

強者の戦略

2025 年度 京大化学 第 4 問 [問題編]

今回は 2025 年度の京都大学の化学の第 4 問を扱います。前半のデンプンと過ヨウ素酸の問題も、後半のシクロデキストリンの問題も、導入文や反応・実験の説明を丁寧に読んで状況把握することが大切です。思考力を要しますが、京大としては標準的な難易度の問題です。

それでは、以下の問題を一度考えてみて、そのあとの [解答解説編] をご覧ください。

化学問題 IV

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。

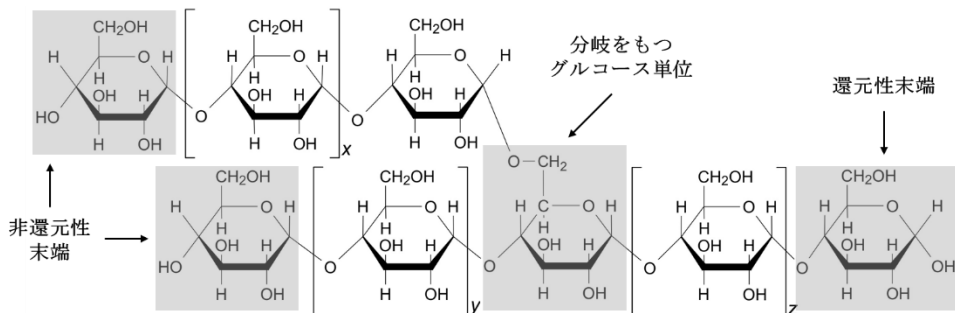


図 1 アミロペクチンの例

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。

強者の戦略

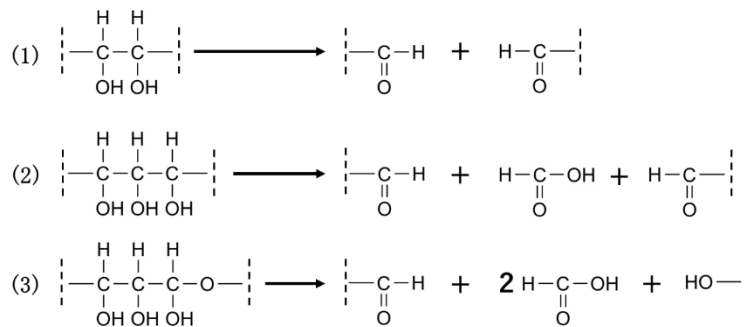


図2 過ヨウ素酸を用いた反応

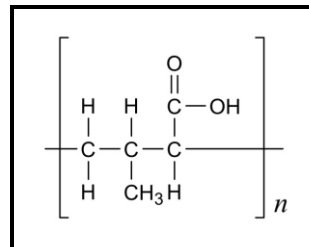
以上の知見をふまえて実験1および実験2を行った。

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

実験2 平均分子量 1.0×10^5 のアミロペクチン 1.0g に過ヨウ素酸を十分に反応させたところ、ギ酸が 13.8mg 得られた。

問1 アミロースに過ヨウ素酸を十分に反応させると、鎖状構造をもつ生成物が得られる。その構造式を記入例にならって記せ。ただし、還元性末端と非還元性末端のグルコース単位の構造は記入不要であり、立体異性体は考慮しない。

構造式の記入例：



問2 実験1の結果から、アミロース内のグルコース単位の何%が反応したか、有効数字2けたで答えよ。ただし、アミロースの分子量は十分に大きく、還元性末端と非還元性末端のグルコース単位の構造変化にともなう、アミロースの分子量の変化は無視できるものとする。

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。

強者の戦略

(b) シクロデキストリンは、図3のように複数のグルコース分子が脱水縮合し、 α -1,4-グリコシド結合を介して繋がった環状オリゴ糖である。他の分子がシクロデキストリンの内部に取り込まれることを包接といい、この現象は薬学，食品化学などの分野で利用されている。また、一部のヒドロキシ基を別の官能基に置き換えることで、シクロデキストリンの機能を調節することもできる。

