

難関大化学 / 難関大化学 T



14章 糖類①

問題

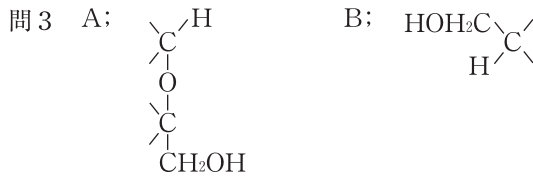
■ 演習

【1】

■ 解答

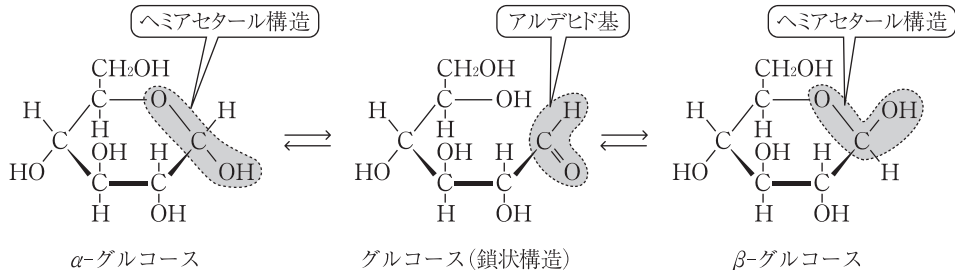
問1 イ;D ロ;K ハ;B ニ;J

問2 あ;1 い;2 う;1 え;1 お;2 か;1 き;2



■ 解説

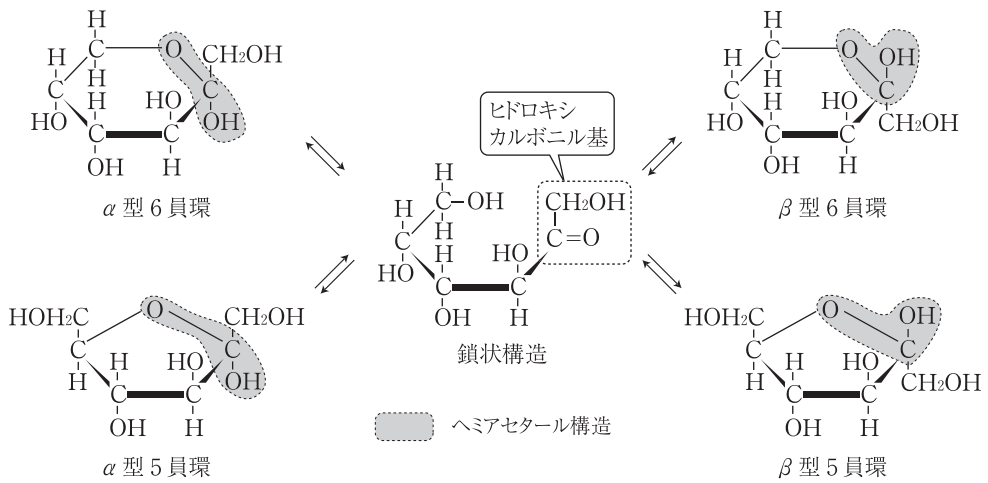
単糖類のグルコースは一般に結晶では α 型として存在しているが、水溶液中では環状構造(α 型、 β 型)、鎖状構造(アルデヒド型)の3つの形が共存する平衡状態となっている。



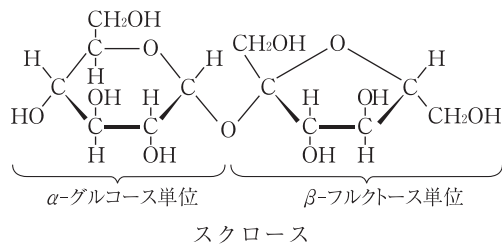
環状構造にはヘミアセタール構造($-\text{O}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{OH}$)を有するので、これを水溶液にすると開環が起こってアルデヒド基 $-\text{CHO}$ を生じる。このため、グルコースは還元性を示す。

同じく単糖類のフルクトースは一般に結晶では β 型(6員環)として存在しているが、水溶液中では、環状構造(α 型6員環、 β 型6員環、 α 型5員環、 β 型5員環)、鎖状構造(ケトン型)の5つの形が共存する平衡状態となっている(各構造は次ページ参照)。環状構造にはヘミアセタール構造を有するので、これを水溶液にすると開環が起こってヒドロキシカルボニル基 $-\text{CO}-\text{CH}_2\text{OH}$ を生じる。このためにフルクトースも還元性を示す。

スクロースは、 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脱水縮合(1,2-縮合)した構造をもつ二糖類であり(構造は次ページ参照)、環状構造にヘミアセタール構造をもたないため、水溶液中で開環できず、還元性を示さない。インベルターゼ(スクラーゼ)や希酸などを用いて加水分解(転化という)すると、グルコースとフルクトースが生成するので、還元性を示すようになる。



水溶液中のフルクトースの構造平衡

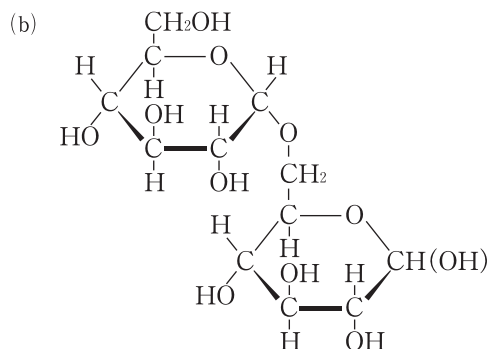


【2】

解答

ア； I イ；アルデヒド ウ；IV エ；セルロース オ；II カ；III

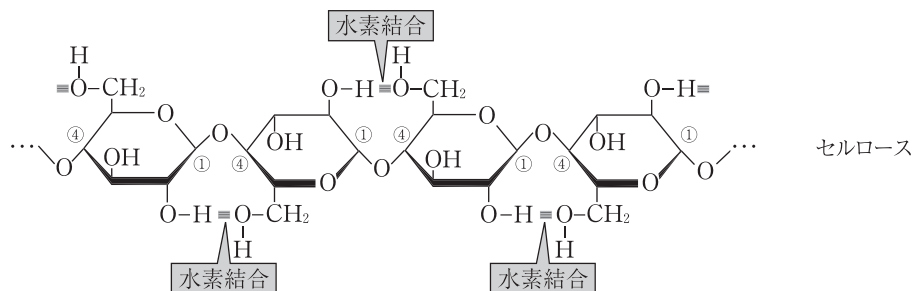
(a) $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$



解説

ア，イ ヘミアセタール構造 ($-\text{O}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{OH}$) を有しないのは I (スクロース) であり，これは開環せず，還元性を示さない。II (マルトース)，III (ラクトース)，IV (セロビオース) は，ヘミアセタール構造を有し，いずれも開環してアルデヒド基を生じ，還元性を示す。

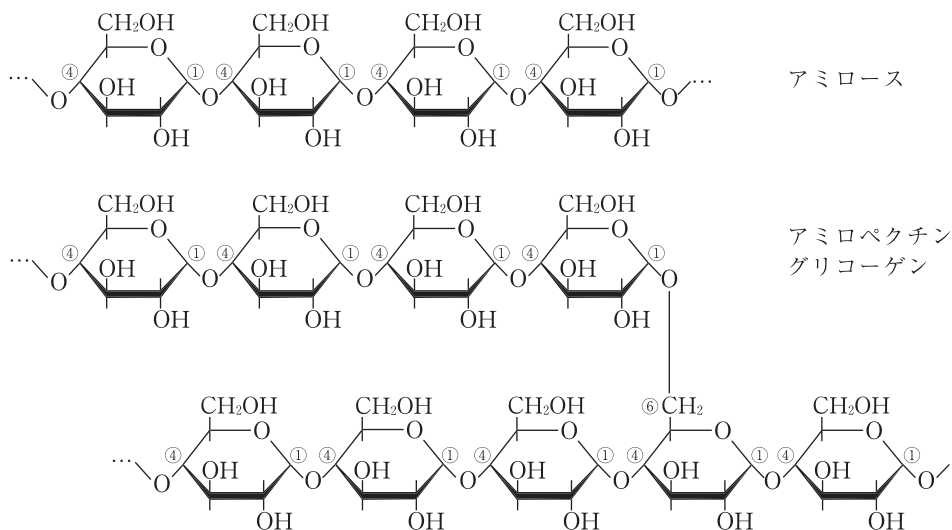
ウ，エ セルロースは次のような構造 (β -グルコースが縮合重合した構造) をもつ多糖類であり，木綿の主成分である。



