

508. 糖の分類

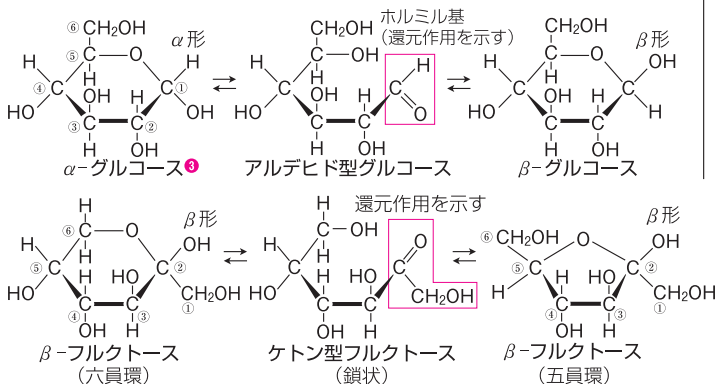
解答 (ア) ③ (イ) ⑥ (ウ) ④ (エ) ⑧ (オ) ① (カ) ⑦
 ((ウ), (エ)は順不同)

解説 糖類は、単糖、二糖、多糖に分類される。単糖は、それ以上加水分解されず、炭素原子を6個含むヘキソース(六炭糖) $C_6H_{12}O_6$ や5個含むペントース(五炭糖) $C_5H_{10}O_5$ などがある^①。二糖は、単糖2分子が脱水縮合した構造をもち、スクロースやマルトースなどがある。多糖であるデンプンは、多数の α -グルコースが脱水縮合した構造の高分子化合物である。デンプンには、直鎖状構造のアミロースと枝分かれ構造をもつアミロペクチンがあり、いずれもヨウ素デンプン反応を示す。

509. 単糖

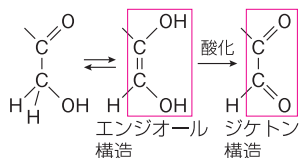
解答 (1) (ア) $C_6H_{12}O_6$ (イ) 環状 (ウ) 還元 (エ) 銀鏡 (オ) 赤
 (2) グルコース ③ フルクトース ⑤

解説 (1) グルコース(ブドウ糖)やフルクトース(果糖)はヘキソース(六炭糖)に属し、分子式 $C_6H_{12}O_6$ で表される。グルコースとフルクトースは互いに構造異性体の関係にあり、いずれも甘みをもち^①、水に溶けやすい。水溶液中では、環状構造と鎖状構造が平衡状態になっている^②。



フルクトース分子中に存在する構造 $-CO-CH_2OH$ は、水溶液中で、一部がエンジオール構造に変化し、平衡状態になる。このエンジオール構造は容易に酸化されてジケトン構造になるため、フルクトースは還元作用を示す。

グルコースやフルクトースは、銀鏡反応やフェーリング液を還元する反応を示す。

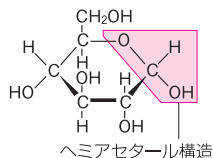


①ヘキソースにはグルコースやフルクトース、ペントースにはリポースやキシロースなどがある。

①フルクトースは糖の中で最も強い甘みを示す。

②フルクトースには、このほか六員環構造の α 型、五員環構造の α 型が存在し、これら5種類が平衡状態になっている。

③図の の構造を、**ヘミアセタール構造**という。ヘミアセタール構造が開裂して鎖状構造をとり、ホルミル基になる。



510. 二糖の構造と性質

解答 (1) (ア) ③ (イ) ① (ウ) ④
 (2) ① (イ) ② (ア) ③ (ウ) ④ (ア)

解説 (ア) グルコースとフルクトースが脱水縮合した構造であり、スクロース(ショ糖)である。スクロースは、グルコース、フルクトースの還元作用を示す部位どうしが縮合しているため、水溶液中で鎖状構造が形成されず、還元作用を示さない^①。

(イ) α -グルコース 2 分子が脱水縮合した構造であり、これはマルトース(麦芽糖)である。マルトースは水あめの主成分であり、デンプンを加水分解してつくられる。水溶液中で一部が鎖状構造に変化できるため、還元作用を示す。