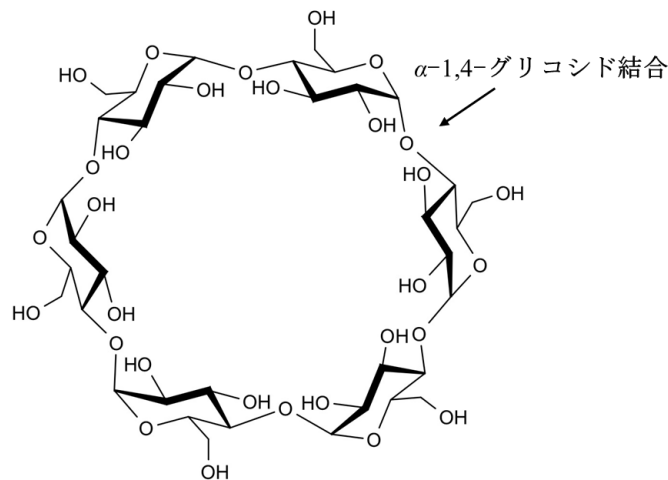


図3 6つのグルコース単位からなるシクロデキストリン

グルコース 6 単位で構成されるシクロデキストリンを用いて、実験 3～実験 5 を行った。

実験 3 シクロデキストリンを特定の条件下で部分的にアミノ化した。その結果、各グルコース単位の 6 位の炭素に結合するヒドロキシ基のみが様々な割合でアミノ基へと置換され、複数種類のアミノ化シクロデキストリンと未反応のシクロデキストリンの混合物が得られた。

実験 4 弱酸性下で、イオン交換樹脂を用いて実験 3 で得られた混合物からアミノ化シクロデキストリンと未反応のシクロデキストリンを分離した。

実験 5 実験 4 で得られたアミノ化シクロデキストリンの混合物のうち、2 個のグルコース単位がアミノ化された異性体の 1 つを分離および精製し、アミノ化シクロデキストリン A を得た。温和な条件下で、アミノ化シクロデキストリン A のグリコシド結合を部分的に加水分解した。このとき、アミノ化シクロデキストリン A から理論上生成しうる単糖，二糖，三糖およびそれらのアミノ基置換体がすべて得られ、その合計は 8 種類であった。

問 4 以下の(i)，(ii)に答えよ。

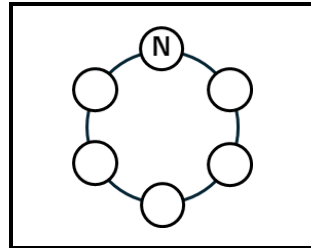
(i) 実験 4 で用いるのに適切なのは陽イオン交換樹脂か陰イオン交換樹脂か答えよ。

強者の戦略

(ii) (i)で選択したイオン交換樹脂を用いることで、アミノ化シクロデキストリンと未反応のシクロデキストリンを分離できる理由を、イオン交換樹脂と相互作用する官能基に言及し、句読点を含めて 50 字以内で説明せよ。

問 5 アミノ化シクロデキストリン A の構造を記入例にならって示せ。

記入例：



⊙ N アミノ化されたグルコース単位

○ 未反応のグルコース単位

次に、グルコース単位数不明のシクロデキストリン B にトリペプチド P が 1 : 1 の割合で包接された複合体について考えてみよう。トリペプチド P は次の表 1 中の 3 つの異なるアミノ酸から構成される。複合体は、以下の(あ)~(え)の条件を満たしている。

表 1 トリペプチド P を構成するアミノ酸の候補

名称	分子式	等電点
アスパラギン酸	$C_4H_7NO_4$	2.77
グルタミン酸	$C_5H_9NO_4$	3.22
システイン	$C_3H_7NO_2S$	5.07
チロシン	$C_9H_{11}NO_3$	5.66
メチオニン	$C_5H_{11}NO_2S$	5.74
トリプトファン	$C_{11}H_{12}N_2O_2$	5.89
グリシン	$C_2H_5NO_2$	5.97
ロイシン	$C_6H_{13}NO_2$	5.98
トレオニン	$C_4H_9NO_3$	6.16
プロリン	$C_5H_9NO_2$	6.30
リシン	$C_6H_{14}N_2O_2$	9.75

- (あ) 複合体 0.10mol をすべてグルコースとアミノ酸まで加水分解すると、合計 18.0g の水が消費される。
- (い) 複合体 0.10mol を完全に燃焼すると、二酸化炭素が 255.2g 生成する。
- (う) トリペプチド P の N 末端のアミノ酸は、pH4.0 の条件下で電気泳動を行うと陽極側に移動する。

