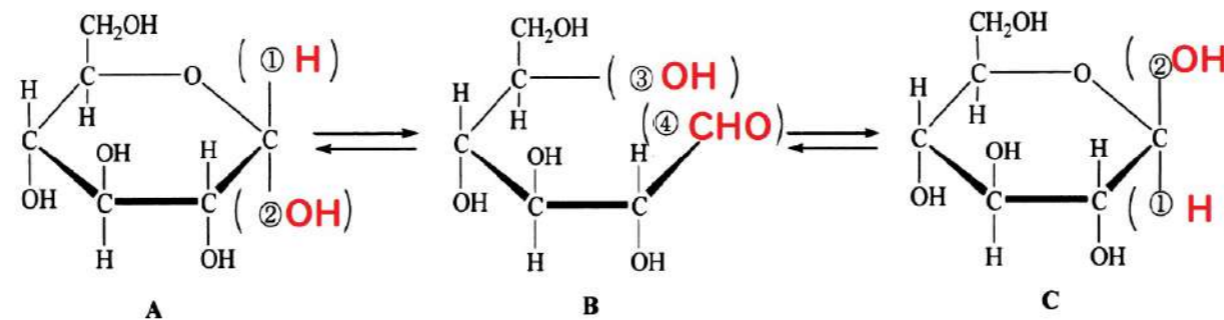


1. 次の文章を読み、以下の問1～問4に答えよ。

図のA～Cはグルコース $C_6H_{12}O_6$ の構造式を示したものである。グルコースは水溶液中ではAとCの2種類の環状構造とBの鎖状構造とが混ざった平衡状態にある。植物に含まれる多糖類のうちセルロース($C_6H_{10}O_5$)_nは、Cが縮重合したものである。グルコースが還元性を示すことから、グルコースの官能基として(アアルデヒド)基の存在が予想できる。環状構造のグルコースは(イ5)個の不斉炭素原子をもつ。

ヒトはセルロースを消化できない。ヒト唾液に含まれる(ウアミラーゼ)はセルロースを加水分解できないからである。セルロースは、グルコース1単位あたり(エ3)個の(オヒドロキシ)基をもっているため、濃硫酸と濃硝酸の混合液と反応させると(カトリニトロセルロース)ができる。これは火薬の原料として利用されている。



問1 (ア)～(カ)にあてはまる適切な語句または数値を記せ。確認済み

問2 図中の①～④の原子または原子団を化学式で記せ。確認済み

問3 グルコースの還元性を利用した糖の検出反応を一つあげよ。

銀鏡反応(または、フェーリング液との反応)

問4 グルコースが5個縮重合した化合物の分子量はいくらか。

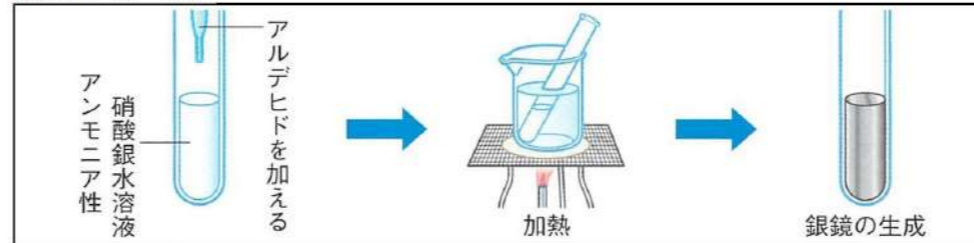
($180 \times 5 - 18 \times 4 =$) 828

銀鏡反応

【解説】

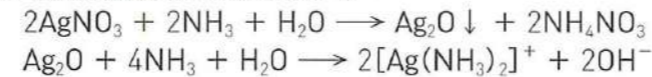
アルデヒドは、還元性を持ち、銀鏡反応を示します。silver mirror reaction 銀鏡反応とは、アンモニア性硝酸銀水溶液に還元性のある化合物（アルデヒドなど）を加えて温めると、銀イオン Ag^+ が還元され、試験管（ガラス管）の内壁に銀 Ag が析出する（鏡のようになる、すなわち、銀鏡が生じる）という反応で、比較的強い還元性をもつ有機化合物（アルデヒドや還元糖など）の検出に用いられます。