セルロースは，上図のように単糖間で水素結合を形成しており，ほぼまっすぐに伸びた分子構造を維持している。セルロースを酵素セルラーゼで加水分解すると， β -グルコースが2分子縮合した構造をもつ二糖類のセロビオース (IV) が生成する。

オ，(b) デンプンは， α -グルコースが縮合した構造をもつ多糖類である。このうち，直鎖状のものをアミロース (温水に溶けやすい)，枝分かれ状のものをアミロペクチン (温水でも溶けにくい) という。グリコーゲンはアミロペクチンよりもさらに多くの枝分かれ構造をもち，分子量が非常に大きい。

アミロースを加水分解して得られる二糖類は， α -グルコースが1位および4位の炭素原子どうしでグリコシド結合を形成するマルトース (II) のみである。しかし，アミロペクチンやグリコーゲンを加水分解して得られる二糖類は，マルトース (II) 以外にも， α -グルコースが1位および6位の炭素原子どうしでグリコシド結合を形成する糖も生じる。



カ β -ガラクトースとグルコースが縮合した構造は、ラクトース(Ⅲ)である。

- (a) グルコースの水溶液に Cu^{2+} を含むフェーリング液を加えると、開環して生じた鎖状構造のアルデヒド基と Cu^{2+} との間で酸化還元反応が起こってアルデヒド基はカルボキシ基に変化し、 Cu^{2+} は酸化銅(Ⅰ) Cu_2O の赤色沈殿になる。

Ⅱ(マルトース)は二糖類であるから、その分子式は $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ 、分子量は 342.0 である。マルトース 5.13g の物質量は

$$\frac{5.13}{342.0} = 1.50 \times 10^{-2} [\text{mol}]$$

このうちの x [mol] が加水分解されて単糖類のグルコースになったとすると、次の関係が成り立つ。

	マルトース	→	グルコース
加水分解前	1.50×10^{-2}		0
変化量	$-x$		$+2x$
加水分解後	$1.50 \times 10^{-2} - x$		$2x$ [mol]

マルトース、グルコースとも還元糖(還元性をもつ糖)であるから、加水分解後の還元糖の全物質量は

$$(1.50 \times 10^{-2} - x) + 2x = 1.50 \times 10^{-2} + x [\text{mol}]$$

還元糖 1mol から赤色沈殿 Cu_2O (式量 143.0) が 1mol 生じるから、以下の式が成り立つ。

$$143.0 \times (1.50 \times 10^{-2} + x) = 2.86$$

$$\therefore x = 5.0 \times 10^{-3} [\text{mol}]$$

【3】

解答

問1 マルトース

問2 $C_6H_{12}O_6 \longrightarrow 2C_2H_5OH + 2CO_2$

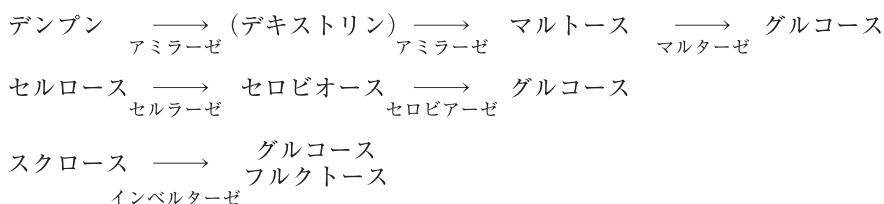
問3 c

問4 A ; 2 B ; 5 C ; 1 D ; 3

問5 70

解説

問1 酵素には特定の基質にしか働かない性質がある(基質特異性)。アミラーゼは、アミロースやアミロペクチンのグリコシド結合を加水分解してマルトースをつくることはできるが、セルロースやマルトースを加水分解することはできない。よって、加水分解後にろ過して分離した「固体」とはセルロースであり、「液体」とはマルトース水溶液である。



糖の加水分解と酵素

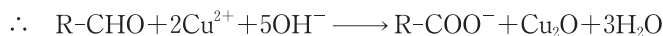
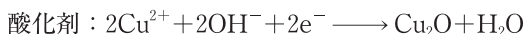
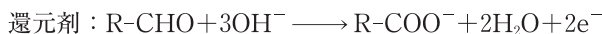
問2 「固体」のセルロースは、希酸によってグルコースにまで加水分解される。グルコースは、酵母菌中の酵素群チマーゼによってアルコール発酵され、エタノールと二酸化炭素を生じる。



問3 発生した二酸化炭素を石灰水や $CaCl_2$ 水溶液に通すと、炭酸カルシウム $CaCO_3$ の白色沈殿を生じる。

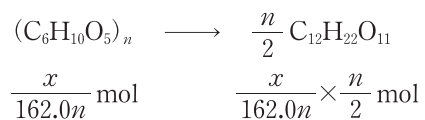
問4 「液体」のマルトース水溶液に、 Cu^{2+} を含むフェーリング液を加えると、アルデヒド基と銅(II)イオンの間で酸化還元反応が起こり、マルトースのアルデヒド基はカルボキシ基に変化し、 Cu^{2+} は酸化銅(I) Cu_2O の赤色沈殿になる。これは、マルトースもグルコースなどの単糖類と同様に還元性を有することを示す。マルトースの還元性は、分子内にヘミアセタール構造をもち、水溶液中で開環してアルデヒド基を生じることに起因する。

アルデヒド基を有する糖を $R-CHO$ と表すとすると、この酸化還元反応を表す反応式は以下のとおりである。フェーリング液(硫酸銅(II)水溶液 + 水酸化ナトリウム水溶液 + 石炭酸塩水溶液)は塩基性であることに注意すること。



問5 アミロースの分子式は $(C_6H_{10}O_5)_n$ と表すことができる。アミロースが完全に加水分解

されると、その $\frac{n}{2}$ 倍の物質量のマルトース(分子式 $C_{12}H_{22}O_{11}$)が生成する。



問4より、R-CHO 1molが完全に反応すると、Cu₂O 1molが生成するので、マルトースと等しい物質量の Cu₂O が生成する。混合物 10.0g に含まれるアミロース(分子量 162.0*n*)の質量を *x*[g]とし、混合物 10.0g を水 100mL に分散させて完全に加水分解させた後に溶液 10mL から赤色沈殿 Cu₂O(式量 143.0)が 0.310g 生成したことを考慮すると、以下の式が成り立つ。

$$\frac{x}{162.0n} \times \frac{n}{2} \times \frac{10}{100} = \frac{0.310}{143.0}$$

$$\therefore x = 7.023[\text{g}]$$

以上より、混合物 10.0 g 中のアミロースの含有率は

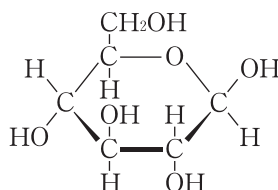
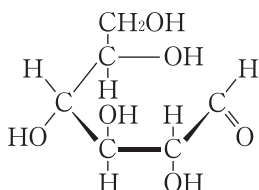
$$\frac{7.023}{10.0} \times 100 = 70.23[\%]$$

添削課題

解答

問1 ア；グルコース イ；フルクトース ウ；デンプン エ；セルロース
 オ；アミロース カ；アミロペクチン キ；マルトース ク；ラクトース
 ケ；スクロース コ；ガラクトース

