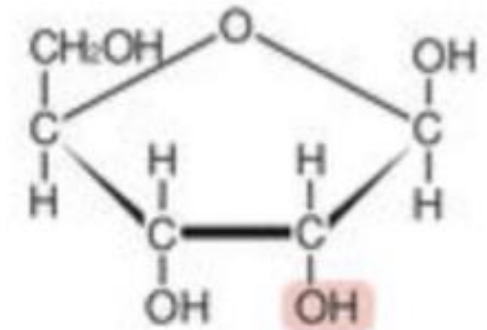
覚えるべき単糖類 ④

デオキシリボース . . . DNA(デオキシリボ核酸)の構成単糖






デオキシリボース

リボース . . . RNA(リボ核酸)の構成単糖



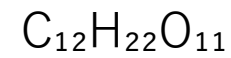
リボース

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

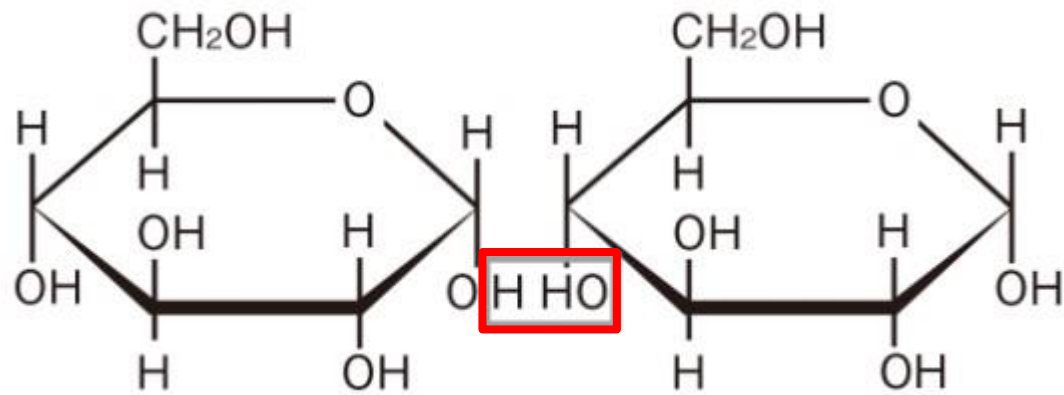
覚えるべき二糖類①

マルトース(麦芽糖)



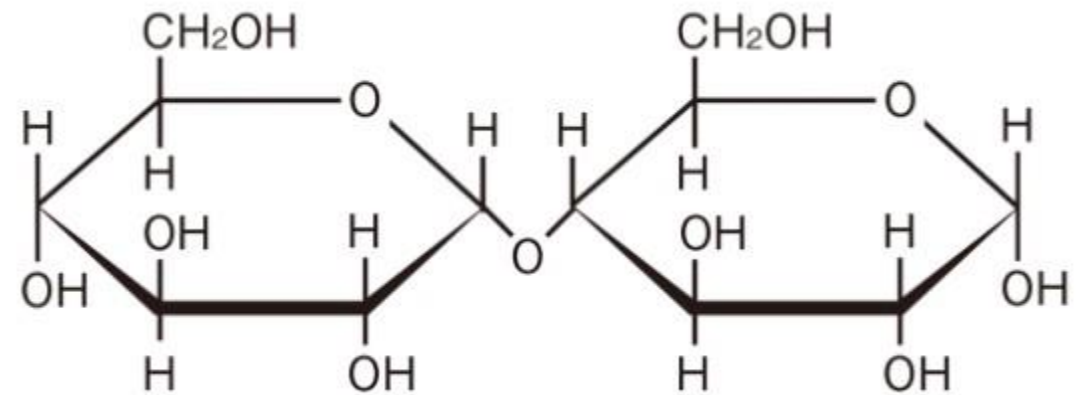
α -グルコース 2 分子が 1 位のヒドロキシ基と 4 位のヒドロキシ基で脱水縮合した

ヘミアセタール構造ある \rightarrow 環が開いて還元性を示す部分が見れる \rightarrow 還元性を示す



α -グルコース

α -グルコース



マルトース

糖同士の縮合によって生じたエーテル結合



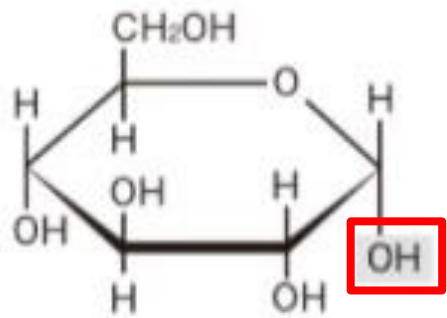
グリコシド結合

覚えるべき二糖類②

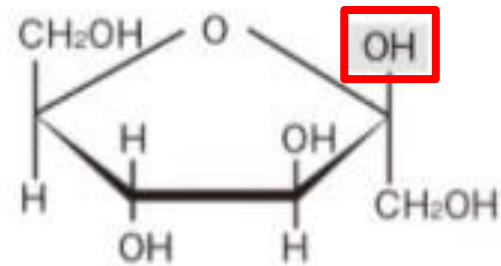
スクロース(ショ糖)

