

高3 化学総合 SA～後期第2回～ <解答>◆高分子化合物(糖類②)◆

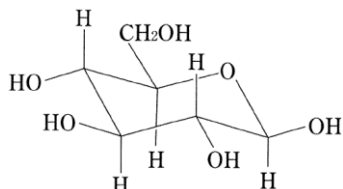
<演習問題>

【1】

<解答>

問1 銀鏡を生じる

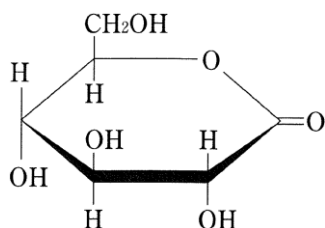
問2 構造式：



理由：β-グルコースは、3つのヒドロキシ基とCH₂OH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 C₆H₁₂O₆ → 2C₂H₅OH + 2CO₂ 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

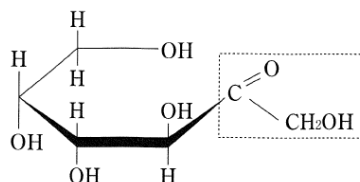
$$\frac{360}{180} \times \frac{20}{100} \times 2 \times 46.0 = 36.8 \div 37 \text{ [g]}$$

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)

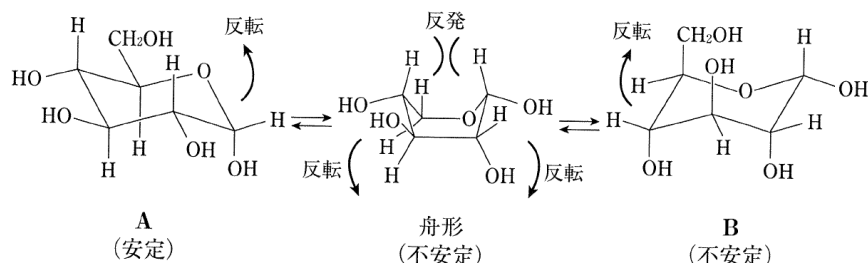
問6 80 %

<解説>

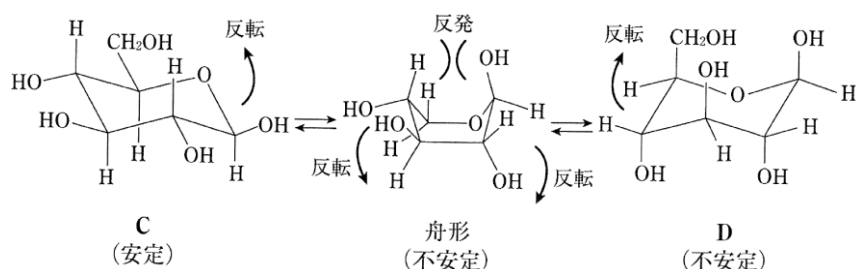
問1 アルデヒド基をもたないフルクトースの水溶液も銀鏡反応をおこす。右図のように水溶液中で生じた鎖状構造の1位と2位の炭素にできるヒドロキシケトン基 -COCH₂OH が、アルデヒド基と同様に還元性を示すためである。



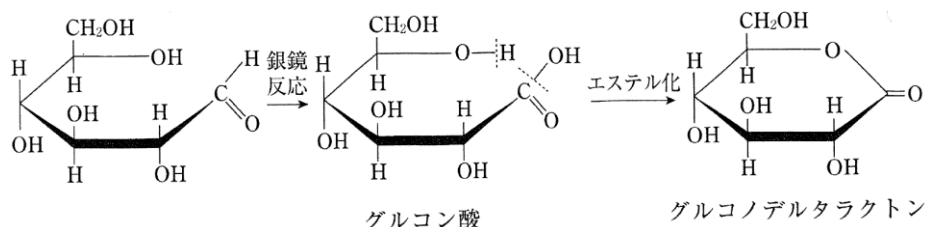
問2 炭素-炭素単結合の回転によって反転し、 α -グルコース(1)は下図のような立体構造をとる。構造 A は舟形を経て構造 B になる。構造 A や構造 B は椅子形と呼ばれる。椅子形に比べ、舟形は2つの頂点にある水素原子の距離が近く、その反発力ため不安定である。これらの異性体は、相互変換可能なので分離できない。構造異性体や立体異性体ではなく、配座異性体という。