強者の戦略

(え) トリペプチド P を温和な条件で加水分解して得られる 2 種類のジペプチドはいずれも、水酸化ナトリウム水溶液を加えて加熱し、酢酸で中和して酢酸鉛(II)を加えると黒色沈殿を生じる。

問 6 シクロデキストリン B を構成するグルコース単位数を答えよ。

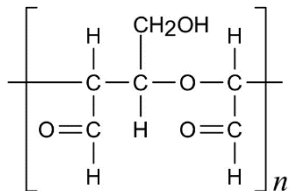
問 7 トリペプチド P は表 1 中の 3 つの異なるアミノ酸から構成される。トリペプチド P を構成するアミノ酸を、N 末端側を左側として、表 1 中の名称を用いて「アスパラギン酸, グルタミン酸, システイン」のように順に記せ。

強者の戦略

2025 年度 京大化学 第 4 問 [解答解説編]

[解答]

問 1



問 2 80%

問 3 アミロペクチン 1 分子から得られたギ酸は,

$$\frac{13.8 \times 10^{-3}}{46} \div \frac{1.0}{1.0 \times 10^5} = 30 \text{ [個]}$$

還元性末端では図 2(3)の反応で 2 分子のギ酸が生じるため,

30 - 2 = 28 [個] のギ酸が非還元性末端から生じている。

非還元性末端では図 2(2)の反応により, 1 個あたり 1 分子のギ酸が生じるため, 非還元性末端は 28 個である。

非還元性末端の数は分岐の数より 1 個多いため,

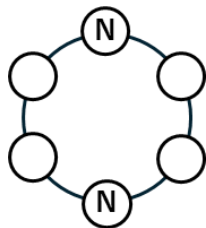
アミロペクチン 1 分子の分岐の数は平均 27 個である。

問 4

(i) 陽イオン交換樹脂

(ii) 弱酸性下でアミノ化シクロデキストリンはアミノ基が水素イオンを受け取り陽イオンになることで樹脂に吸着されるが, シクロデキストリンは樹脂に吸着されないため。

問 5



問 6 8

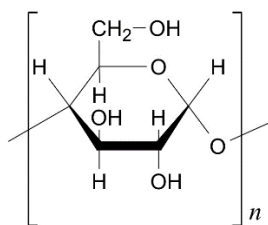
問 7 グルタミン酸, システイン, グリシン

強者の戦略

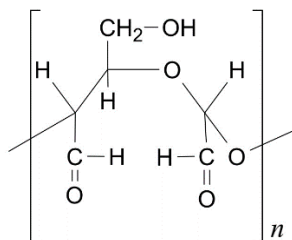
〔解説〕

(a) デンプンと過ヨウ素酸の反応に関する問題です。過ヨウ素酸の反応は初見の人が多かったと思いますが、図 2 から必要な情報を読み取りましょう。問 3 はアミロペクチンの分岐の個数を考える問題で、メチル化したアミロペクチンを加水分解するタイプのものが入試で頻出です。今回は過ヨウ素酸の反応を用いていますが、還元性末端や非還元性末端で起こる反応を図 2 から読み取ることができたかがポイントです。また、アミロペクチンとしては分子量が小さいため、(分岐の数) \approx (非還元性末端の数)と近似することができないことにも注意が必要です。

問 1 還元性末端と非還元性末端を無視するとアミロースの構造式は以下のようになります。



C1 位と C4 位のヒドロキシ基はグリコシド結合の形成に使われてしまっていますが、C2 位と C3 位のヒドロキシ基が残っているので、図 2(1)の反応を起こすと考えられます。そのため、以下のような生成物が得られます。



問 2 アミロースの繰り返し単位の式量は 162 であり、問 1 で求めた構造式の繰り返し単位の式量は 160 であるため、100%反応すると 162g のアミロースから 160g の生成物が得られます。

今回はアミロース 81.00g から生成物が 80.20g 得られています。アミロース 81.00g が 100%反応するときには 80.00g の生成物が得られ、質量が 1.00g 減少するところを、今回は 0.80g の減少になっているので、反応した割合は以下のように計算できます。

$$\frac{0.80}{1.00} \times 100 = 80(\%)$$

強者の戦略

問 3 還元性末端は隣接している C1 位, C2 位, C3 位のヒドロキシ基が残っており, そこにエーテル結合がつながっているため, 図 2(3)の反応をし, ギ酸を 2 分子生じます。