$C_{12}H_{22}O_{11}$

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

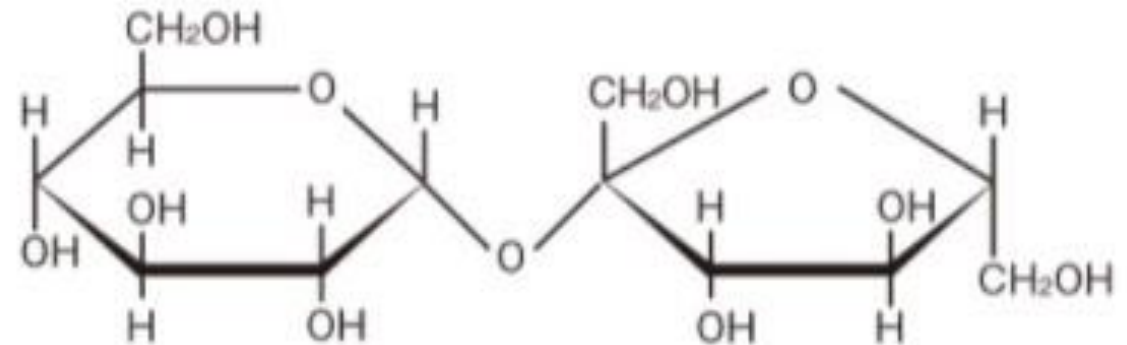


α -グルコース



β -フルクトース

へミアセタール構造がないので、還元性を示さない！

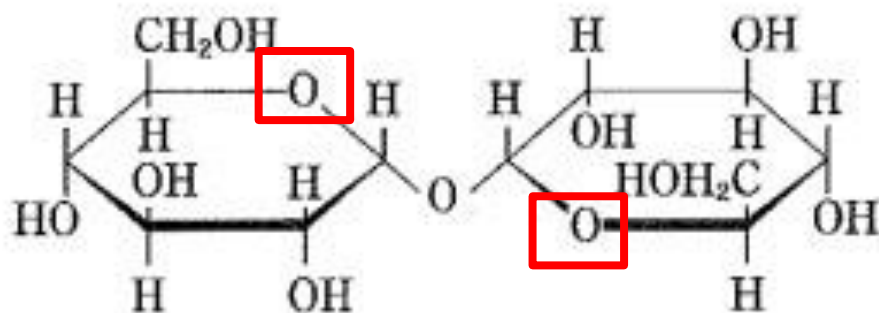
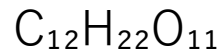


スクロース

覚えるべき二糖類③

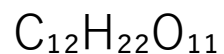
トレハロース

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



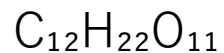
ヘミアセタール構造がないので、還元性を示さない！

ラクトース(乳糖)



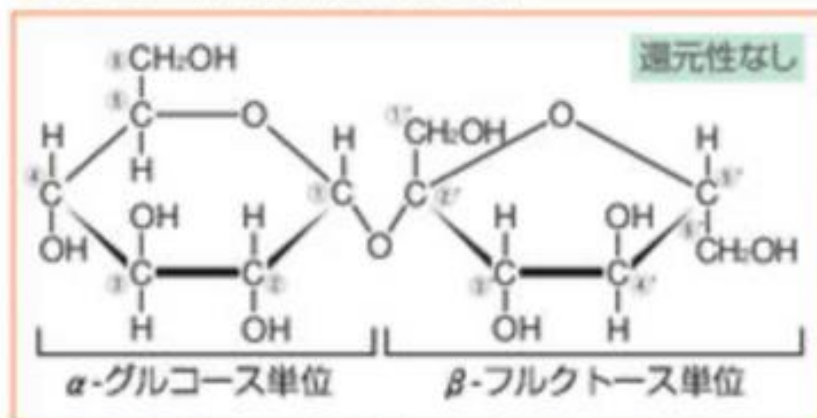
β -ガラクトースの 1 位のヒドロキシ基と α -グルコースの 4 位のヒドロキシ基で脱水縮合した

セロビオース



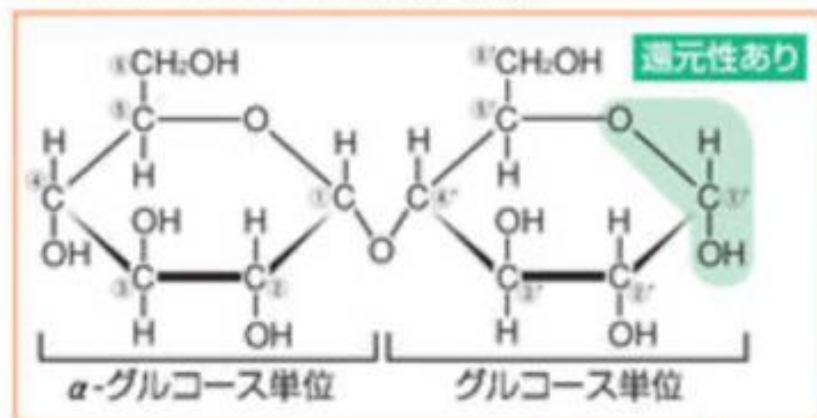
β -グルコース 2 分子が 1 位のヒドロキシ基と 4 位のヒドロキシ基で脱水縮合した

● スクロース $C_{12}H_{22}O_{11}$ (ショ糖)



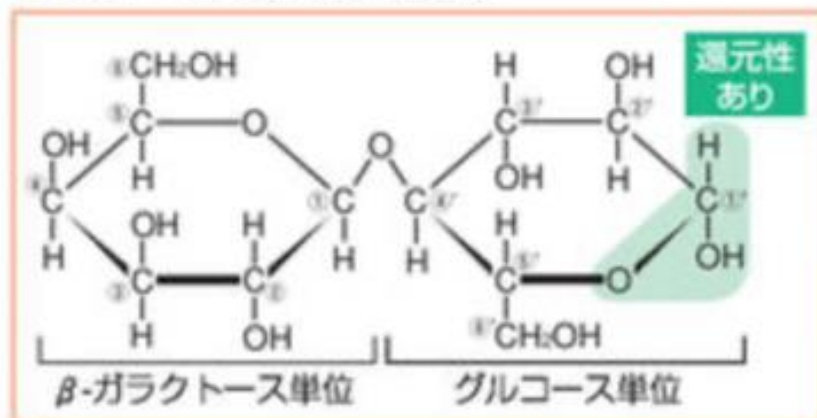
水に溶けやすく、甘みがある。無色の結晶(融点: 188℃)で、サトウキビやサトウダイコン(テンサイ)などの植物に存在している。