問2 鎖状型 β 型

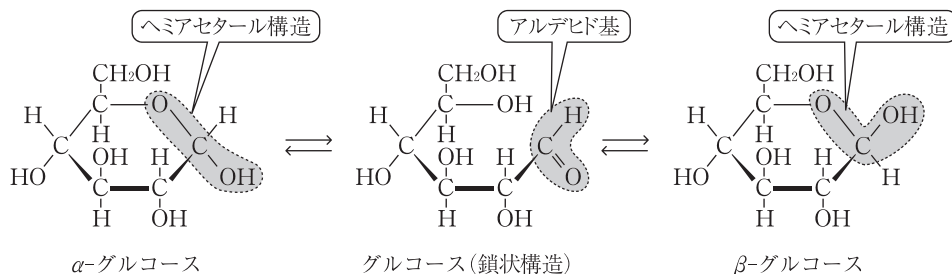


問3 17g

問4 マルトースやラクトースはヘミアセタール構造をもち、水溶液中で開環してアルデヒド基を生じるため、還元性を示す。スクロースはヘミアセタール構造をもたず、水溶液中で開環しないため、還元性を示さない。

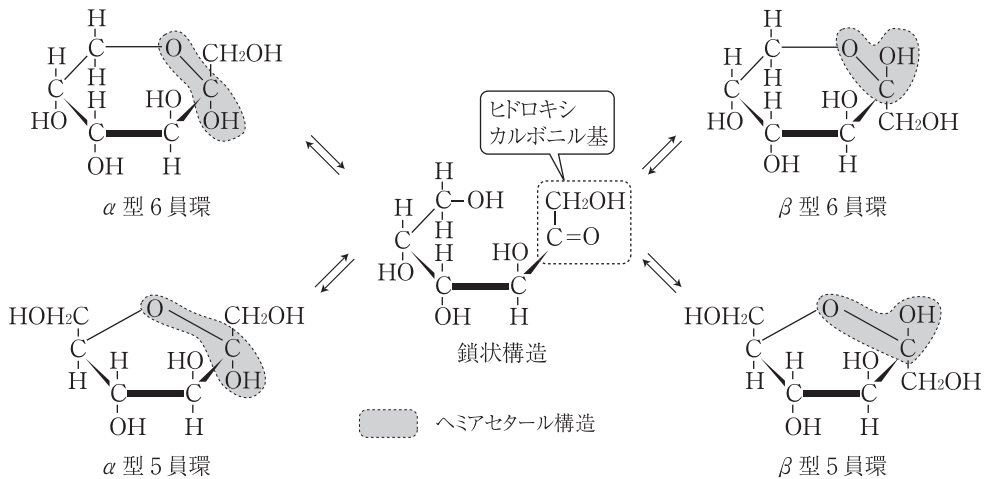
解説

問1, 問2, 問4 単糖類のグルコースは一般に結晶では α 型として存在しているが、水溶液中では環状構造(α 型, β 型), 鎖状構造(アルデヒド型)の3つの形が共存する平衡状態となっている。



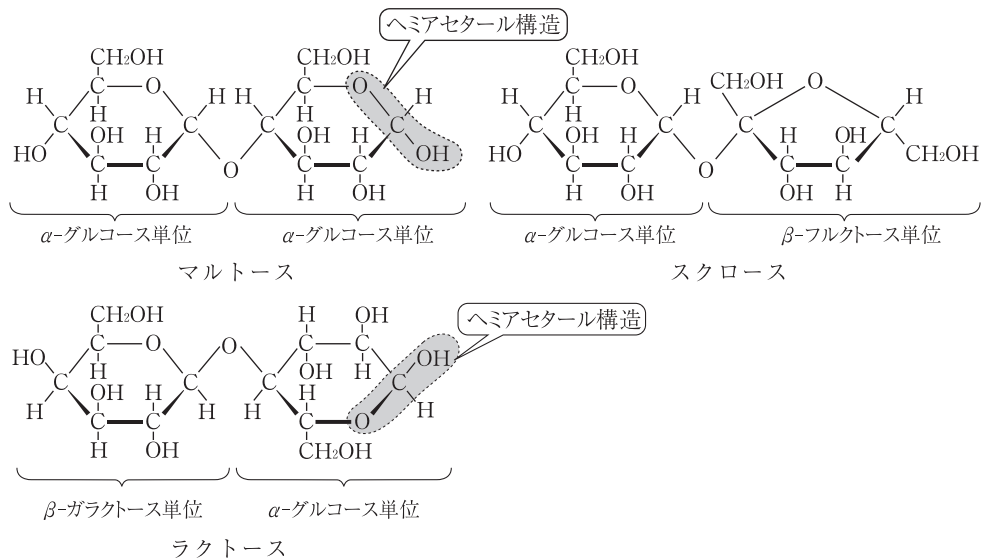
環状構造にはヘミアセタール構造($-\text{O}-\overset{|}{\text{C}}-\text{OH}$)を有するので、これを水溶液にすると開環が起こってアルデヒド基 $-\text{CHO}$ を生じる。このためにグルコースは還元性を示す。したがって、グルコースの水溶液に Cu^{2+} を含むフェーリング液を加えると、鎖状構造のアルデヒド基と Cu^{2+} との間で酸化還元反応が起こってアルデヒド基はカルボキシ基に変化し、 Cu^{2+} は酸化銅(Ⅰ) Cu_2O の赤色沈殿になる。このように、フェーリング液を加えるとグルコースの鎖状構造が消費されるため、化学平衡は鎖状構造を生成する方向に移動し(ルシャトリエの原理)、その結果、グルコースの量が時間とともに減少し、不可逆的に進行する。

同じく単糖類のフルクトースはグルコースの異性体である。一般に結晶では β 型6員環構造として存在しているが、水溶液中では、環状構造(α 型6員環, β 型6員環, α 型5員環, β 型5員環), 鎖状構造(ケトン型)の5つの形が共存する平衡状態となっている。



環状構造にはヘミアセタール構造を有するので、これを水溶液にすると開環が起こってヒドロキシカルボニル基 $-\text{CO}-\text{CH}_2\text{OH}$ を生じる。このためにフルクトースも還元性を示す。

マルトースは、 α -グルコースの2分子が縮合してできた二糖類であり、加水分解するとグルコースのみを生じる。ラクトースは、グルコース(α 型または β 型)と β -ガラクトースの2分子が縮合してできた二糖類であり、加水分解するとグルコースとガラクトースを生じる。スクロースは、 α -グルコースと β -フルクトース(5員環)の2分子が縮合してできた二糖類であり、これを加水分解するとグルコースとフルクトースを生じる。このグルコースとフルクトースの混合物は転化糖とよばれる。



マルトースやラクトースもヘミアセタール構造をもつため、これを水溶液にすると開環が起こってアルデヒド基 $-\text{CHO}$ を生じる。このためにマルトースやラクトースも還元性を示す。しかし、スクロースはヘミアセタール構造をもたないため、水溶液中で開環できず、還元性を示さない。

デンプンは α -グルコースが多数縮合した多糖類であり、直鎖状のアミロース(温水に溶け

やすい)と、枝分かれ状のアミロペクチン(温水でも溶けにくい)とがある。アミロースは酵素アミラーゼの作用で加水分解し、デキストリンを経て二糖類であるマルトースに分解される。さらにマルトースを加水分解するとグルコースを生じる。セルロースは β -グルコースが多数縮合した多糖類で、枝分かれのほとんどない分子構造である。セルロースを完全に加水分解すれば、グルコースを生成する。

分類	分子式	名称	構成単糖類
単糖類	$C_6H_{12}O_6$	グルコース(ブドウ糖)	
		フルクトース(果糖)	
		ガラクトース	
二糖類	$C_{12}H_{22}O_{11}$	スクロース(ショ糖)	グルコース, フルクトース
		マルトース(麦芽糖)	グルコース
		セロビオース	グルコース
		ラクトース(乳糖)	グルコース, ガラクトース
多糖類	$(C_6H_{10}O_5)_n$	デンプン (アミロース, アミロペクチン)	グルコース
		セルロース	