一方で, 非還元性末端は隣接している C2 位, C3 位, C4 位のヒドロキシ基が残っており, 図 2(2)の反応をし, 非還元性末端 1 個からギ酸が 1 分子生じます。

実験 2 より, アミロペクチン $1.0\text{mol}(1.0 \times 10^5 \text{ g})$ からギ酸が $30\text{mol}(1.38 \times 10^3 \text{ g})$ 得られると考えられるので, アミロペクチン 1 分子からはギ酸が 30 分子得られます。

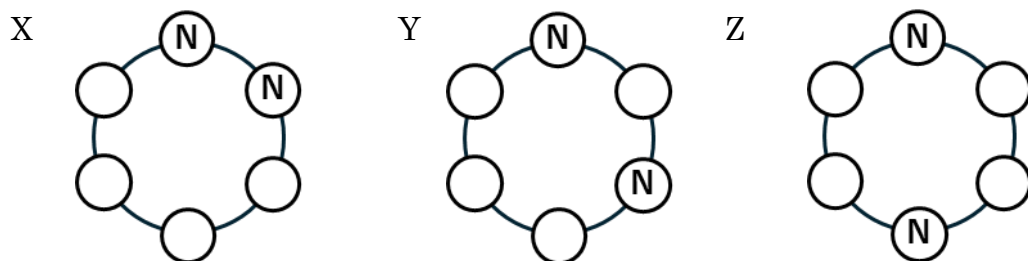
このうち還元性末端から得られたのは 2 分子であり, 残りの 28 分子は非還元性末端から得られているので, 非還元性末端が 28 個あると分かります。

非還元性末端が分岐の個数より 1 個多いことに注意すると, 平均の分岐の個数は 27 個だと判断できます。

(b) シクロデキストリンをテーマとした問題で, シクロデキストリンやペプチドの構造決定が問われていました。問 5 は丁寧に場合分けして数え上げていきましょう。問 6 が詰まりやすいポイントですが, 条件(あ)のヒントを読み取れるようにしましょう。問 7 は炭素数を決められれば平易なペプチドの配列決定問題です。

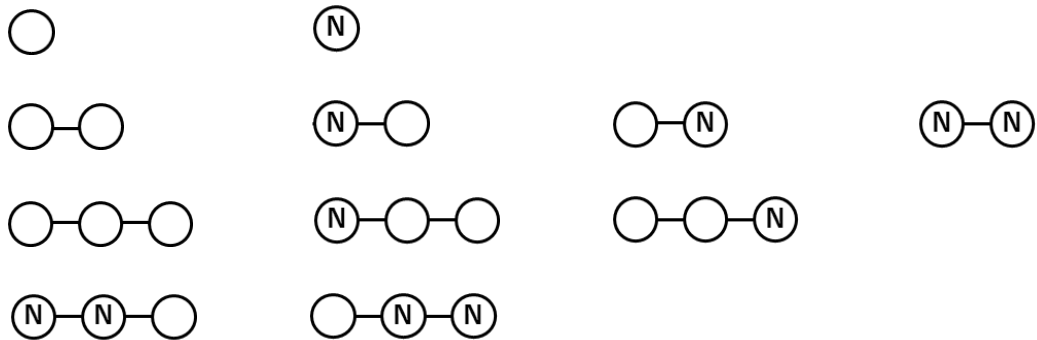
問 4 アミノ化したシクロデキストリンはアミノ基を持つため陽イオンになることができます。そのため, 陽イオン交換樹脂を用いてアミノ化したシクロデキストリンを選択的に吸着させることで未反応のシクロデキストリンと分離することができます。

問 5 2 個のグルコース単位がアミノ化されたシクロデキストリンは以下の 3 周類の構造があります。それぞれ便宜的に X, Y, Z と呼称して, 生成しうる単糖, 二糖, 三糖を考えてみましょう。