● マルトース $C_{12}H_{22}O_{11}$ (麦芽糖)



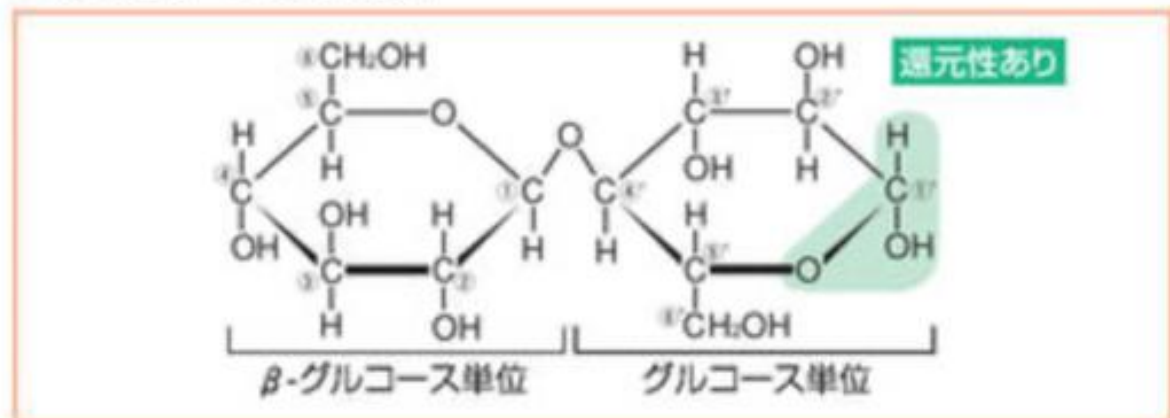
デンプンにアミラーゼという酵素 (p.222) を作用させて加水分解すると得られる。水あめのおもな成分である。

● ラクトース $C_{12}H_{22}O_{11}$ (乳糖)



ほ乳類の乳汁の中に存在する(人乳の6~7%、牛乳の4~5%)が、植物界には存在しない。

● セロビオース $C_{12}H_{22}O_{11}$



セルラーゼという酵素を作用させてセルロースを加水分解すると得られる。

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

スクラーゼ（インベルターゼ）

加水分解

スクロース → グルコースとフルクトースの等量混合物（転化糖）
還元性を示さない → 還元性を示す



多糖

植物の貯蔵多糖
デンプン

アミロース

α -1,4-グリコシド結合

直鎖状構造

アミロペクチン

α -1,4-グリコシド結合

枝分かれ構造

α -1,6-グリコシド結合

グリコーゲン

アミロペクチンと結合様式は同じだが、
枝分かれの数が多い

動物の肝臓や筋肉に含まれる

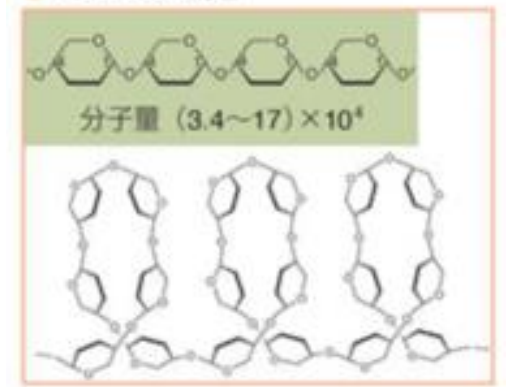
植物の細胞壁

セルロース

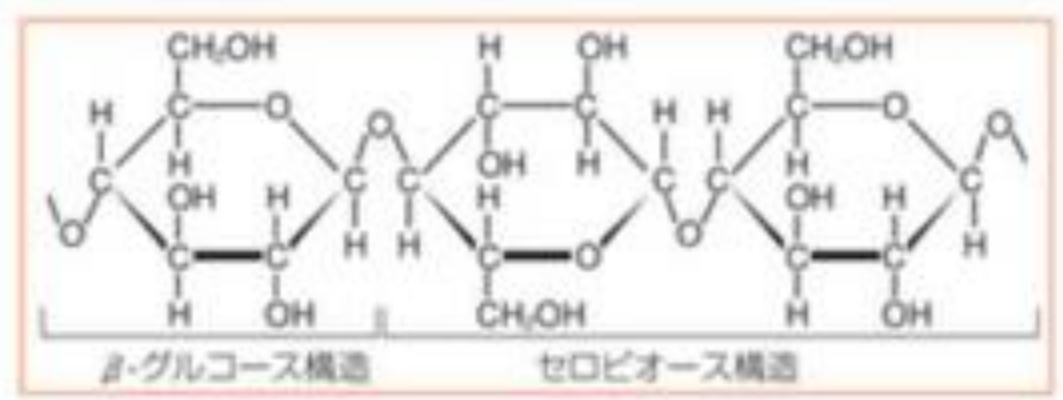
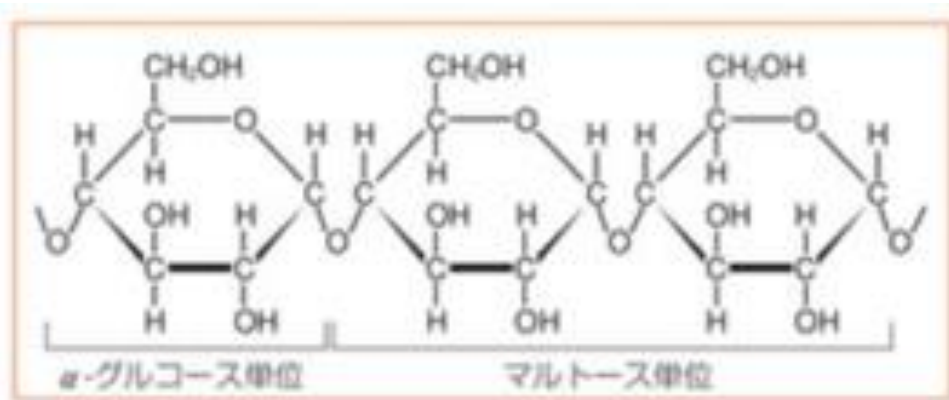
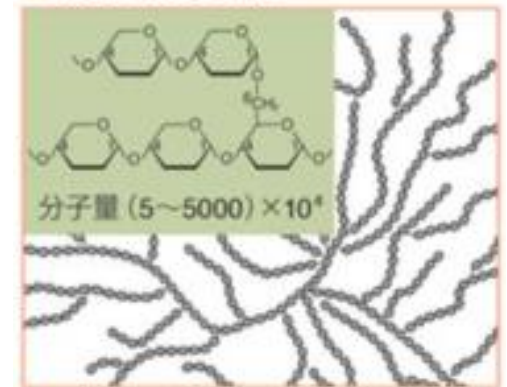
β -1,4-グリコシド結合