【操作のイメージ】

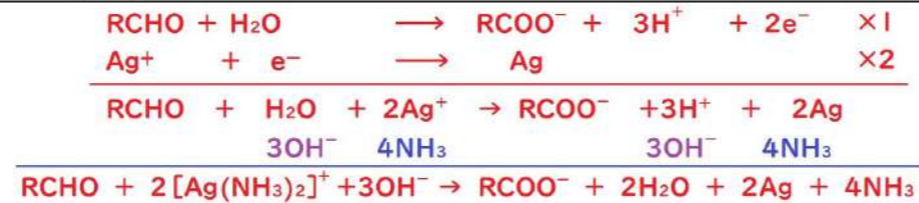


【アンモニア性硝酸銀水溶液の作り方】

アンモニア性硝酸銀水溶液は、硝酸銀水溶液に適量のアンモニア水を加えて酸化銀の沈殿をつくり、その上でさらに過剰のアンモニア水を加えてその沈殿を溶かしたものである。



【イオン反応式】



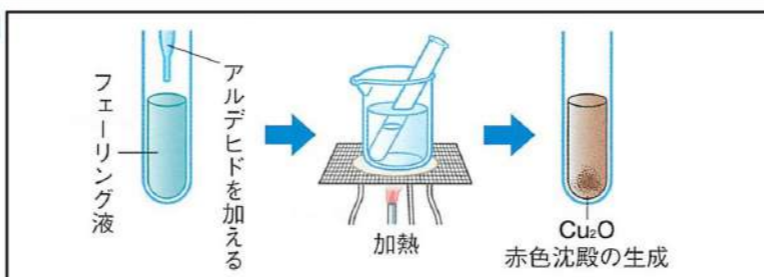
銀鏡反応	
実験の概要	アンモニア性硝酸銀水溶液に還元性のある化合物を加えて温める。すると、試験管の内壁に銀が析出する（銀鏡が生じる）。
試薬	アンモニア性硝酸銀水溶液
イオン反応式	$\text{RCHO} + 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + 3\text{OH}^- \longrightarrow \text{RCOO}^- + 2\text{Ag} + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{NH}_3$
おもな利用法	還元性の有無の判定により、アルデヒドとケトンの判別や、糖類の判別などに用いられる。

フェーリング液の還元

【解説】

アルデヒドは、還元性を持ち、フェーリング液を還元します。フェーリング液Fehling solutionの還元とは、フェーリング液に還元性のある化合物（アルデヒドなど）を加えて加熱すると、銅イオン Cu^{2+} が還元され、酸化銅(Ⅰ) Cu_2O の赤色沈殿が生じるという反応で、これもアルデヒドや還元糖などの検出に用いられます。この反応は、沈殿の量をはかることによって、**量的な関係を捉えやすい反応**であり、食品中の還元糖の定量などにも用いることができます。

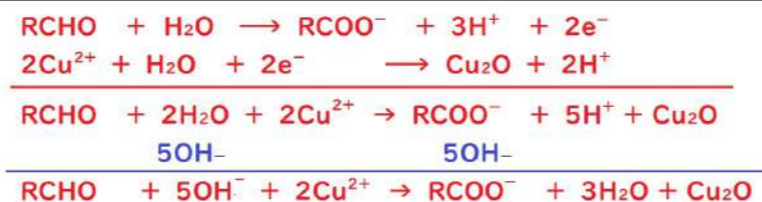
【操作のイメージ】



【フェーリング液の作り方】

硫酸銅(Ⅱ)水溶液 (A液) と、ロッシェル塩 (酒石酸ナトリウムカリウム CH(OH)COOK 四水和物) と水酸化ナトリウムを溶かした水溶液 (B液) があって、これを使用する直前に同体積ずつ混合して調製する。銅(Ⅱ)イオンは、同混合水溶液 (濃青色) 中で、酒石酸イオンとの錯イオンの形で存在している。この錯イオンが安定でないので直前に混合する。

【イオン反応式】



フェーリング液の還元

実験の概要	フェーリング液に還元性のある化合物を加えて煮沸すると、 酸化銅(Ⅰ)の赤色沈殿が形成される。
試薬	フェーリング液 (濃青色)
イオン反応式	$\text{RCHO} + 2\text{Cu}^{2+} + 5\text{OH}^- \rightarrow \text{RCOO}^- + \text{Cu}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$
おもな利用法	銀鏡反応とほぼ同様である。

2. 次の I, II の文章を読んで、以下の問いに答えよ。

I 次の (a)~(d) の文で、デンプンに関するものは A, セルロースに関するものは B, デンプンとセルロースの両方に関するものは C の記号をつけよ。

- (a) 希硫酸で加水分解するとグルコースを生じる。 **共通 (C)**
- (b) 植物の主要な構造支持分子である。 **セルロース (B)**
- (c) 植物体内の貯蔵型分子である。 **デンプン (A)**
- (d) 基本となる分子間の 1,4 結合は β である。 **セルロース (B)**

