

高3 化学総合 SA～後期第2回～ <解答>◆高分子化合物(糖類②)◆

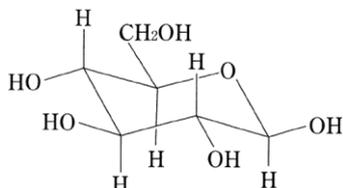
<演習問題>

【1】

<解答>

問1 銀鏡を生じる

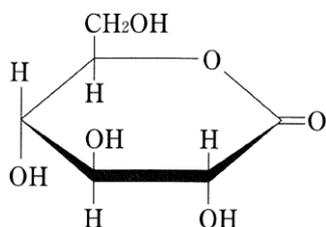
問2 構造式：



理由：β-グルコースは、3つのヒドロキシ基とCH<sub>2</sub>OH部分がいずれも水平方向に向いており、α-グルコースより分子の混み合いが少なく安定であるから。

(70字以内)

問3



問4 C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub> → 2C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH + 2CO<sub>2</sub> より、1 mol のフルクトースが 100 %

アルコール発酵すると、2 mol のエタノールを生じる。 $\frac{360}{180}$  mol のフルクトースの

反応が 20 % であれば、生成するエタノールの質量は

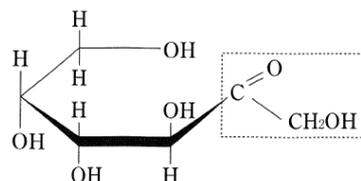
$$\frac{360}{180} \times \frac{20}{100} \times 2 \times 46.0 = 36.8 \div 37 \text{ [g]}$$

問5 スクロースは、グルコースとフルクトースが各々還元性をもつ部分でグリコシド結合をつくり、水溶液中で開環できないため。(60字以内)

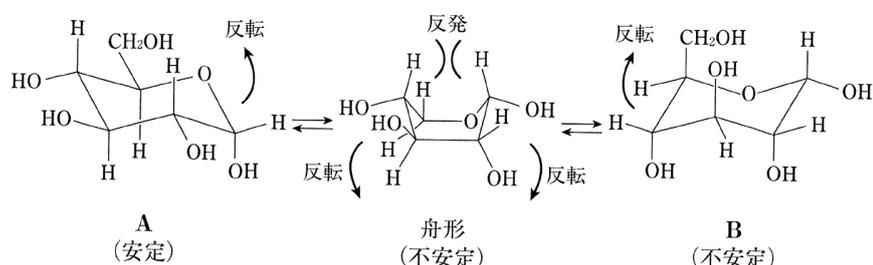
問6 80 %

<解説>

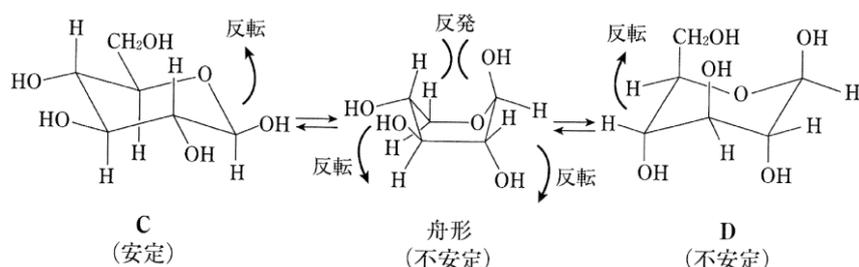
問1 アルデヒド基をもたないフルクトースの水溶液も銀鏡反応をおこす。右図のように水溶液中で生じた鎖状構造の1位と2位の炭素にできるヒドロキシケトン基 -COCH<sub>2</sub>OH が、アルデヒド基と同様に還元性を示すためである。



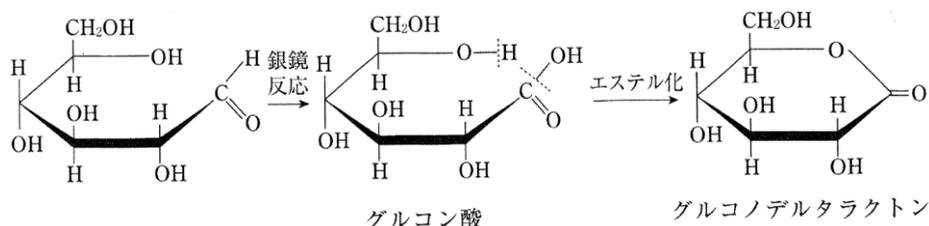
問2 炭素-炭素単結合の回転によって反転し、 $\alpha$ -グルコース(1)は下図のような立体構造をとる。構造 A は舟形を経て構造 B になる。構造 A や構造 B は椅子形と呼ばれる。椅子形に比べ、舟形は2つの頂点にある水素原子の距離が近く、その反発力ため不安定である。これらの異性体は、相互変換可能なので分離できない。構造異性体や立体異性体ではなく、配座異性体という。



同様に、次図のように、 $\beta$ -グルコース(2)も舟形を経て、構造 C と構造 D をとる。構造 C は、3つのヒドロキシ基と  $\text{CH}_2\text{OH}$  部分がすべて水平方向を向いているので、安定である。一方、構造 D はすべてが垂直方向を向いているので不安定である。 $\beta$ -グルコースは、安定な構造 C をとれるので、 $\alpha$ -グルコースより高い比率で存在できる。