問3 アミロースは α -グルコースが多数縮合してできた多糖類であるから、この分子式は $(C_6H_{10}O_5)_n$ と表すことができる(分子量 $162n$)。アミロース 1mol が完全に加水分解すると、グルコース(分子量 180)が $n[\text{mol}]$ 生成する。



よって、 15g のアミロースを加水分解して生じるグルコースの質量は

$$\frac{15}{162n} \times n \times 180 = 16.6 \text{ [g]}$$

15章 糖類②

問題

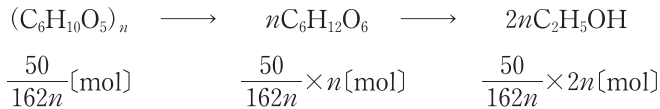
■演習

【1】

■解答

問1 ア；セルラーゼ イ；セロビオース ウ；アミラーゼ エ；マルトース
オ；マルターゼ

問2 1molのデンプン(C₆H₁₀O₅)_nを完全に加水分解すると、n[mol]のグルコースC₆H₁₂O₆が生成する。また、グルコースn[mol]をアルコール発酵すると、2n[mol]のエタノールC₂H₅OHが生成する。デンプンの分子量は162nであるから、50gのデンプンを完全に加水分解し、さらにアルコール発酵によって生じるエタノールの物質量は以下のとおりである。

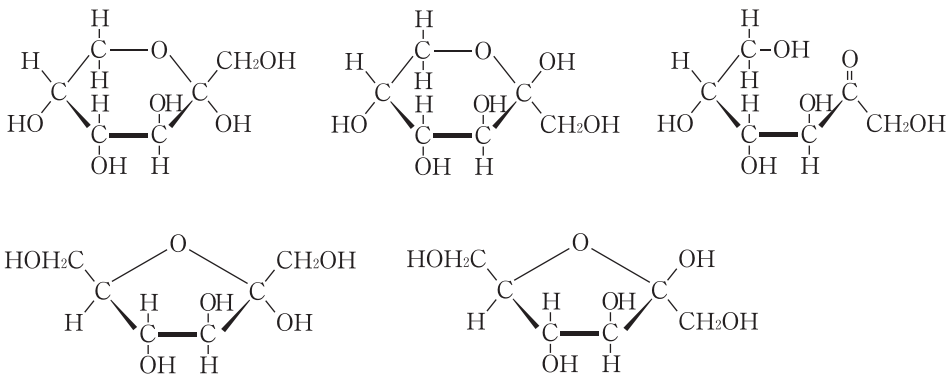


よって、求めるエタノール(分子量46)の質量は

$$46 \times \frac{50}{162n} \times 2n = 28.3[\text{g}] \qquad \text{答 } 28\text{g}$$

問3 5個

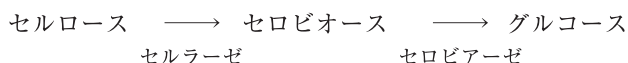
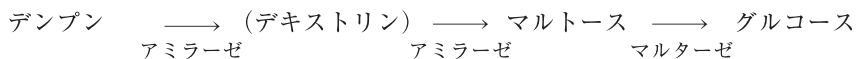
問4



問5 環状構造にヘミアセタール構造をもたず、水溶液中で開環できないため。

■解説

問1 デンプンとセルロースの酵素による加水分解は以下のとおりである。



【2】

解答

問1 $C_6H_{10}O_5$

問2 1; α -グルコース 2; 水素 3; ヨウ素 4; β -グルコース
5; ヒドロキシ 6; エステル

問3 トリニトロセルロース

問4 $2.5 \times 10^{-4} \text{cm}$

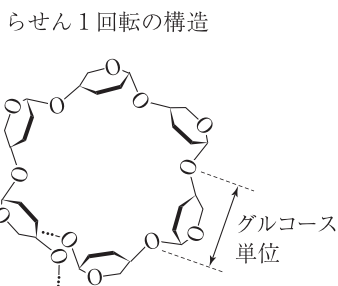
問5 $1.0 \times 10^2 \text{g}$

問6 a

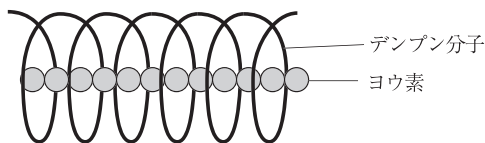
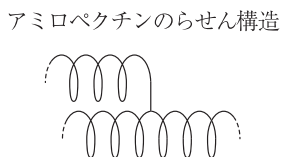
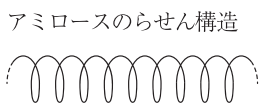
解説

問1 β -グルコースの縮合重合によって形成されたセルロースは直鎖状の多糖類であり、分子式はデンプンと同じく $(C_6H_{10}O_5)_n$ で表される。

問2, 問3 デンプンには直鎖状のアミロースと分枝状のアミロペクチンがあり、ともに α -グルコースの1,4-グリコシド結合によって縮合重合しており(アミロペクチンには1,6-グリコシド結合も存在する), グルコース6分子で1回転するようならせん構造をとる。らせん構造は、分子内に残っているヒドロキシ基による分子内水素結合によって保たれており、ヨウ素溶液(ヨウ素ヨウ化カリウム水溶液)を加えると、らせん構造内に I_2 分子が取り込まれて錯体を形成することで青～青紫色に呈色する。これをヨウ素デンプン反応といい、アミロースでは濃青色、アミロペクチンでは赤紫色、アミロペクチンと同様の構造を示すが分子量が大きく枝分かれの多いグリコーゲンでは赤褐色に呈色する。



注 グルコース単位の環に結合している原子や原子団は省略した



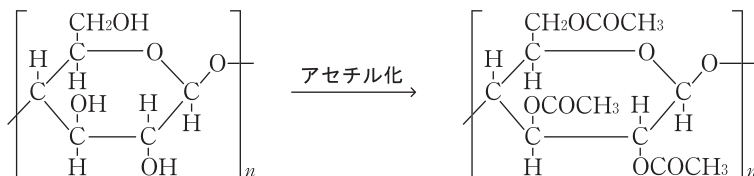
らせん構造にヨウ素 I_2 が入り込んでいる様子

セルロースは植物の細胞壁の主成分であり、 β -グルコースが縮合重合して形成された直鎖状の高分子であるが、 β -グリコシド結合によってらせん構造ではなく、直線状の構造をとる。そのため、ヨウ素デンプン反応を示さない。また、直線状の構造によって分子間に水素結合が形成され、セルロースの分子鎖が束状に集まった構造となり、非常に強い繊維となる。

セルロースは、繰り返し単位の中にヒドロキシ基を3つもつのでアルコールの一種であり、濃硝酸と濃硫酸の混合溶液を加えるとエステル化され、ニトロセルロースという硝酸エステルが得られる(この反応はニトロ化ではないことに注意)。繰り返し単位であるグルコースの3つすべてのヒドロキシ基がエステル化されたものをトリニトロセルロースといい、強綿薬ともよばれ、無煙火薬の原料となる。エステル結合の一部を加水分解したジニトロセルロースは弱綿薬ともよばれる。



また、セルロースを無水酢酸で処理すると、アセチル化によってトリアセチルセルロースが生成する。



トリアセチルセルロースをおだやかな条件で加水分解すると、ジアセチルセルロースになり、このアセトン溶液を細孔から空气中に押し出すと、半合成繊維であるアセテート繊維が生成する。