(ウ) β -グルコース 2 分子が脱水縮合した構造であり、これはセロビオースである。セロビオースは、セルロースを加水分解して得られる。水溶液中で一部が鎖状構造に変化できるため、還元作用を示す。

^①スクロースを加水分解すると、グルコースとフルクトースの混合物になる。これは**転化糖**とよばれ、還元作用を示す。

Check 糖の還元作用

単糖			二糖				
グルコース	フルクトース	ガラクトース	マルトース	スクロース	ラクトース	セロビオース	トレハロース
○	○	○	○	×	○	○	×

○：還元作用あり ×：還元作用なし

511. 二糖

解答 (ア), (ウ)

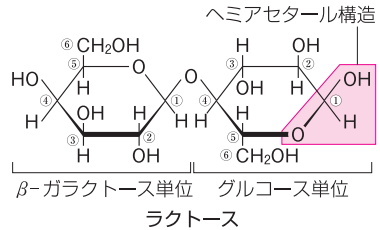
解説 (ア) (誤) 二糖は、単糖 2 分子が脱水縮合した構造である。したがって、その分子式は単糖の分子式 $C_6H_{12}O_6$ を 2 倍したものの $C_{12}H_{24}O_{12}$ から H_2O を差し引いたものとなり、 $C_{12}H_{22}O_{11}$ で表される。

(イ) (正) マルトースもスクロースも、同じ分子式 $C_{12}H_{22}O_{11}$ で示され、構造が異なる異性体の関係にある。

(ウ) (誤) ラクトース(乳糖)は β -ガラクトースの①位の部分とグルコースの④位の部分で脱水縮合した構造の二糖である。ラクトースは、水溶液中でグルコースの部分鎖状構造をとることができ、還元作用を示す。

(エ) (正) ラクトースはガラクトースとグルコースからなり、ラクトースを加水分解すると、グルコースとガラクトースが得られる。

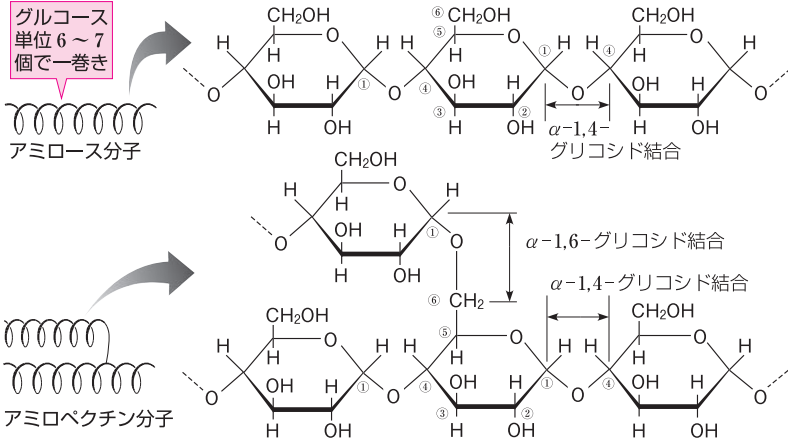
(オ) (正) マルトースは α -グルコース 2 分子、セロビオースは β -グルコース 2 分子が脱水縮合した構造の二糖である。しかし、これらを加水分解すると、それぞれ α -グルコースと β -グルコースの混合物になる。



512. グルコースとマルトース

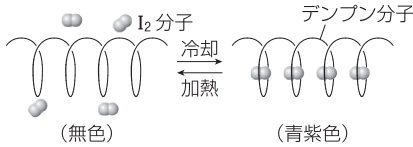
解答 (1) (a) チマーゼ (b) アミラーゼ (c) マルターゼ
 (2) $C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2C_2H_5OH + 2CO_2$ アルコール発酵
 (3) $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \rightarrow 2C_6H_{12}O_6$