直鎖（直線）状構造

●アミロースの構造

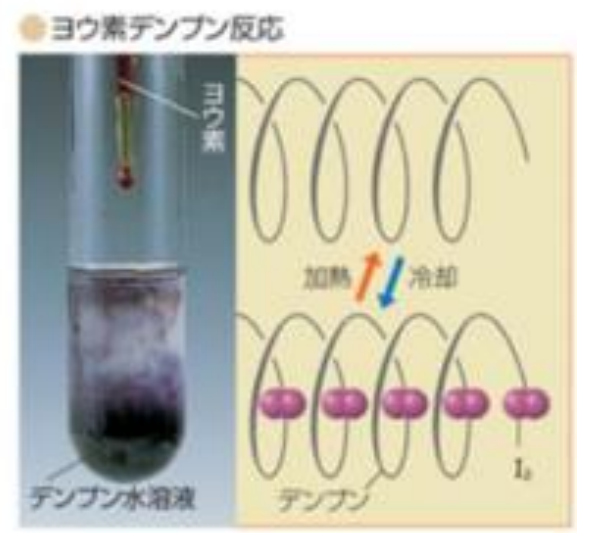


●アミロペクチンの構造



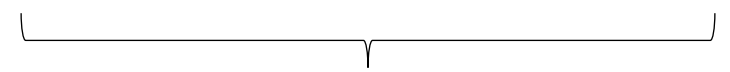
ヨウ素デンプン反応

らせん構造 長い → らせん構造に入るヨウ素の数 多い → 呈色 青色



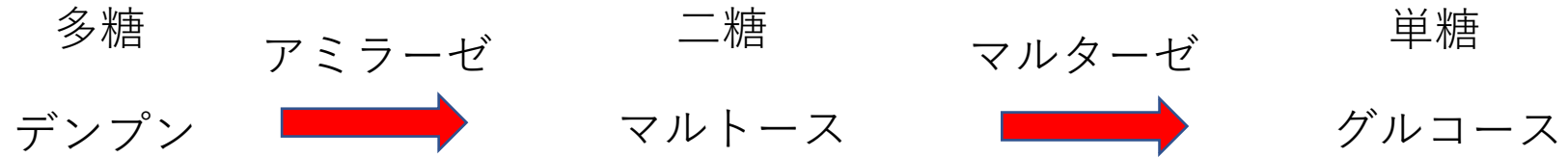
らせん構造 長い ← 短い
呈色 青色 ← 褐色

アミロース 濃青色
アミロペクチン 赤紫色
グリコーゲン 赤褐色

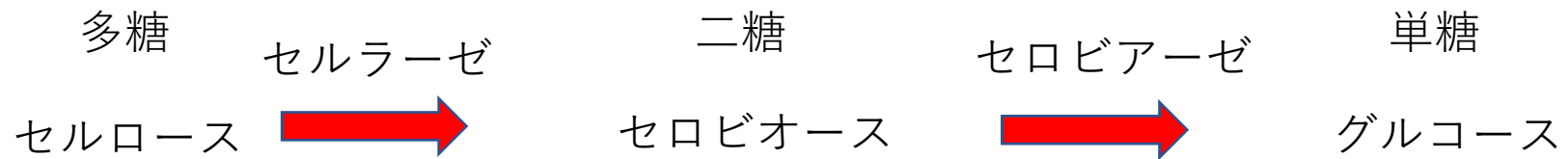


デンプン 青紫色

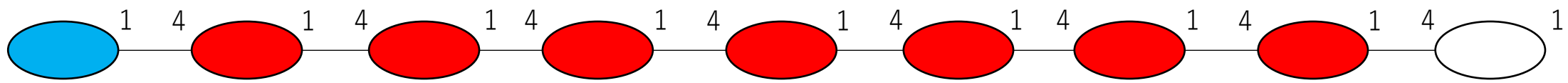
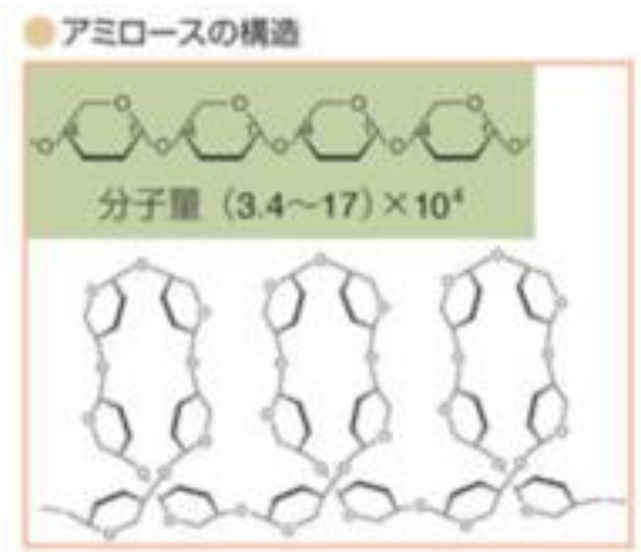
糖の加水分解