天然繊維として利用される綿や麻のセルロースは長繊維であり、繊維に用いられる。しかし、木材のセルロースなどは短繊維であり、繊維に用いることができないために、いったんコロイド溶液の状態まで溶解させ、再び細孔から押し出して長繊維として再生した繊維を再生繊維 = レーヨン(人造絹糸)という。ビスコースレーヨンは、セルロースを濃い水酸化ナトリウム水溶液で処理した後、二硫化炭素と反応させ、さらに薄い水酸化ナトリウム水溶液を加えることでセルロースキサンテン酸ナトリウムとする。このときの赤褐色のコロイド溶液をビスコースという。ここから、ビスコースを細孔から希硫酸中に押し出し、繊維状に再生させたものをビスコースレーヨンといい、膜状に再生させたものをセロハンという。

セルロースをシュワイツァー試薬(水酸化銅(II))を濃アンモニア水に溶かした深青色の溶液)に溶かした後、水酸化ナトリウム水溶液を加えてコロイド溶液とし、細孔から希硫酸中に押し出したものを銅アンモニアレーヨン(キュプラ、ベンベルグレーヨン)という。

問4 セルロース $(C_6H_{10}O_5)_n$ の分子量は $162n$ であるから、分子量 8.1×10^5 のセルロースをつくっている β -グルコースを n [単位] とすると

$$162n = 8.1 \times 10^5$$

$$\therefore n = 5.0 \times 10^3 \text{ [単位]}$$

β -グルコース 1 単位は、直径 $5.0 \times 10^{-8} \text{ cm}$ の球とするので、セルロース分子の長さは

$$5.0 \times 10^{-8} \times 5.0 \times 10^3 = 2.5 \times 10^{-4} \text{ [cm]}$$

問5 セルロース 1mol を完全に加水分解すると、 n [mol] のグルコース $C_6H_{12}O_6$ (分子量 180) が生成する。よって、90.0 g のセルロースを完全に加水分解させたときの物質量の関係は以下のとおりである。



$$\frac{90}{162.0n} \text{ [mol]} \qquad \frac{90}{162.0n} \times n \text{ [mol]}$$

よって、得られるグルコースの質量は

$$180 \times \frac{90}{162.0n} \times n = 1.0 \times 10^2 \text{ [g]}$$

問6 デンプンをアミラーゼで加水分解して得られる二糖類はマルトース(a)である。

【3】

解答

問1 ア；フルクトース イ；ガラクトース ウ；マルトース エ；セロビオース
 オ；アミロース カ；アミロペクチン

問2 (b), (d)

問3 ④

問4 ⑤

解説

問1 主な単糖類, 二糖類, 多糖類, 構成単糖類を以下に挙げる。

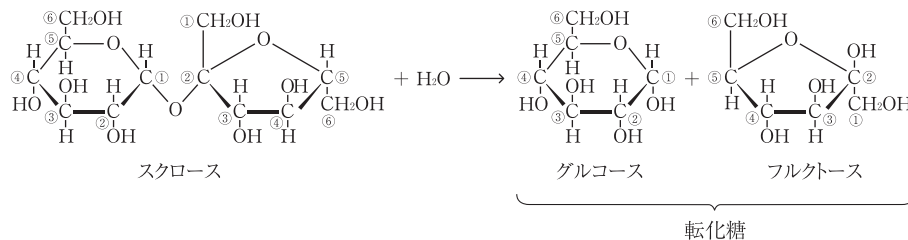
分類	分子式	名称	構成単糖類
単糖類	C ₆ H ₁₂ O ₆	グルコース(ブドウ糖)	/
		フルクトース(果糖)	
		ガラクトース	
二糖類	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	スクロース(ショ糖)	グルコース, フルクトース
		マルトース(麦芽糖)	グルコース
		セロビオース	グルコース
		ラクトース(乳糖)	グルコース, ガラクトース
多糖類	(C ₆ H ₁₀ O ₅) _n	デンプン (アミロース, アミロペクチン)	グルコース
		セルロース	

問2 (a) スクロースは還元性を示さないが, ラクトースはその環状構造にヘミアセタール構造をもつので, 水溶液中で開環し, 還元性を示す。

(b) 酵素には基質特異性があり, 特定の酵素は特定の基質にしか作用しない。デンプンを分解する酵素はアミラーゼであり, インベルターゼはスクロースを分解する酵素である。

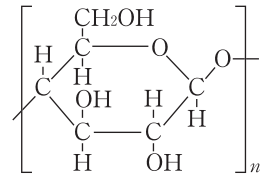
(c) マルトースはその環状構造にヘミアセタール構造をもつので, 水溶液中で開環し, 還元性を示す。そのため, アンモニア性硝酸銀水溶液を加えると, 銀が析出する(銀鏡反応)。

(d) グルコースはその環状構造にヘミアセタール構造をもつので, 水溶液中で開環し, 還元性を示す。スクロースはその環状構造にヘミアセタール構造をもたないので還元性を示さないが, スクロースをインベルターゼまたは希酸で加水分解して生じるグルコースとフルクトースの等量混合物(=転化糖)は還元性を示す。そのため, フェーリング液を加えると酸化銅(Ⅰ)Cu₂Oの赤色沈殿を生じる。

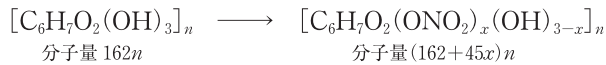


- (e) 水あめの主成分はマルトースである。ラクトースは哺乳類の母乳の成分であり、スクロースは砂糖の主成分である。
- (f) セルロースは β -グルコースが直線状に結合した高分子であり、らせん構造をとらないため、ヨウ素デンプン反応を示さない。

問3 セルロースは一般式 $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$ で表され、単位構造(繰返し単位)あたりに3つのヒドロキシ基をもつ(右図)。



このヒドロキシ基を濃硫酸と濃硝酸の混合液によりエステル化する(ニトロ化ではない)ことで、ニトロセルロースが生成する。このとき、単位構造あたりのエステル化されたヒドロキシ基の平均値を x とおくと、次のように表すことができる。



よって、以下の式が成り立つ。

$$\begin{cases} 162n = 6300 \\ (162+45x)n = 9800 \end{cases}$$

$$\therefore n = \frac{6300}{162} = 38.88 \quad , \quad x = 2$$

問4 トレハロースは、マルトースと同じく2つの α -グルコースが縮合して生じる二糖類である。トレハロースとマルトースの違いは、縮合するヒドロキシ基の位置である。トレハロースは、2つの α -グルコースが、両者とも1位の炭素原子に結合するヒドロキシ基どうしで縮合している。しかし、マルトースは、2つの α -グルコースが、一方の1位の炭素原子に結合するヒドロキシ基と、他方の4位の炭素原子に結合するヒドロキシ基どうしで縮合している。

添削課題

解答

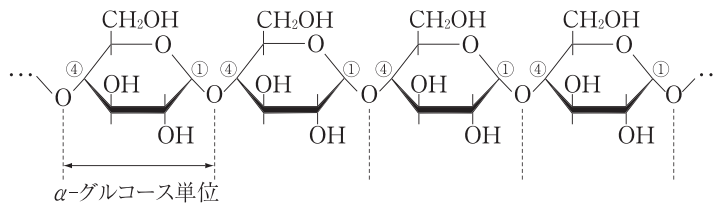
問1 (1), β -グルコース

問2 (a) アミラーゼ (b) マルトース (c) デキストリン (d) マルターゼ
(e) グリコーゲン (f) 再生

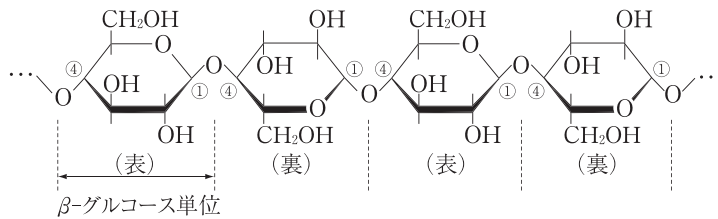
問3 2.5×10^2

解説

問1 デンプンは α -グルコースが多数縮合した構造, セルロースは β -グルコースが多数縮合した構造をもつ高分子化合物であり, それぞれの構造は次のとおりである。