ることによって、枝分かれ構造がつくられている。このとき生じる結合は、特に α -1,6-グリコシド結合とよばれる。



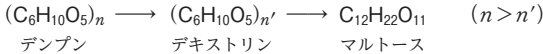
アミロースは熱水に溶けやすく、水溶液中で親水コロイドになる。このため、水溶液に横から強い光をあてると、光の通路が輝いて見えるチンダル現象が観察される。

デンプン分子はらせん構造をとっており、らせん内にヨウ素分子 I_2 などを取りこんで^①、濃青色～赤紫色を呈する(ヨウ素デンプン反応)。



①図はヨウ素分子で示しているが、実際にはヨウ素分子 I_2 や三ヨウ化物イオン I_3^- などの形で取りこまれている。

デンプンを酵素アミラーゼで加水分解すると、デキストリン^②を経て、二糖のマルトースを生じる。



デキストリンはデンプンと同様のらせん構造をとり、分子量の大きいものはヨウ素デンプン反応を示し、赤紫色～褐色を呈する。

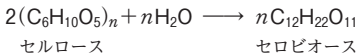
②デンプンよりも分子量が小さく、マルトースよりも分子量が大きい多糖である。デキストリンは粘性が強く、家庭用洗濯のりなどに利用される。

515. セルロース

- 解答** (ア) セロビオース (イ) グルコース
 (ウ) トリニトロセルロース (エ) トリアセチルセルロース
 (a) 加水分解 (b) エステル化

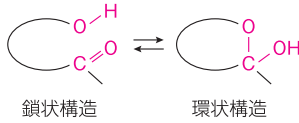
解説 セルロースは、多数の β -グルコースが脱水縮合した構造をもつ繊維状の高分子である。セルロースはデンプンと同様に還元作用を示さない。しかし、デンプンと異なり、水に溶けにくく、また、ヨウ素デンプン反応を示さない。

セルロースを酵素セルラーゼで加水分解すると、二糖のセロビオースを生じる。

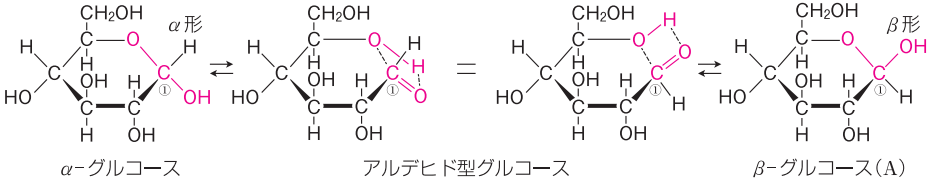


セロビオースは酵素セロビアーゼで加水分解され、グルコースになる。

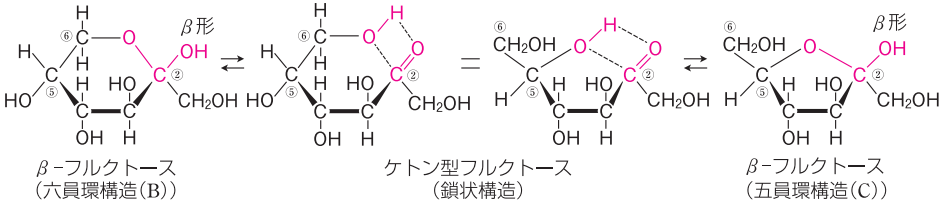
解説 (1) グルコースとフルクトースは、互いに構造異性体であり、分子式はいずれも $C_6H_{12}O_6$ である。いずれも水に溶けやすく、甘味をもつ^①。グルコースやフルクトースの水溶液では、それぞれの鎖状構造と環状構造が平衡状態にある(実際には鎖状構造の割合は極めて少ない)。鎖状構造から環状構造に変化する際、図のように分子内のカルボニル基とヒドロキシ基との間で付加反応が起こり、五員環構造または六員環構造ができる。



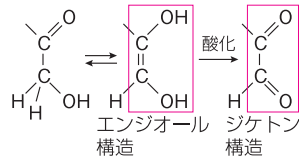
グルコースには、図のような平衡があり、六員環構造をもつ α 型グルコースと β 型グルコースとが存在する^②。 α 型と β 型では、1 位の炭素原子に結合した水素原子とヒドロキシ基の向きが異なる。