デンプンの加水分解を途中で止める  デキストリン (多糖に分類)



アミロースの構造



非還元末端

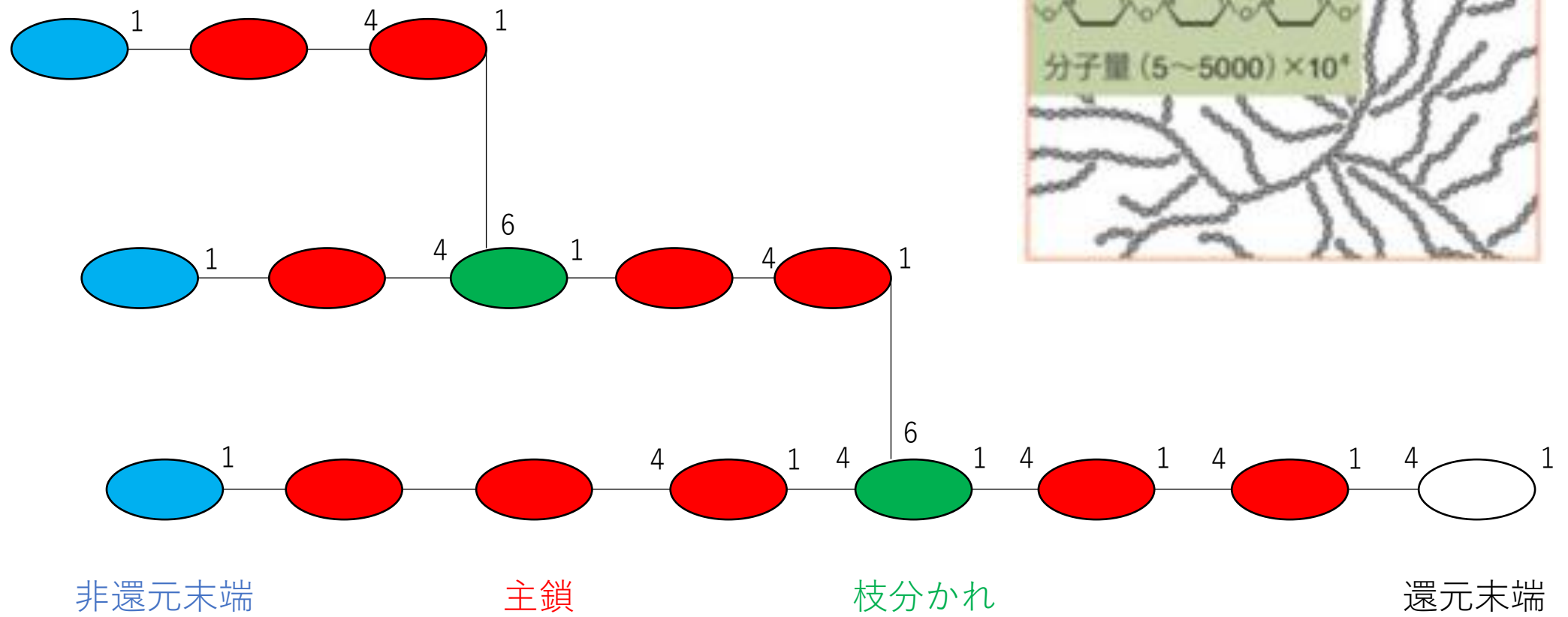
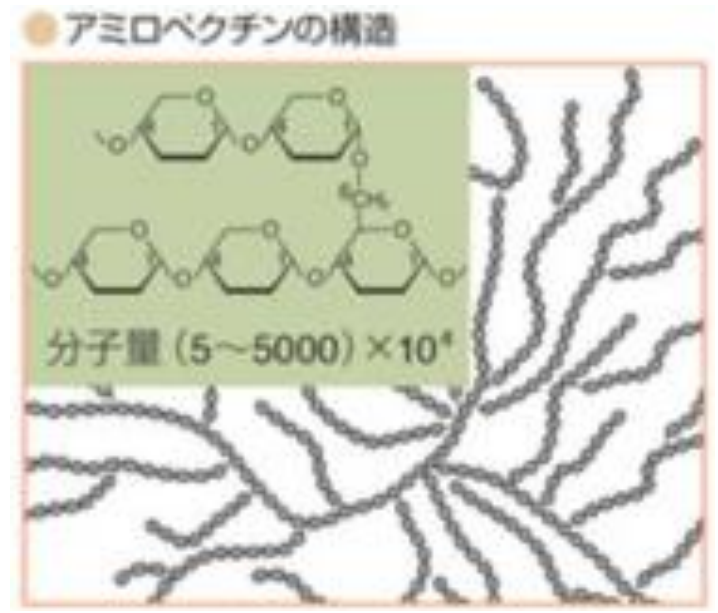
主鎖