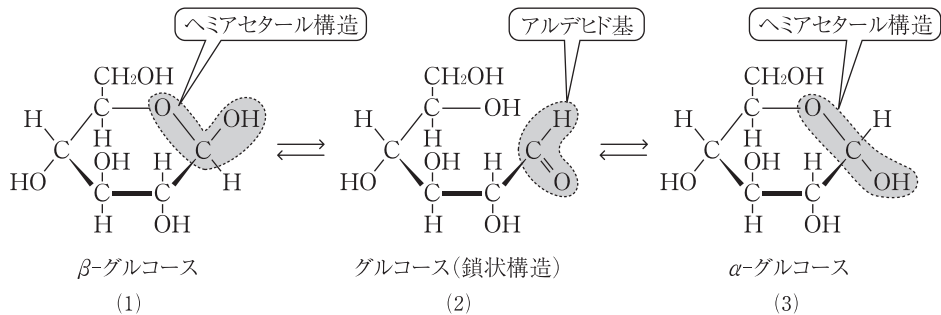


デンプン (アミロース) の構造

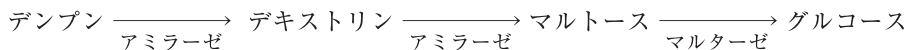


セルロースの構造

グルコースは水溶液中では, α -グルコース, β -グルコース, および鎖状構造のグルコース(アルデヒド型)の3種類の平衡混合物として存在する。以下にその構造を示す。



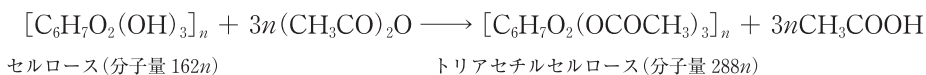
問2 デンプンは種々の酵素により次のように加水分解され、最終的にグルコースとなる。



デキストリンとは、デンプンが加水分解されてマルトースになるまでの中間生成物の総称である。またマルトースは、 α -グルコースが2分子縮合した構造をもつ二糖類である。グルコースは、多糖であるグリコーゲンに変換され、体内に蓄えられる。

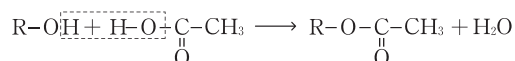
セルロースは、天然繊維として衣料品に用いられる。セルロースなどの天然繊維を一度化学的に処理して溶解した後、もとの繊維状に再生したものは、再生繊維とよばれる。ビスコースレーヨンや銅アンモニアレーヨンなどがこれに該当する。なお、これに対して、天然繊維の基本骨格は同じだが一部の基を化学変化させたものは半合成繊維とよばれ、たとえばセルロースをアセチル化した後に繊維状にしたアセテート繊維などがこれに該当する。

問3 セルロースは重合度を n とすると $(C_6H_{10}O_5)_n$ という分子式で表される。またセルロースは1つの構成単位内にヒドロキシ基を3つもつ。その3つのヒドロキシ基が、無水酢酸との反応によってアセチル化*されるので、アセチル化をよりよく表すために、セルロースを $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$ という示性式で表し、次のような量関係を考えればよい。



*アセチル化とはアセチル基 $-CO-CH_3$ を導入する反応であり、ヒドロキシ基をもつ化合物

R-OH のアセチル化は次式のように表される。

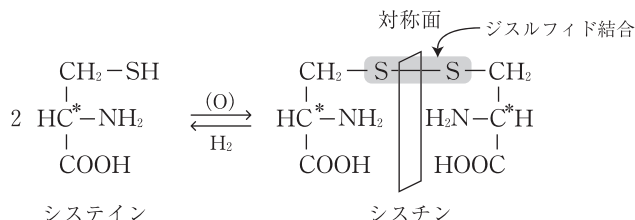


上式より、セルロース $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol}$ からトリアセチルセルロースは $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol}$ 生成する。その質量が 7.2g なので、次の式が得られる。

$$288n \times 1.0 \times 10^{-4} = 7.2$$

$$\therefore n = 2.5 \times 10^2$$

(キ), (ケ) 毛髪の主成分であるケラチンは, α -アミノ酸であるシステインを多く含んでいる。システインは, $-\text{SH}$ (メルカプト基, またはチオール基)をもち, 酸化されやすい。また, システインどうしはジスルフィド結合 $-\text{S}-\text{S}-$ を形成しやすく, タンパク質の立体構造の安定化に寄与している。2分子のシステインがジスルフィド結合により結合した化合物を, シスチンという。



問2～問4 化合物E($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$)は, 光学活性を示さない α -アミノ酸であるから, グリシン $\text{CH}_2(\text{NH}_2)\text{COOH}$ と決まる。

化合物D($\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_3$)は, カルボキシ基をもつ α -アミノ酸であるが, 分子式よりカルボキシ基は1つである。また, 不飽和度 U は

$$U = \frac{2 \times (\text{炭素数}) + (\text{窒素数}) + 2 - (\text{水素数})}{2} = \frac{2 \times 3 + 1 + 2 - 7}{2} = 1$$

よって, Dはカルボキシ基以外に不飽和結合をもたない α -アミノ酸である。よって, Dとしては以下の2つの構造が考えられる。



①, ②を, カルボキシ基のみ反応させて1級ヒドロキシ基まで還元すると以下ようになる。



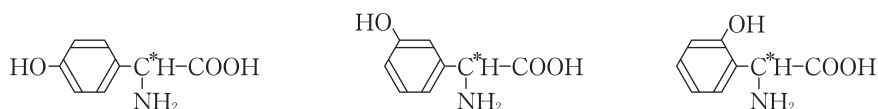
これらの生成物のうち, 光学不活性なのは不斉炭素原子をもたない②'である。よって, Dは②と決まる。

化合物C($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3$)の不飽和度 U は

$$U = \frac{2 \times 2 + 0 + 2 - 4}{2} = 1$$

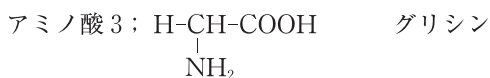
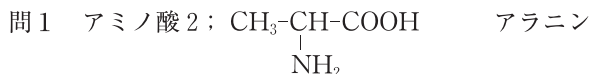
分子式も考慮すると, これにはカルボキシ基が1つあると考えられる。また, これは光学活性を示さない(不斉炭素原子をもたない)ので, Cは $\text{CH}_2(\text{OH})\text{COOH}$ と決まる。

化合物Aは, 塩化鉄(Ⅲ)水溶液による呈色反応が陽性であるため, フェノール性ヒドロキシ基をもつ。化合物Aの加水分解によって化合物B～Eを生じるが, C～Eにはフェノール性ヒドロキシ基は存在しないので, B($\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_3$)はフェノール性ヒドロキシ基が含まれる α -アミノ酸であり, 以下の3つの構造が考えられる。いずれも不斉炭素原子を1つずつもつので, 光学異性体は1対ずつ(2つずつ), 計3対(計6つ)存在する。

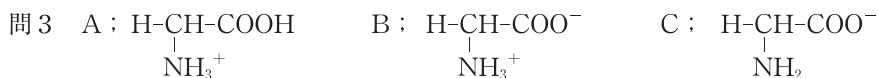


【2】

解答



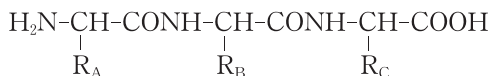
問2 12種類



問4 6.0

解説

問1 分子量217のトリペプチド1の構造を以下のように表すとすると、 R_A 、 R_B 、 R_C の式量の和は31となる。



これより、これら3つの側鎖の組合せとしては以下の2通りが考えられる。

- ① H-(原子量1)が2つ、 C_2H_5 -(式量29)が1つ

※つまり、1分子のトリペプチドの加水分解により、2つの $\text{H-CH}(\text{NH}_3\text{Cl})\text{COOH}$ (式量111.5)と、1つの $\text{C}_2\text{H}_5\text{-CH}(\text{NH}_3\text{Cl})\text{COOH}$ (式量139.5)を生じるパターン