一方、フルクトースには、図のような平衡があり、鎖状構造とともに五員環構造の α 型と β 型、六員環構造の α 型と β 型が存在する^③。



(2) グルコースは鎖状構造内にホルミル基をもち、還元作用を示す。鎖状のフルクトースに存在する構造 $-CO-CH_2OH$ は、塩基性水溶液中で一部がエンジオール構造に変化する。エンジオール構造は容易に酸化されて、ジケトン構造になるため、フルクトースは還元作用を示す。グルコースやフルクトースの水溶液は、フェーリング液を還元し、銀鏡反応を示す。



518. 二糖の性質

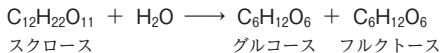
解答 A : セロビオース B : ラクトース C : マルトース
D : スクロース E : トレハロース

①フルクトースは糖の中で最も強い甘味を示す。

②グルコースの五員環構造は知られていない。

③フルクトースの α 型と β 型では、2 位の炭素原子に結合した $-CH_2OH$ とヒドロキシ基の向きが異なる。

解説 (1) 分子間から水がとれて分子どうしが結びつく反応を**脱水縮合**または単に**縮合**という。単糖2分子が縮合した構造をもつ糖が二糖である。また、単糖が多数縮合した構造の高分子が多糖である。二糖のスクロースは、グルコースとフルクトースが脱水縮合した構造をもち、スクラーゼまたはインベルターゼなどの酵素で加水分解すると、次のようにグルコースとフルクトースを生じる。



糖は分子内に不斉炭素原子をもつため光学活性であり、旋光性(偏光の振動面を回転させる性質)を示す。この加水分解では、反応前のスクロースの旋光性と、反応後のグルコースとフルクトースの混合物の旋光性が、左右逆になることから、スクロースの加水分解を**転化**ともいう。また、この反応で生じた糖の混合物を**転化糖**とよんでいる。転化糖はスクロースよりも甘味が強く、食品に広く利用されている^①。

スクロースは還元作用を示さず、フェーリング液とは反応しないが、転化糖は還元作用を示すので、フェーリング液中の銅(II)イオン Cu^{2+} を還元して赤色の酸化銅(I) Cu_2O の沈殿を生じる。

(2) グリコーゲンは動物デンプンともよばれ、アミロースと同様にヨウ素液で呈色する(ヨウ素デンプン反応)。アミロースでは濃青色、グリコーゲンでは褐色になる。

(3) グルコース n 個からなるアミロースは、分子式 $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ と表され、その分子量は $162n$ である。アミロースの分子量が 2.43×10^5 であったので、次式が成り立つ。

$$162n = 2.43 \times 10^5 \quad n = 1.50 \times 10^3 \text{ 個}$$

(4) スクロース 1 mol を完全に加水分解すると、単糖^②が 2 mol 生じるので、加水分解されたスクロースを x [mol] とすると、この反応液中の単糖は $2x$ [mol] になる。したがって、生成する酸化銅(I) Cu_2O (式量143) も $2x$ [mol] となり、次式が成り立つ。

$$143 \text{ g/mol} \times 2x \text{ [mol]} = 0.409 \text{ g} \quad x = 1.43 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

スクロース $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ の分子量は342なので、1.71 g のスクロースは $1.71/342$ mol である。加水分解されたスクロースが 1.43×10^{-3} mol なので、その割合[%]は、次のように求められる。

$$\frac{1.43 \times 10^{-3} \text{ mol}}{1.71/342 \text{ mol}} \times 100 = 28.6$$

520. 多糖の構造

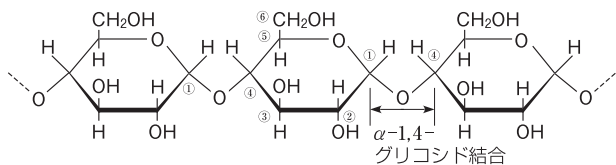
解答 (1) (ア) **デンプン** (イ) **アミロース** (ウ) **アミロペクチン**
(エ) **ヒドロキシ** (オ) **セルロース** (カ) **細胞壁** (キ) **水素** (2) ⑥