II デンプン, グリコーゲン, セルロースについての以下の記述 (1)~(8) について、次の問 1~問 3 に答えよ。

- (1) 動物の肝臓や筋肉に含まれる。 **グリコーゲン (B)**
- (2) 構成糖は α -グルコースである。 **デンプンとグリコーゲン (D)**
- (3) ヨウ素溶液を加えると、青紫色を呈する。 **デンプン (A)**
- (4) フェーリング液と反応して赤色の沈殿を生じる。 **すべて当てはまらない (F)**
- (5) 一般に構成糖が直鎖状に縮合重合した構造のものと、枝分かれをして網状に縮合重合した構造のものとの混合物である。 **デンプン (A)**
- (6) 冷水にも熱水にも溶けない。 **セルロース (C)**
- (7) $(C_6H_{10}O_5)_n$ の式で表される多糖類である。 **すべて当てはまる (E)**
- (8) 濃硝酸と濃硫酸の混合物を作用させると、硝酸エステルが生ずる。これは火薬として用いられる。 **セルロース (C)**

問 1 (1)~(8)の記述のうち、デンプンに当てはまる記述には A を、グリコーゲンに当てはまる記述には B を、セルロースに当てはまる記述には C を、デンプンとグリコーゲンの両方に当てはまる記述には D を、いずれにも当てはまる記述には E を、いずれにも当てはまらない記述には F を記入せよ。 **確認済み**

問 2 (4)の記述のフェーリング液と反応して生じる赤色の沈殿は何か。化学式で答えよ。

Cu₂O

問 3 (5)の記述の構成糖が枝分かれをした構造のもの名称を記せ。

アミロペクチン

3. 次の文章を読んで、以下の問1～問5に答えよ。

植物細胞内に貯蔵されているデンプンは、私たちの重要な食料となっている。デンプンは、(a) 植物が太陽光エネルギーを利用して、水と二酸化炭素からつくりだした(ア(α-)グルコース)を縮合して貯えたものである。この反応は(イ **光合成**)とよばれている。一方、セルロースは植物の細胞壁の主成分であり(ウ **β-グルコース**)より成る。

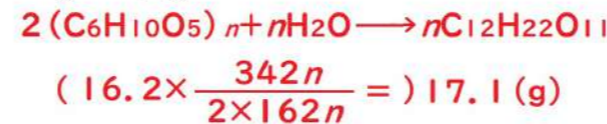
(b) デンプンは、だ液などに含まれるアミラーゼにより加水分解されマルトースになる。精製したアミラーゼを用いてこの反応を試験管内で行う。反応がどの程度行われたかを定量的に調べるためには(エ **銅(II)イオン**)を含む試薬を用いるのが最もよい。この反応は一般に(オ **フェーリング液**)の還元とよばれ、赤色沈殿(カ **Cu₂O**)がマルトースの量に比例して生成する。私たちの体内ではマルトースはさらにマルターゼで加水分解されて(ア**グルコース**)になる。(ア **グルコース**)は最終的に水と(キ **二酸化炭素**)に分解され、その間にエネルギーが生みだされる。(ア**グルコース**)を酵母で発酵させると(キ **二酸化炭素**)と(ク **エタノール**)を生ずる。一方、(c) 乳酸菌では、(ア **グルコース**)は(ケ **乳酸**)に変わる。

問1 文中の(ア)～(ケ)に最も適切と思われる語句、または物質名を記せ。 **確認済み**

問2 下線(a)の反応を示す化学反応式を記せ。



問3 下線(b)の反応を示す化学反応式を記せ。また、この反応が完全に進行したとすると、デンプン 16.2g から何 g のマルトースが得られるか。有効数字3桁で答えよ。



問4 (ケ)を表す構造式を記せ。

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{OH} \\ | \\ \text{C}-\text{OH} \\ || \\ \text{O} \end{array}$$

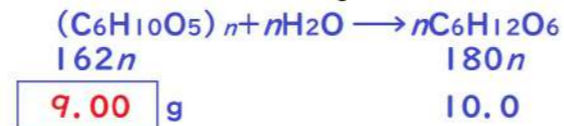
問5 下線(c)の反応を、分子式を用いて化学反応式で記せ。



4. I. 次の文章を読んで設問に答えなさい。

糖質、(①脂質)、(②タンパク質)は三大栄養素と呼ばれている。多糖類は、(③酵素)や(④酸)により(⑤二糖類)や(⑥単糖類)に(⑦加水)分解される。(③)のうちで、アミラーゼはデンプンを(⑧デキストリン)に分解し、最終的には(⑨マルトース)まで(⑦)分解する。(⑨)はマルターゼによりグルコースに分解される。一方、(⑩酸)はセルロースを二糖類の(⑪セロビオース)に、さらにグルコースに分解する。生成されたグルコースはさらにチマーゼにより(⑫エタノール)と(⑬二酸化炭素)に分解されるが、これは(⑦)分解ではなく、アルコール発酵である。なお、デンプンとセルロースは構成成分が異なり、デンプンは(⑭ α -グルコース)、セルロースは(⑮ β -グルコース)から構成されており、セルロースはヨウ素デンプン反応が(⑩陰)性である。