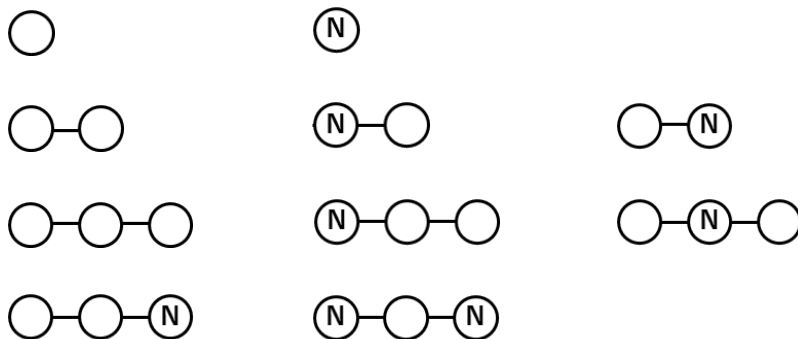


強者の戦略

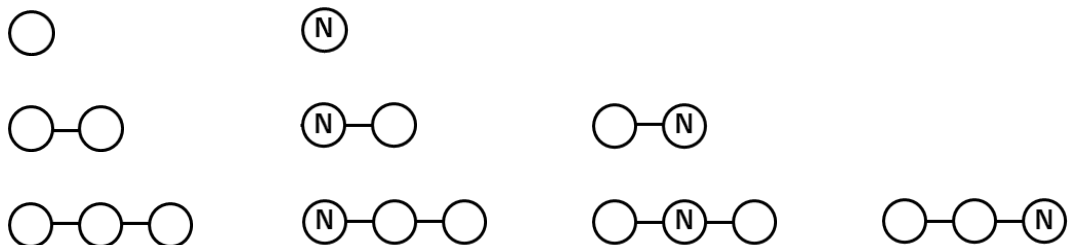
Xからは以下の11種類の糖が生じます。(左側が非還元性末端だとします。)



Yからは以下の10種類の糖が生じます。



Zからは以下の8種類の糖が生じます。



したがって、シクロデキストリンAはZであると判断できます。

問 6 条件(あ)からシクロデキストリン中のグリコシド結合の数を考えることができます。複合体 0.10mol の加水分解に水が 18.0g(1.0mol)必要だったことから、複合体 1 個中に加水分解できる結合が 10 個あることが分かります。

トリペプチド P が分子中にアミド結合を 2 個もつと考えられるので(条件(え)より、トリペプチド P の加水分解で生じるジペプチドが 2 種類なので、環状ペプチドは考慮しなくて大丈夫です。), シクロデキストリン B はグリコシド結合を 8 個もつ、つまりグルコース単位 8 個から構成されていると判断できます。

強者の戦略

問 7 条件(い)より、複合体 0.10mol から二酸化炭素が 255.2g(5.8mol)生じているので、複合体 1 個中に含まれる炭素原子は 58 個となります。

問 6 より、シクロデキストリン B 中には炭素原子が $6 \times 8 = 48$ (個)あるので、トリペプチド P の炭素数は 10 であると分かります。

条件(う)より P の N 末端は酸性アミノ酸のアスパラギン酸(炭素数: 4)かグルタミン酸(炭素数: 5)です。

条件(え)より、P の中央にあるアミノ酸はシステイン(炭素数: 3)かメチオニン(炭素数: 5)です。

P の C 末端にあるアミノ酸は炭素数が 3 個以下である必要がありますが、これに該当するのはグリシンかシステインのみです。

問 7 の文章中に“トリペプチド P は表 1 中の 3 つの異なるアミノ酸から構成される”とあるので、C 末端はシステインではなく、グリシンだと分かります。あとは炭素数の合計が 10 になるように考えると、グルタミン酸、システイン、グリシンであると判断できます。

余談ですが、シクロデキストリンで包接化合物を形成していることから生理的機能を有するグルタチオンではないかと考えられます。

いかがでしょうか。問題文の情報量が多く、また思考力も要求されるので、京大らしい問題であったかと思えます。研伸館では、「京大スパルタン」と呼ばれる、京都大学に特化した二次試験対策教材を販売しております。今回扱った話も含まれるような、京大で頻出の問題を数多く扱います。問題のレベルはかなり高いですが、本番の問題を、余裕をもって解答できるようになると思えますので、是非受講を検討してみてください。詳しくは研伸館の HP をご覧いただければと思います。