解説 (1) 植物に含まれる代表的な多糖には、デンプンとセルロースがある。デンプンは α -グルコースが多数脱水縮合した構造の高分子化合物で、アミロースとアミロペクチンに大別される。アミロースは、グルコースの1位の炭素原子に結合した $-\text{OH}$ と4位の炭素原子に結合した $-\text{OH}$ 間で脱水縮合し、直鎖状に連なった構造をもつ。このとき、グルコースどうしを結びつけている結合を α -1,4-グリコシド結合^①という。

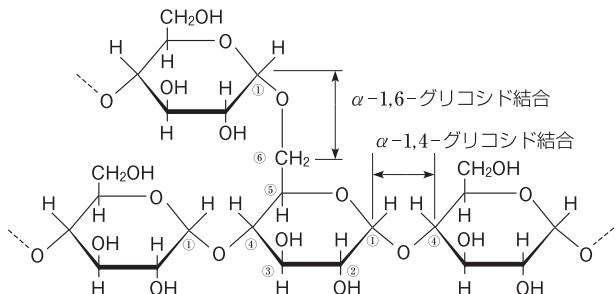
①市販の砂糖には1%程度の転化糖が加えられている。

②生じる単糖はグルコースとフルクトースであり、これらはいずれも還元作用を示す。

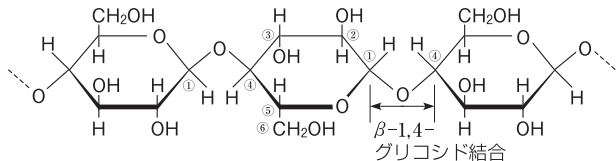
①単に1,4-グリコシド結合ともよばれる。



一方、アミロペクチンでは、 α -1,4-グリコシド結合のほか、 α -1,6-グリコシド結合^②による枝分かれ構造がみられる。



セルロースは、多数の β -グルコースが β -1,4-グリコシド結合^①で連なった構造の直鎖状の高分子からなり、分子どうしは互いの-OH間で水素結合を形成している。



521. 半合成繊維

解答 (ア) OCOCH_3 (イ) アセテート (ウ) ONO_2 問 51g

解説 木材に含まれるパルプのヒドロキシ基-OHの一部を変化させたのち、適当な溶媒に溶かして紡糸すると長い繊維が得られる。このような繊維を半合成繊維という。たとえば、セルロースの-OHを無水酢酸でアセチル化してトリアセチルセルロースとしたのち、一部を加水分解し、ジアセチルセルロースに変化させたものがアセテート繊維である。

$$[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_3]_n + 3n(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} \longrightarrow [\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OCOCH}_3)_3]_n + 3n\text{CH}_3\text{COOH}$$

セルロース トリアセチルセルロース

$$[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OCOCH}_3)_3]_n + n\text{H}_2\text{O} \longrightarrow [\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})(\text{OCOCH}_3)_2]_n + n\text{CH}_3\text{COOH}$$

トリアセチルセルロース ジアセチルセルロース

問 セルロースを完全にアセチル化したときの変化は、次のようになる。

$$[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_3]_n + 3n(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} \longrightarrow [\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OCOCH}_3)_3]_n + 3n\text{CH}_3\text{COOH}$$

反応式から、1 molのセルロースと反応する無水酢酸は $3n$ [mol]である。

$[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_3]_n = 162n$, $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} = 102$ なので、27gのセルロースをトリアセチルセルロースにするのに必要な最小量の無水酢酸の質量は、

$$102 \text{ g/mol} \times \frac{27 \text{ g}}{162 \text{ g/mol}} \times 3n = 51 \text{ g}$$

② α -1,6-グリコシド結合は α -グルコースの1位の炭素原子に結合した-OHと6位の炭素原子に結合した-OH間で脱水縮合した構造のものをいう。1,6-グリコシド結合ともよばれる。

① セルロースの構成単位にはヒドロキシ基-OHが3つ含まれ、その化学式を $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_3]_n$ と表すこともある。