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

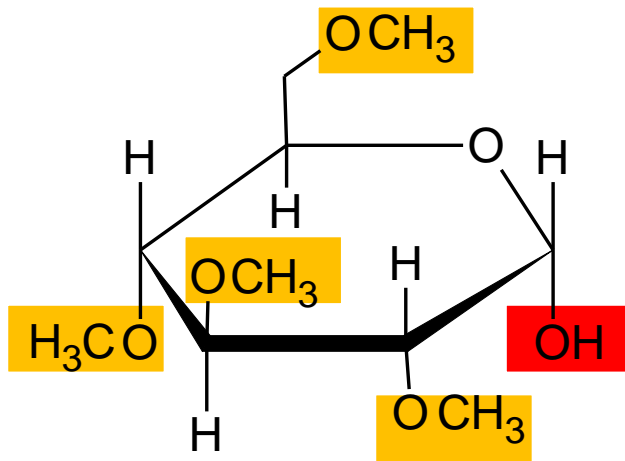
結合していなかったところ

結合していたところ

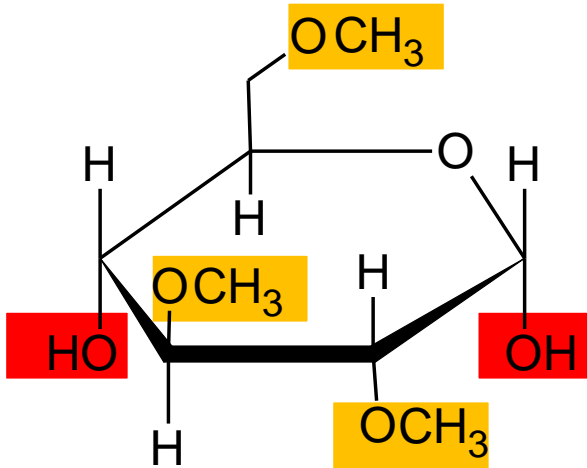
非還元末端

主鎖

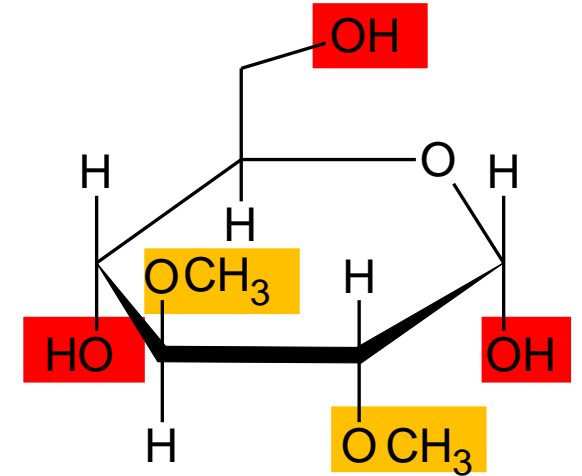
枝分かれ



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。

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

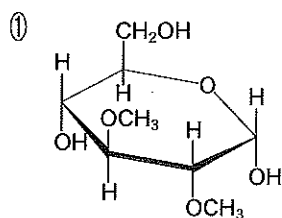
$$\text{理想気体の気体定数 } R = 8.31 \times 10^3 \text{ [L} \cdot \text{Pa / (K} \cdot \text{mol)]}$$

5 次の文章を読んで、問1～問3の空欄をうめなさい。

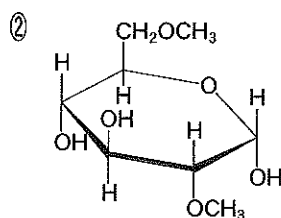
植物の貯蔵多糖と同じ結合様式の、グルコースのみからなる分子量 4.05×10^5 の多糖AとBがある。A、Bそれぞれから同じモル濃度の水溶液a、bを調製した。

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。

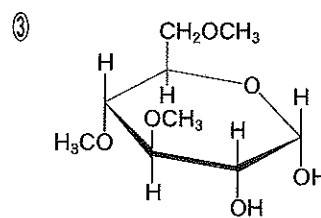
< [42] ~ [45] の解答群 >



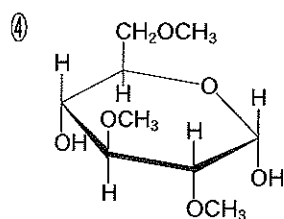
分子量：208



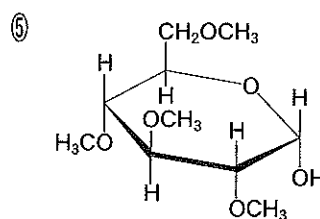
分子量：208



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]

化 学

解答上の注意

1. 解答は、解答用紙の解答欄にマークしなさい。

例えば、 と表示のある問題に対して、「①～⑧のうちから2つ選び、一緒にマークせよ。」の場合は例に従う。

例 ②と⑦と答えたいとき

解答番号	解 答 欄
4	① <input checked="" type="radio"/> ③ <input type="radio"/> ④ <input type="radio"/> ⑤ <input type="radio"/> ⑥ <input checked="" type="radio"/> ⑧ <input type="radio"/> ⑨ <input type="radio"/> ⑩ <input type="radio"/>

例えば、 と表示のある問題に対して、「3つ選び、一緒にマークせよ。」の場合は例に従う。

例 ②と⑤と⑦と答えたいとき

解答番号	解 答 欄
5	① <input checked="" type="radio"/> ③ <input type="radio"/> ④ <input checked="" type="radio"/> ⑤ <input checked="" type="radio"/> ⑥ <input checked="" type="radio"/> ⑧ <input type="radio"/> ⑨ <input type="radio"/> ⑩ <input type="radio"/>

例えば、 と表示のある問題に対して、計算等から得られた数値をマークする場合は例に従う。

例 38と答えたいとき

解答番号	解 答 欄
6	① <input type="radio"/> ② <input checked="" type="radio"/> ③ <input type="radio"/> ④ <input type="radio"/> ⑤ <input type="radio"/> ⑥ <input type="radio"/> ⑦ <input type="radio"/> ⑧ <input type="radio"/> ⑨ <input type="radio"/> ⑩ <input type="radio"/>
7	① <input type="radio"/> ② <input type="radio"/> ③ <input type="radio"/> ④ <input type="radio"/> ⑤ <input type="radio"/> ⑥ <input type="radio"/> ⑦ <input checked="" type="radio"/> ⑧ <input type="radio"/> ⑨ <input type="radio"/> ⑩ <input type="radio"/>