問2 セルロースを加水分解して 10.0g のグルコースを得るには理論上セルロースはいくら必要か。



II. 次の文章を読んで設問に答えよ。数値は有効数字2桁で答えよ。

鎖状のグルコースは(①アルデヒド)基をもつため還元性を示す。(A)グルコースにコウボキンが作用するとチマーゼという酵素のはたらきにより(②エタノール)(液体)と(③二酸化炭素)(気体)を生じる。この現象を(④アルコール発酵)という。スクロースはグルコースと(⑤フルクトース)からなる二糖類で、(⑥インペルターゼ)という酵素によりグルコースと(⑤)に加水分解される。でんぷんは α -グルコースが重合した植物多糖類である。でんぷんに消化酵素である(⑦アミラーゼ)が作用すると、グルコースのみからなる二糖類である(⑧マルトース)に分解され、次いでグルコースまで分解されて小腸から吸収される。

問2 α -グルコース分子の構造式を完成せよ。省略

問3 下線部(A)の反応式を書け。



問4 下線部(A)の反応により 10.0g のグルコースから生じる(②)は何gか。

$$\left(10.0 \times \frac{2 \times 46}{180} =\right) 5.11 \text{ (g)}$$

問5 10.0g のスクロースを加水分解してえられるグルコースは何gか。



$$\left(10.0 \times \frac{180}{342} =\right) 5.26 \text{ (g)}$$

問6 グルコース、スクロース、セロビオース、(⑤フルクトース)、(⑦アミラーゼ)のうち、銀鏡反応陽性のものをすべてあげよ。(⑤)、(⑦)が該当する場合は番号で答えなさい。

グルコース、⑤(フルクトース)

5. 以下の文章を読んで設問に答えよ。

6行目の文章で決定される。

多糖類には、デンプン、(㉞ グリコーゲン)、(㉟ セルロース)などがあり、これらの分子式は、すべて(㉞ $(C_6H_{10}O_5)_n$)である。デンプンには、直鎖状の重合体である(㊸ アミロース)と多数の枝分かれ構造のある(㊹ アミロペクチン)がある。(㊸)は、 α -グルコースが、(㉞ 1,4-)結合している。(㊹)は、 α -グルコースが、分枝部で(㉞ 1,6-)結合している。デンプンに(㉞ アミラーゼ)を作用させると様々な分子量をもつ(㉞ デキストリン)とよばれる加水分解生成物を経て最終的にマルトースに加水分解される。(㉞)は、動物の肝臓や筋肉に多く含まれている。(㉟)は、植物の細胞壁の主成分で β -グルコースが縮合した高分子化合物である。人間は、(㉟ セルラーゼ)を持っていないので、(㉟)を分解しエネルギーとして利用することが出来ない。

問2 デンプンがヨウ素と呈色反応を示し、(㉟)では反応を示さないのはなぜか。

デンプンはヨウ素を取り込めるらせん構造をもつが、セルロースはもたないから。

問3 ①うるち米と②もち米から抽出したそれぞれのデンプンとヨウ素との呈色反応を行った。それぞれの色を示せ。うるち米については解答不能？

アミロース;青紫色に呈色。アミロペクチン;赤紫色に呈色。

もち米はほぼアミロペクチン→赤紫色

うるち米はアミロース15~35%、アミロペクチン65~85%→青紫がかった赤紫色？

問4 平均分子量 4.05×10^5 のデンプンがある。このデンプン 4.86g を用いてそのヒドロキシ基をすべてメトキシ基にしたのち、希硫酸で加水分解すると、化合物Aが、0.284g、化合物Bが、6.13g、化合物Cが、0.250g 生成された。これより平均何カ所の分枝があるか推定せよ。

化合物A
 $\frac{0.284}{236} = 1.20 \times 10^{-3}$ (mol)

または
実際には加水分解されるはず。

化合物B
 $\frac{6.13}{222} = 27.6 \times 10^{-3}$ (mol)

化合物C
 $\frac{0.250}{208} = 1.20 \times 10^{-3}$ (mol)

末端部分 途中部分 枝分かれ部分

何カ所に1ヶ所の割合で枝分かれ？
 と問われた場合には

$$\frac{1.20 \times 10^{-3}}{4.86} \div \frac{1.20 \times 10^{-3}}{4.05 \times 10^5} = 100 \text{ (ヶ所)}$$

A:B:C = $1.20 \times 10^{-3} : 27.6 \times 10^{-3} : 1.20 \times 10^{-3} = 1 : 23 : 1$
 (1+23+1) 25ヶ所に1ヶ所の割合で枝分かれしている。

ちなみにこの多糖の重合度は $\frac{4.05 \times 10^5}{162} = 2.50 \times 10^3$ なので、
 1分子中の枝分かれ数は $2.50 \times 10^3 \times \frac{1}{25} = 100$ (ヶ所) となる。