同様に、次図のように、 β -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 CH_2OH 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。 β -グルコースは、安定な構造 C をとれるので、 α -グルコースより高い比率で存在できる。

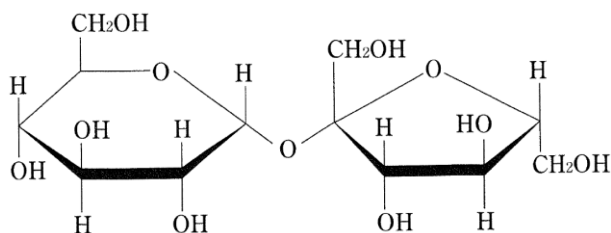


問3 グルコースは、水溶液中で開環しアルデヒドを生じる。水溶液中では36%の α 型、64%の β 型、微量のアルデヒド型の平衡混合物で存在する。銀鏡反応によってこのアルデヒド型が酸化され、カルボン酸のグルコン酸が生成し、さらに分子内脱水反応によってエステル化し、環状エステルであるグルコノデルタラクトンに変化する。水溶液中で存在するアルデヒドは微量であるが、銀鏡反応によって消費されると、鎖状構造の α 型や β 型は開環してアルデヒドが生成する方向に平衡が移動し、反応が進行する。

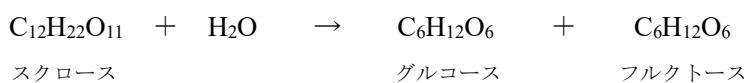


問4 グルコースだけでなく、六単糖の単糖類はアルコール発酵する。

問5 スクロースは次のように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位のヒドロキシ基との間でグリコシド結合を形成する。ともに還元性を示すヘミアセタール構造の部分どうしを使って縮合しているので、開環しない。よって、還元性はない。



問6 a [mol/L] のスクロース水溶液がインベルターゼによって、 b %変換されたとする。このときの水溶液中の各糖のモル濃度は、次の通りである。



$$\frac{100-b}{100} \times a \qquad \qquad \qquad \frac{b}{100} \times a \qquad \qquad \qquad \frac{b}{100} \times a \quad \text{[mol/L]}$$

甘さの関係から

$$\frac{\frac{100-b}{100} \times a \times 100 + \frac{b}{100} \times a \times 40 + \frac{b}{100} \times a \times 90}{a \times 100} = \frac{124}{100} \quad \therefore a = 80 \text{ [%]}$$

【2】

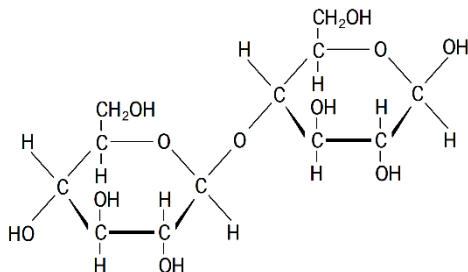
<解答>

問1 ア：縮合 イ：アミロース ウ：アミラーゼ エ：細胞壁
オ：食物繊維

問2 フェーリング液の還元

問3 (1) 二つ (2) 20

問4

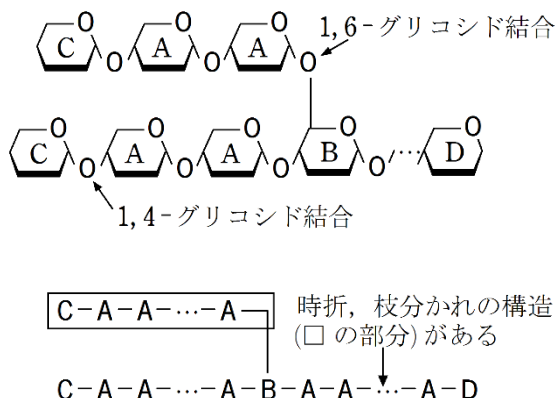


問5 β-グルコースがグリコシド結合したセルロースは分子が直鎖状にのび、分子間で水素結合して繊維状になる。一方、α-グルコースがグリコシド結合したデンプンは、分子内でも水素結合してらせんを形成し、球状になる。

問6 (1) ビスコースレーヨン (2) アセテート (またはジアセチルセルロース)