問3 グルコースは、水溶液中で開環しアルデヒドを生じる。水溶液中では36%の $\alpha$ 型、64%の $\beta$ 型、微量のアルデヒド型の平衡混合物で存在する。銀鏡反応によってこのアルデヒド型が酸化され、カルボン酸のグルコン酸が生成し、さらに分子内脱水反応によってエステル化し、環状エステルであるグルコノデルタラクトンに変化する。水溶液中で存在するアルデヒドは微量であるが、銀鏡反応によって消費されると、鎖状構造の $\alpha$ 型や $\beta$ 型は開環してアルデヒドが生成する方向に平衡が移動し、反応が進行する。

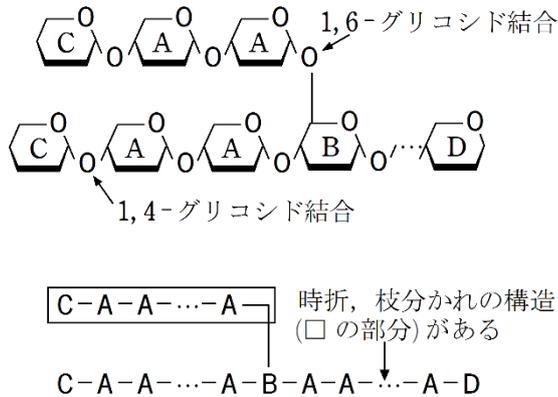


問4 グルコースだけでなく、六単糖の単糖類はアルコール発酵する。



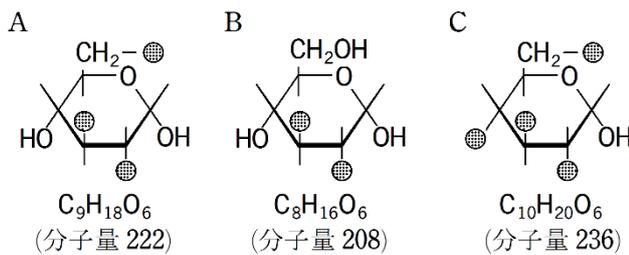
<解説>

問3 グルコース単位をA~Dとして、アミロペクチンを示すと、結合のしかたで次図のように4種類に分けられる。



Dはデンプン1分子につき一つしかなく、無視できる。また、枝分かれ発生のBが現れるたび末端のCが一つできるので、BとCの物質量はほぼ等しい。

下図で、CH<sub>3</sub>O-を⊙で表す。これは上のアミロペクチンで結合に使われていない-OHの位置を示すことになる。



AとBの物質量はそれぞれ

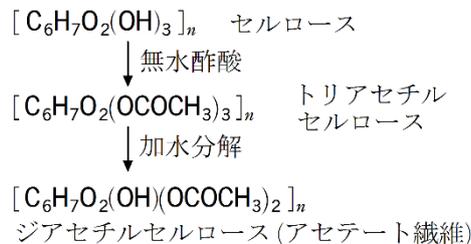
$$\frac{1.332}{222} = 6.0 \times 10^{-3} \text{ [mol]}, \quad \frac{0.069}{208} \doteq 3.3 \times 10^{-4} \text{ [mol]}$$

B1個につきAは

$$\frac{6.0 \times 10^{-3}}{3.3 \times 10^{-4}} \doteq 18 \text{ [個]}$$

すなわち、A18個、B1個、C1個(計20個)が繰り返されたと考えられる。

問6(2)



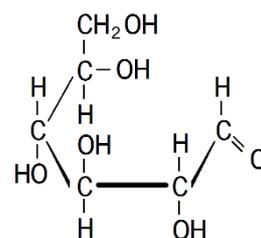


【4】

<解答>

問1 グルコースの鎖状構造は右図

理由：銀鏡反応が進行して、鎖状構造のグルコースが消費されると、平衡が移動して $\alpha$ -グルコースや $\beta$ -グルコースから鎖状構造になるため。



問2  $x=2$ , 10.4 g

問3 重合度：400 平均分子量： $6.49 \times 10^4$

<解説>

問2 両辺の電荷の関係から  $+x + (-3) = -1$  よって  $x=2$

反応式の係数比より、グルコース 1 mol から Ag 2 mol が生成する。生成したグルコースを  $y$  [g] とおくと、 $C_6H_{12}O_6=180$ ,  $Ag=108$  より

$$\frac{y}{180} \times 2 = \frac{12.5}{108} \quad \text{よって} \quad y = 10.42 \approx 10.4 \text{ [g]}$$

問3 重合度が大きいから、両端の H, OH は無視する。



アミロース 1 mol からグルコース  $n$  [mol] が生成する。使ったアミロースを  $z$  [g] と

$$\text{おくと} \quad \frac{z}{162n} \times n = \frac{10.42}{180} \quad z = 9.378 \text{ [g]}$$

アミロースの平均分子量を  $M$  とおくと

$$PV = \frac{w}{M}RT \quad \text{より} \quad 1.80 \times 10^3 \times 0.200 = \frac{9.378}{M} \times 8.3 \times 10^3 \times 300$$

よって  $M = 64865 \approx 6.49 \times 10^4$

$$(C_6H_{10}O_5)_n = 64865 \quad \text{より} \quad 162n = 64865 \quad n \approx 400$$