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。

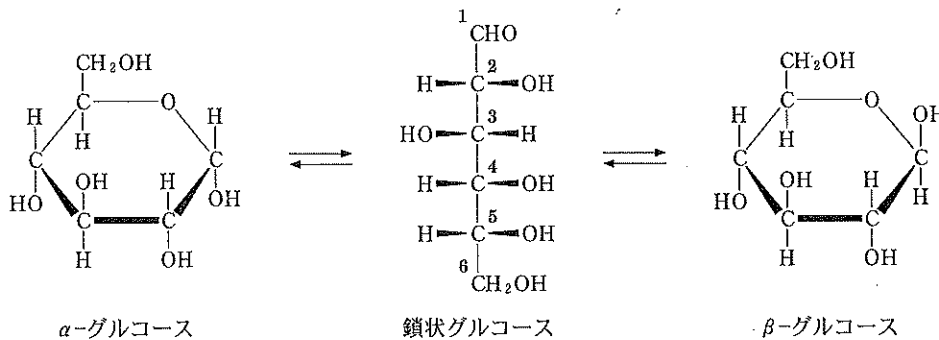


図1 水中におけるグルコースの平衡関係

(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)

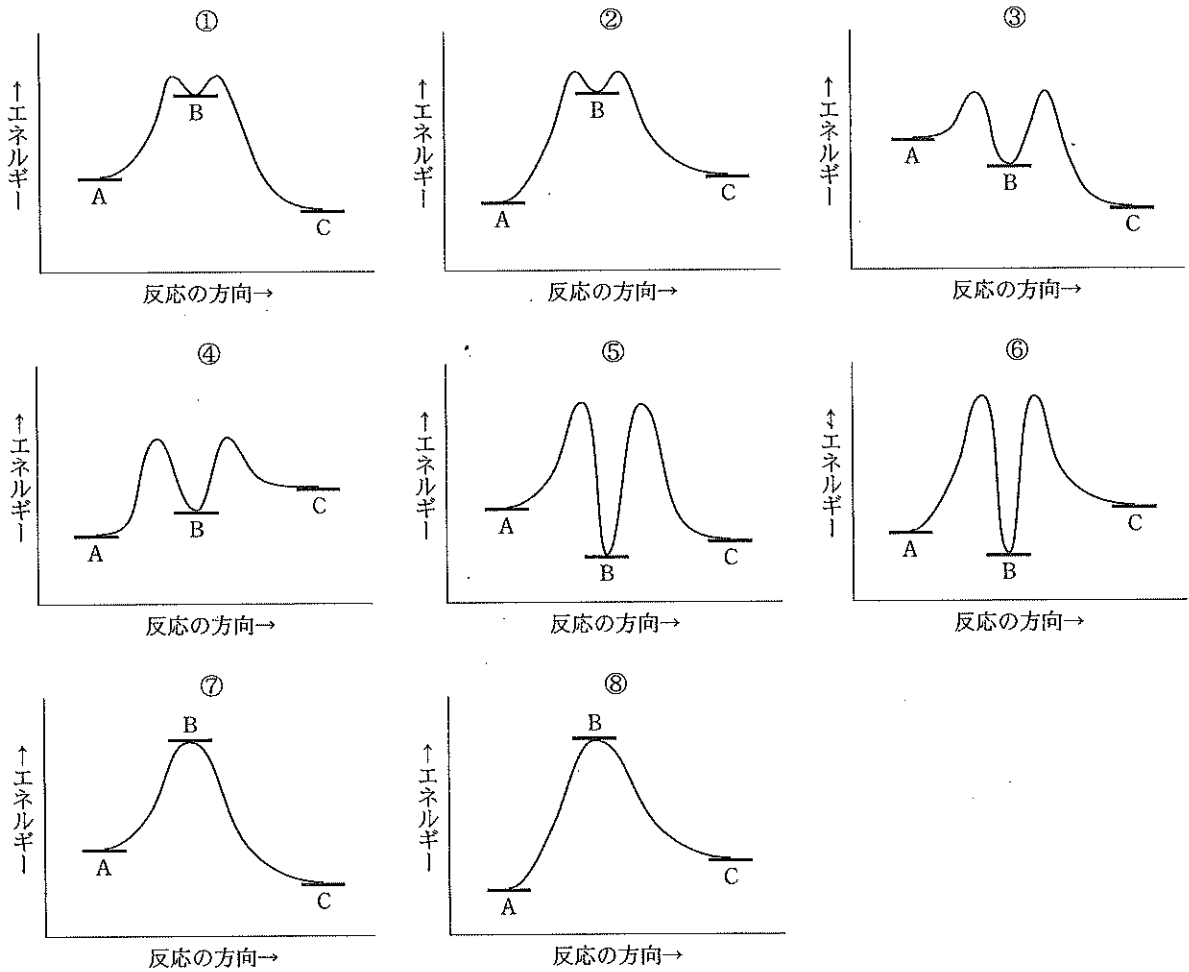
問1 次の(1), (2)に答えよ。

- (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。

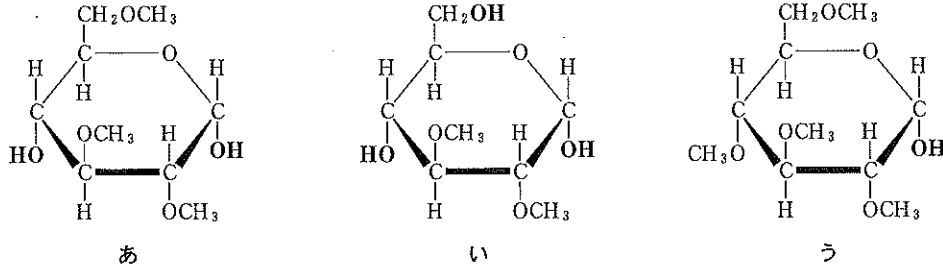


図2 メチル化グリコーゲンの加水分解により得られた物質
(構造中の $-OH$ は加水分解後に生じた基であることを意味する)