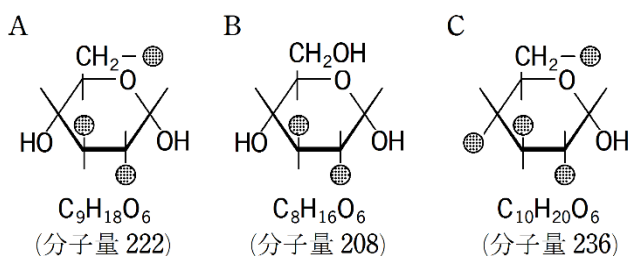
<解説>

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、 $\text{CH}_3\text{O}-$ 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 $-\text{OH}$ の位置を示すことになる。



AとBの物質量はそれぞれ

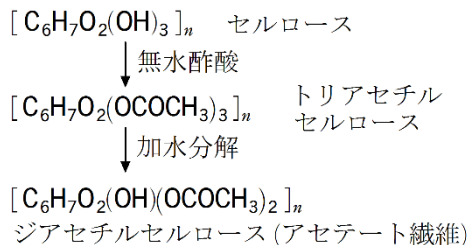
$$\frac{1.332}{222} = 6.0 \times 10^{-3} \text{ [mol]}, \quad \frac{0.069}{208} \doteq 3.3 \times 10^{-4} \text{ [mol]}$$

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)



【3】

＜解答＞

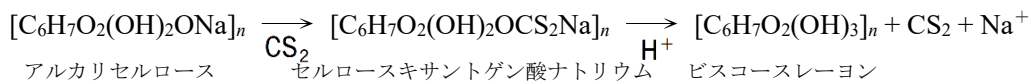
問1 ア：アセテート繊維 イ：ビスコース ウ：ビスコースレーヨン
 エ：銅アンモニアレーヨン オ：キュプラ

問2 16.2 g 問3 33 %

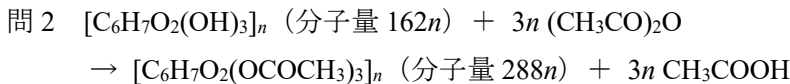
＜解説＞

問1 セルロースに無水酢酸を作用させると、セルロースの酢酸エステルである
 トリアセチルセルロースができる。これを部分的に加水分解したものはアセトンに
 可溶であり、これを原料にアセテート繊維がつくられる。

ビスコースレーヨンの作り方は次の通り。



セルロースの短繊維をシュヴァイツァー試薬 ($[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$) に溶かした粘稠
 (ねんちょう) な液体を、細孔から希硫酸中へ押し出すとセルロースが再生する。
 この繊維を銅アンモニアレーヨン (キュプラ) という。

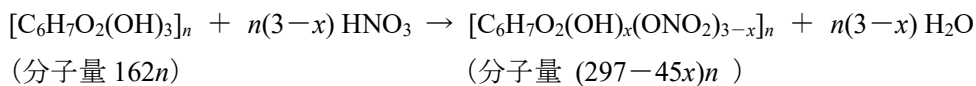


より、セルロース 1 mol からトリアセチルセルロース 1 mol が生成するから

$$\frac{28.8}{288n} \times 162n = 16.2 \text{ [g]}$$

問3 セルロースに混酸を作用させると、火薬などに用いるトリニトロセルロースが
 得られる (この化合物は、ニトロ基が C 原子に直結していないので、ニトロ化合物
 ではなく硝酸エステルである)。

セルロースのグルコース単位には 3 個の OH 基が存在するが、そのうち x 個が
 エステル化されず、 $(3-x)$ 個が硝酸エステル化されたとすると



よって、セルロース 1 mol から、このニトロセルロース 1 mol が生成するから

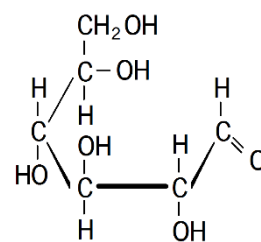
$$\frac{9.0}{162n} \times (297-45x)n = 14.0 \quad \text{ゆえに } x=1 \quad \frac{1}{3} \times 100 \approx 33 \text{ [%]}$$

【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 α -グルコースや β -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： 6.49×10^4

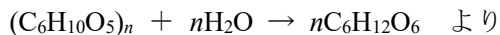
<解説>

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

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