- ② H-が1つ、 CH_3 -(式量15)が2つ

※つまり、1分子のトリペプチドの加水分解により、1つの $\text{H-CH}(\text{NH}_3\text{Cl})\text{COOH}$ (式量111.5)と、2つの $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{NH}_3\text{Cl})\text{COOH}$ (式量125.5)を生じるパターン

そこで、反応の量的関係を調べてみる。アミノ酸2の塩酸塩の式量を x 、アミノ酸3の塩酸塩の式量を y とすると、 x と y の取りうる値は111.5、125.5、139.5である。生成したアミノ酸2の塩酸塩およびアミノ酸3の塩酸塩の物質量は以下のように表され、この比が1：2もしくは2：1になる。

$$(\text{トリペプチド1の物質量}) = \frac{400 \times 10^{-3}}{217} = 1.843 \times 10^{-3} [\text{mol}]$$

$$(\text{アミノ酸2の塩酸塩の物質量}) = \frac{462 \times 10^{-3}}{x} [\text{mol}]$$

$$(\text{アミノ酸3の塩酸塩の物質量}) = \frac{205 \times 10^{-3}}{y} [\text{mol}]$$

(アミノ酸2の塩酸塩)：(アミノ酸3の塩酸塩) = 1：2 で生成すると仮定すると

$$\frac{462 \times 10^{-3}}{x} : \frac{205 \times 10^{-3}}{y} = (1.843 \times 10^{-3}) : (1.843 \times 10^{-3}) \times 2$$

$$\therefore x = 250.6, y = 55.61 \quad (\rightarrow \text{不適})$$

(アミノ酸2の塩酸塩)：(アミノ酸3の塩酸塩) = 2：1 で生成すると仮定すると

$$\frac{462 \times 10^{-3}}{x} : \frac{205 \times 10^{-3}}{y} = (1.843 \times 10^{-3}) \times 2 : (1.843 \times 10^{-3})$$

$$\therefore x=125.3, y=111.2 \quad (\rightarrow \text{適})$$

以上より、トリペプチド1の加水分解によって生じる塩酸塩のパターンは②に該当し、アミノ酸2の塩酸塩はアラニン塩酸塩 $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{NH}_3\text{Cl})\text{COOH}$ (式量 125.5)、アミノ酸3の塩酸塩はグリシン塩酸塩 $\text{H-CH}(\text{NH}_3\text{Cl})\text{COOH}$ (式量 111.5)であると考えられる。

したがって、アミノ酸2はアラニン $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ 、アミノ酸3はグリシン $\text{H-CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ と決定できる。

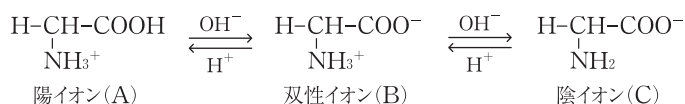
問2 2つのアラニン(Ala)と1つのグリシン(Gly)からなる直鎖状トリペプチド1には、左側を NH_2 末端、右側を COOH 末端とすると、次の3種類の構造があり得る。



(Gly-Ala-AlaとAla-Ala-Glyは異なることに注意)

Alaには不斉炭素原子が1つあり、Glyには不斉炭素原子がない。よって、各構造にはそれぞれ不斉炭素原子を2つもつので、光学異性体は $4(=2^2)$ [種類] 考えられる。したがって、全部で12種類考えられる。

問3 アミノ酸3(Gly)は水溶液中で以下のような平衡関係となる。



アミノ酸はさまざまなイオン状態を取りうるため、液性によって各イオン状態の存在割合が変化する。たとえば、グリシンやアラニンのような中性アミノ酸において、酸性溶液中ではカルボキシ基(-COOH)と、プロトン化されたアミノ基(- NH_3^+)をもつ陽イオンが主となる。中性付近では電離したカルボキシ基(- COO^-)と、プロトン化されたアミノ基(- NH_3^+)をもつ双性イオンが主となる。塩基性溶液中では電離したカルボキシル基(- COO^-)と、アミノ基(- NH_2)をもつ陰イオンが主となる。

問4 アミノ酸は、それぞれ固有の等電点をもつ。等電点とは、アミノ酸が電気的中性となるpHのことである。すなわち、双性イオンの存在割合がかなり大きく、わずかに存在する陽イオンの正電荷と陰イオンの負電荷の和が0となるpHのことである。

アミノ酸3(Gly)の陽イオン濃度を[A]、双性イオン濃度を[B]、陰イオン濃度を[C]とすると、化学平衡の法則より

$$\frac{[\text{B}][\text{H}^+]}{[\text{A}]} = K_1 = 4.0 \times 10^{-3} \quad [\text{mol/L}], \quad \frac{[\text{C}][\text{H}^+]}{[\text{B}]} = K_2 = 2.5 \times 10^{-10} \quad [\text{mol/L}]$$

これらの積を取ると

$$\frac{[\text{C}][\text{H}^+]^2}{[\text{A}]} = 1.0 \times 10^{-12}$$

等電点においては、 $[\text{A}] = [\text{C}]$ であるから

$$[\text{H}^+]^2 = 1.0 \times 10^{-12} \quad \therefore [\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-6}$$

$$\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+] = -\log_{10}(1.0 \times 10^{-6}) = 6.0$$

【3】

解答

問1 ビウレット反応

問2 キサントプロテイン反応

問3 硫黄反応

問4 (ア);(2) (イ);(3) (ウ);(1) (エ);(4) (オ);(5) (カ);(6) (キ);(7)

解説

問1 ペプチド結合を2つ以上もつペプチド(つまり、トリペプチド以上)の水溶液に、NaOH水溶液とCuSO₄水溶液を加えると、Cu²⁺と2つのペプチド結合がキレート錯体を形成するために、赤紫色に呈色する。これをビウレット反応という。

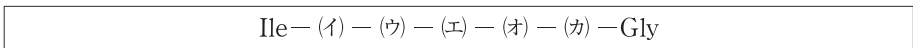
問2 ベンゼン環をもつアミノ酸やペプチドの水溶液に濃硝酸を加えて加熱すると、黄色沈殿を生じ、冷却後にアンモニア水などを加えて塩基性になると、橙黄色に変化する。これは、タンパク質を形成しているアミノ酸のうち、ベンゼン環を含むフェニルアラニン(Phe)、チロシン(Tyr)、トリプトファン(Trp)などのニトロ化が起こるためである。これをキサントプロテイン反応という。キサントは黄色、プロテインはタンパク質の意味である。

問3 硫黄原子を含むアミノ酸(システイン(Cys)など)やペプチドの水溶液にNaOHの固体を加えて加熱し、酢酸で中和後、酢酸鉛(Ⅱ)水溶液を加えると、黒色の硫化鉛(Ⅱ)PbSの沈殿が生成する。これを硫黄反応という。この反応は、タンパク質中の硫黄Sの検出に用いられる。ただし、メチオニン(Met)はこの反応を示しにくいので、注意すること。

問4 それぞれの実験において判明することを整理する。

実験1 ペプチドAのN末端のアミノ酸は、不斉炭素原子を2個有するので、(ア)はイソロイシン(Ile)である。

実験2 ペプチドAのC末端のアミノ酸は、不斉炭素原子を有さないので、(キ)はグリシン(Gly)である。



実験3 問題文の表中にあるアミノ酸のうち、塩基性アミノ酸はリシン(Lys)のみである。ペプチドAをリシンのカルボキシ基側で加水分解すると、ペプチドBとペプチドCが生成する。

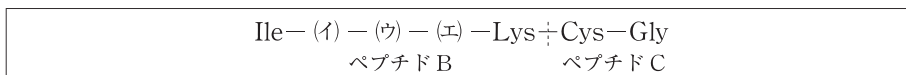
実験4 ペプチドBはビウレット反応を示すので、トリペプチド以上である。また、ペプチドCはビウレット反応を示さないのでジペプチドである。よって、ペプチドBはペントペプチドである。