- (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

必要なら次の値を用いなさい。原子量：H = 1.0, He = 4.0, C = 12, N = 14, O = 16, Ne = 20, Na = 23, Mg = 24, Al = 27, S = 32, Cl = 35.5, Ar = 40, Ca = 40, Fe = 56, Cu = 64, Zn = 65, Ag = 108, アボガドロ定数 $N_A = 6.0 \times 10^{23}/\text{mol}$, 気体定数 $R = 8.3 \times 10^3 \text{ Pa}\cdot\text{L}/(\text{K}\cdot\text{mol})$, ファラデー定数 $F = 9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}$, $\log_{10} 2 = 0.30$, $\log_{10} 3 = 0.48$, $\log_{10} 5 = 0.70$, $\sqrt{2} = 1.41$, $\sqrt{3} = 1.73$, $\sqrt{5} = 2.24$ 。気体はすべて理想気体として扱うものとする。

第3問 次の各問いに答えなさい。〔解答番号 ~ 〕

デンプンは多数の α -グルコース(分子量 180)が脱水縮合した高分子化合物である。中でもアミロペクチンは図に示すように多数の α -グルコースが α -1,4 グリコシド結合の他, α -1,6 グリコシド結合の枝分かれした構造を持つ。

9.72 g のアミロペクチン A をフェーリング液と完全に反応させると 2.88 mg の沈殿が生じた。また同量の A のヒドロキシ基をすべて CH_3O —(メトキシ基)にした後に希硫酸で完全に加水分解すると、分子量の異なる B, C, D が得られ、C は D よりも多くのヒドロキシ基を持っていた。それぞれの収量は B が 12.25 g, C が 0.499 g, D が 0.566 g であった。なお、図中の①に相当する炭素に結合しているメトキシ基以外は加水分解を受けない。ただし、フェーリング液の還元反応は下式のように進行し、化学変化の量的関係が成り立つとする。

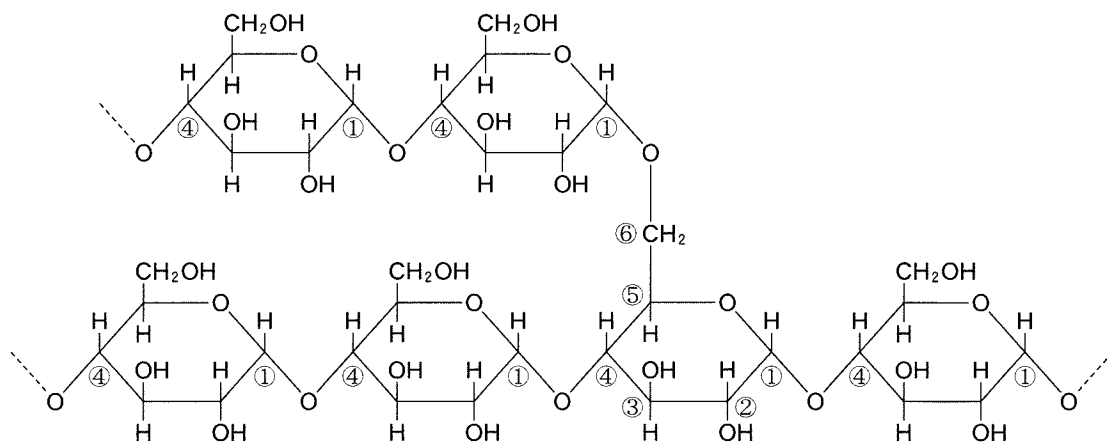
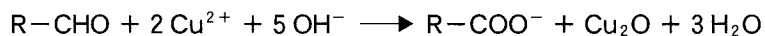


図4

問1 A の平均分子量はいくつか。最も近い値を①~⑥の中から一つ選びなさい。

- | | | |
|----------------------|----------------------|----------------------|
| ① 2.70×10^5 | ② 3.38×10^5 | ③ 4.86×10^5 |
| ④ 5.47×10^5 | ⑤ 6.75×10^5 | ⑥ 7.52×10^5 |

問2 A の平均重合度はいくつか。最も近い値を①~⑥の中から一つ選びなさい。

- | | | |
|----------------------|----------------------|----------------------|
| ① 2.70×10^2 | ② 4.17×10^2 | ③ 3.00×10^3 |
| ④ 3.75×10^3 | ⑤ 2.70×10^4 | ⑥ 4.17×10^4 |

問 3 C と D に含まれるメトキシ基の数はそれぞれいくつか。正しい組み合わせを①～⑥の中から一つ選びなさい。

	C	D
①	2	4
②	4	2
③	3	1
④	1	3
⑤	2	3
⑥	3	2

問 4 B と C と D の分子数の比はどれか。最も近い値を①～⑥の中から一つ選びなさい。

- ① 20 : 1 : 1 ② 23 : 1 : 1 ③ 25 : 1 : 1
 ④ 30 : 1 : 1 ⑤ 34 : 1 : 1 ⑥ 38 : 1 : 1

問 5 A はグルコース単位で平均何個ごとに枝分かれますか。最も近い値を①～⑥の中から一つ選びなさい。

- ① 15 ② 20 ③ 25 ④ 30 ⑤ 35 ⑥ 40

問 6 1 分子の A に含まれる枝分かれは平均何箇所か。最も近い値を①～⑥の中から一つ選びなさい。

- ① 120 ② 160 ③ 750 ④ 1200 ⑤ 1600 ⑥ 7500

問 7 得られた B, C, D を水に溶解させ全量を 1.00 L にすると、温度 300 K におけるこの溶液の浸透圧は何 Pa か。最も近い値を①～⑥の中から一つ選びなさい。 Pa

- ① 6.54×10^4 ② 7.07×10^4 ③ 1.49×10^5
 ④ 6.54×10^5 ⑤ 7.07×10^5 ⑥ 7.47×10^5