

2025 ズバリ! 的中



化学

京都大学

過ヨウ素酸を用いた反応による、 アミロペクチンの分岐数の算出が的中

入試問題

前期日程
化学問題 IV 問3

次の文章(a), (b)を読み、問1～問7に答えよ。解答はそれぞれ所定の解答欄に記入せよ。原子量はH = 1.0, C = 12, O = 16とする。

(a) デンプンは、多数のグルコース分子が直鎖状に重合した構造をもつアミロースと、図1に示した分岐構造を複数もつアミロペクチンからなる。アミロースやアミロペクチンの末端グルコース単位のうち、還元性を示すものを還元性末端、還元性を示さないものを非還元性末端という。

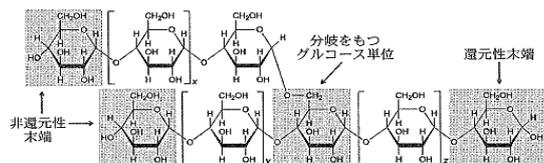


図1 アミロペクチンの例

アミロースやアミロペクチンに過ヨウ素酸を反応させた場合、ヒドロキシ基の向きにかかわらず図2の反応が起こる。図2(1)のように、隣りあう炭素原子それぞれにヒドロキシ基が結合した部分構造が化合物中にあれば、過ヨウ素酸の反応により炭素原子間の結合が切断され、ホルミル基(アルデヒド基)をもつ化合物が生成する。図2(2)のように、3つの隣りあう炭素原子それぞれにヒドロキシ基が結合した部分構造が化合物中にあれば、過ヨウ素酸との反応により炭素原子間の結合が2か所で切断され、1分子のギ酸も生成する。また、図2(3)に示す部分構造があれば、過ヨウ素酸との反応により、合計2分子のギ酸が生成する。

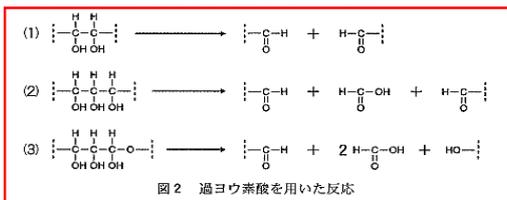


図2 過ヨウ素酸を用いた反応

以上の知見をふまえて実験1および実験2を行った。

実験1 アミロース 81.00 g に過ヨウ素酸を部分的に反応させたところ、生成物が 80.20 g 得られた。

実験2 平均分子量 1.0×10^6 のアミロペクチン 1.0 g に過ヨウ素酸を十分に反応させたところ、ギ酸が 13.8 mg 得られた。

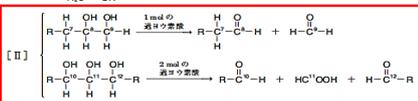
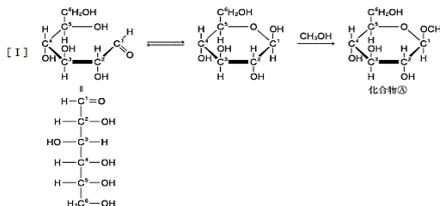
問3 実験2の結果から、このアミロペクチン1分子には平均何個の分岐があるか、計算過程を示して整数で答えよ。

河合塾

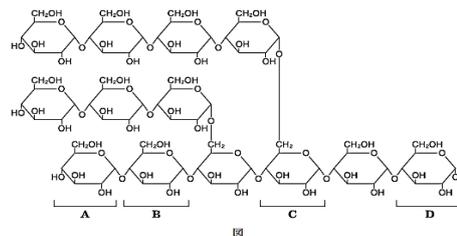
高3 2学期 高3特別選抜化学
第13講 化学問題 IV 問4

次の文を読み、下の問いに答えよ。解答はそれぞれ所定の解答欄に記入せよ。

アルデヒドは、第一級アルコールを酸化することによって得られる。アルデヒドは(1)さらさら酸化するとカルボン酸になる。アルデヒド基とヒドロキシ基は、生体内でのエネルギー源として用いられるグルコースにも含まれている。触媒を用いてグルコースをメタノールと反応させると、反応[Ⅰ]に示すように、グルコースの1位炭素(C1原子)が最初にC5原子に結合したヒドロキシ基と反応し、ついでメタノールのヒドロキシ基との反応が起こり、化合物③が主な生成物として得られた。次に、化合物③を過ヨウ素酸と反応させた。過ヨウ素酸は隣り合った炭素上にヒドロキシ基をもつ化合物と反応[Ⅱ]に示すような反応を起こすことが知られている。なお、反応式中のRはアルキル基を表し、炭素原子の右肩数字はそれぞれの炭素を区別するために入れてある。



問4 図にアミロペクチンの構造を模式的に示す。アミロペクチンを構成するグルコース単位は、グリコシド結合の数、種類の違いから、図のA～Dの4種類のグルコース単位のいずれかに分類される。これについて、以下の(1), (2)に答えよ。



- アミロペクチンを過ヨウ素酸で完全に酸化したとき、ギ酸を生成するグルコース単位をA～Dの中からすべて選び、記号で記せ。
- 分子量 4.0×10^6 のアミロペクチン 1.0 g を過ヨウ素酸で完全に酸化したとき、 2.4×10^{-4} mol のギ酸が生成した。このアミロペクチン1分子中に存在する α -1,6-グリコシド結合は何個か。ただし、酸化によりエステルが生じた場合、加水分解も進行するものとする。