以下の①, ②の可能性はある

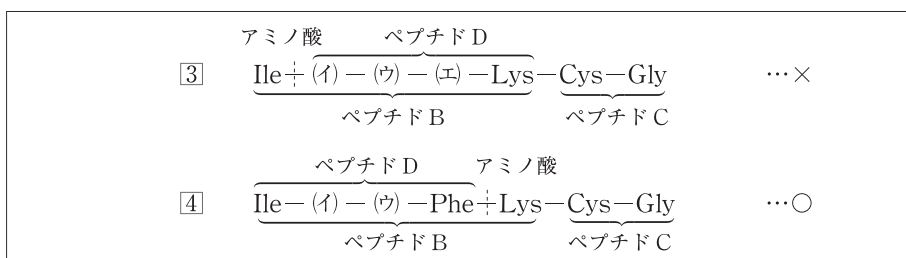
①	Ile-Lys	+	(ウ)-(エ)-(オ)-(カ)-Gly
	ペプチドC		ペプチドB
②	Ile-(イ)-(ウ)-(エ)-Lys	+	(カ)-Gly
	ペプチドB		ペプチドC

実験9 ペプチドAとペプチドCのみが硫黄反応を示す。問題文の表中にあるアミノ酸の

うち、硫黄反応を示すのはシステイン(Cys)のみであり、これがペプチド A、ペプチド C に含まれる(これにより、①の可能性はなくなり、(オ)はリシン(Lys)、(カ)はシステイン(Cys)と決まる)。

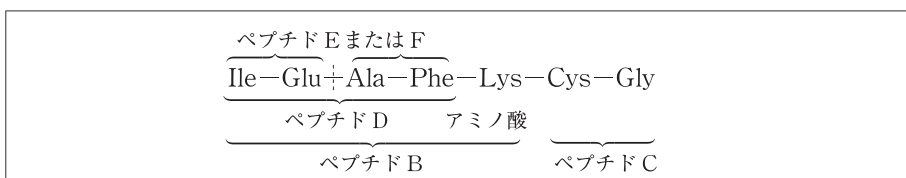


実験5 問題文の表中にあるアミノ酸のうち、ベンゼン環をもつのはフェニルアラニン(Phe)のみである。ペプチド B をフェニルアラニンのカルボキシ基側で加水分解すると、ペプチド D(テトラペプチド)とアミノ酸が生成する。このことから、フェニルアラニンはペプチド B の N 末端(③のパターン)、あるいは C 末端の左隣(④のパターン)のどちらかに存在する。しかし、ペプチド B の N 末端はすでにイソロイシンと決まっているため、③の可能性はない。よって、④が該当し、(エ)はフェニルアラニン(Phe)と決まる。

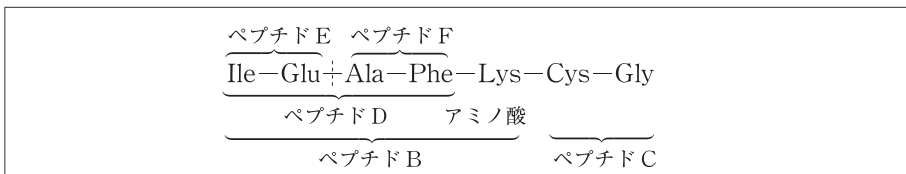


実験6 問題文の表中にあるアミノ酸のうち、酸性アミノ酸はグルタミン酸(Glu)のみである。ペプチド D をグルタミン酸のカルボキシ基側で加水分解すると、ペプチド E とペプチド F が生成する。

実験7 ペプチド E とペプチド F はともにビウレット反応を示さないので、ともにジペプチドである。よって、(イ)はグルタミン酸(Glu)と決まる。そして、最後に残った(ウ)はアラニン(Ala)と決まり、これでペプチド A のアミノ酸配列が完全に決定した。



実験8 ペプチド F はキサントプロテイン反応を示すので、これにはベンゼン環をもつフェニルアラニンを含む。これで、ペプチド E とペプチド F も決定した。



添削課題

解答

問1 A; ペプチド B; 一次 D; 光学

問2 グリシン, $\text{CH}_2\text{-COOH}$
|
 NH_2

問3 PbS

問4 キサントプロテイン反応

問5 541

問6 X_1 ; IV, チロシン X_2 ; II, グルタミン酸 X_3 ; I, システイン X_4 ; III, リシン

解説

問1, 問2 タンパク質のポリペプチド鎖は、数十～数千個の α -アミノ酸がペプチド結合によって直鎖状につながっている。この α -アミノ酸の配列順序を、タンパク質の一次構造という。二次構造とは、ペプチド結合の間に形成される水素結合によるペプチド鎖の立体構造であり、 α -ヘリックス(らせん構造)と β -シートがある。三次構造は、二次構造によって形成されたポリペプチド鎖が、側鎖の水素結合やジスルフィド結合によって折りたたまれた立体構造である。そして、複数のポリペプチド鎖(サブユニット)が絡み合った複合的な立体構造を四次構造という。

α -アミノ酸は右に示すような構造をもつ化合物であるが、側鎖 R の中にカルボキシ基が存在するものを酸性アミノ酸、側鎖 R の中にアミノ基が存在するものを塩基性アミノ酸、側鎖 R の中にカルボキシ基もアミノ基も存在しないもの、すなわち全体として、カルボキシ基とアミノ基を1つずつもつものを中性アミノ酸という。

天然に存在するアミノ酸は約 20 種類である。酸性アミノ酸の例としては、グルタミン酸(R; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$)、アスパラギン酸(R; CH_2COOH)があり、これらは全体としてカルボキシ基を 2 個もつ。一方、塩基性アミノ酸の例としてはリシン(R; $(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$)があり、これは全体としてアミノ基を 2 個もつ。

タンパク質を構成する α -アミノ酸のうち、グリシン(R; H)以外は不斉炭素原子をもつので光学異性体が存在する。

問3 システインを含むペプチドを、水酸化ナトリウム水溶液を加えて加熱した後、酢酸鉛(II)水溶液を加えると硫化鉛(II)PbSの黒色沈殿を生じる。これを硫黄反応という。

問4 ベンゼン環を有するアミノ酸またはペプチドに濃硝酸を加えて加熱すると黄色になり、さらに濃アンモニア水を加えると橙黄色に変化する。これをキサントプロテイン反応という。

問5 直鎖状のテトラペプチドにはペプチド結合が3つあり、 $\text{X}_1 \sim \text{X}_4$ の1分子ずつから3分子の H_2O (分子量 18)が脱水縮合してできた化合物である。よって、その分子量は

$$121+147+146+181-3\times 18=541$$

問6 (実験1) 等電点では、 α -アミノ酸は正負の電荷がつりあい、電氣的に中性になっているため電気泳動は起こらない。等電点よりも溶液が酸性であれば、 α -アミノ酸は H^+ を

放出せず陽イオンとなるため、電気泳動によって陰極側へ移動する。また、等電点よりも溶液が塩基性であれば、 α -アミノ酸は H^+ を放出して陰イオンとなるため、電気泳動によって陽極側へ移動する。 X_2 はpH4.0で陽極側へ移動しているの、等電点がpH4.0よりも酸性側のII(グルタミン酸Glu)である。

(実験2) $X_1-X_2(Glu)-X_3$ および $X_2(Glu)-X_3-X_4$ はともに硫黄反応を示すので、 X_3 は硫黄原子を含むI(システインCys)である。

(実験3) $X_1-X_2(Glu)-X_3(Cys)$ はキサントプロテイン反応を示すので、 X_1 はベンゼン環を含むIV(チロシンTyr)である。以上より、残りの X_4 はIII(リシンLys)である。



会員番号	
------	--

氏名	
----	--