

強者の戦略

2026 年度 京大化学 第 4 問〔問題編〕

今回は 2026 年度の京都大学の化学の第 4 問を扱います。スフィンゴ糖脂質は見慣れていない人が多いと思いますが、油脂と糖類の知識があれば、導入文や実験の説明を丁寧に読んでいくことで対応できる問題です。このような受験生にとって初見の物質が出てくることは京大では珍しいことではなく、難易度的にも標準的と言ってよいでしょう。

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

次の文章を読み、問 1～問 5 に答えよ。解答はそれぞれ所定の解答欄に記入せよ。なお、原子量は $H=1.0$ 、 $C=12$ 、 $O=16$ 、 $I=127$ とし、単糖の炭素原子は図 1 に示すように C1～C6 の記号で表記する。

スフィンゴ糖脂質は細胞膜の構成成分であり、図 2 に示すように、糖類がセラミドとよばれる脂質と共有結合した物質である。セラミドは、スフィンゴシン(図 2、点線で囲った部分)のアミノ基と、脂肪酸のカルボキシ基がアミド結合を介してつながった物質である。糖類は、セラミド中のスフィンゴシンとグリコシド結合を形成してつながっている(図 2、 $\square$ で示した部分)。生体には、単糖からオリゴ糖(複数の単糖がグリコシド結合で鎖状に縮合したもの)まで多様な糖類をもつスフィンゴ糖脂質が存在する。

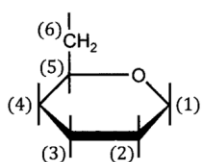
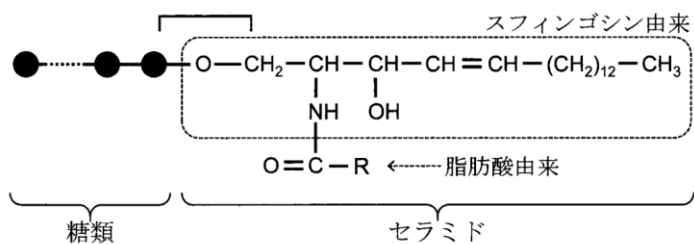


図 1
(1)～(6)で示した炭素原子をそれぞれ C1～C6 と表記する

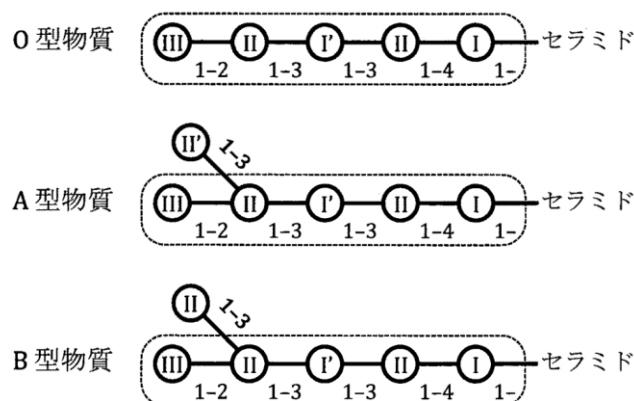


●は単糖、Rは脂肪酸由来の炭化水素鎖を表す

図 1

図 2 スフィンゴ糖脂質の構造の例

ABO 式血液型は、赤血球表面のタンパク質や脂質に結合している血液型物質とよばれるオリゴ糖の構造によって決定される。スフィンゴ糖脂質にも血液型物質が結合しているものがあり、そのオリゴ糖部分は 5 種類の単糖(I, II, III および I', II')によって図 3 のように構成される。O 型物質のオリゴ糖(図 3、点線で囲った部分)を共通構造として、O 型物質に単糖 II' が結合したものが A 型物質、単糖 II が結合したものが B 型物質である。血液型が O, A, B 型のヒトの赤血球にはそれぞれ O, A, B 型物質が存在し、AB 型のヒトの赤血球には A 型物質と B 型物質の両方が存在する。



○は単糖，—はグリコシド結合を表す。“1-2”，“1-3”などの表記は，グリコシド結合に関与している炭素原子の位置を表す。例えば，“1-2”は，左側の単糖の C1 炭素と右側の単糖の C2 炭素がグリコシド結合を形成していることを意味する。右側の“1-”は，単糖 I の C1 炭素とセラミドがグリコシド結合を介してつながっていることを意味する。

図3 スフィンゴ糖脂質に含まれる ABO 式血液型物質の構造

血液型物質を構成する単糖のうち，単糖 I，II，III は図4に示すグルコース，ガラクトース，マンノース，キノボース，フコース，ラムノースのいずれかである。単糖 I は，デンプンを単糖単位にまで分解した際に得られる。単糖 II は，単糖 I の立体異性体であり，C4 炭素に結合した水素原子とヒドロキシ基の位置が入れ替わった構造をもつ。単糖 III は，単糖 II の C6 炭素のヒドロキシ基を水素原子に置換したものである。また，単糖 I'，II' はそれぞれ，単糖 I，II の C2 炭素に結合したヒドロキシ基をアミノ基に置換し，さらにそのアミノ基をアセチル化した化合物である。

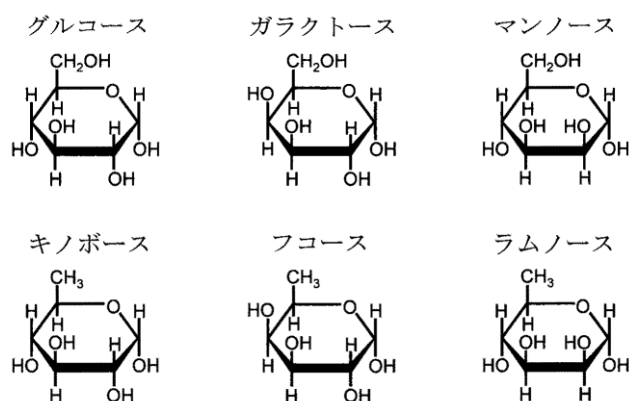


図4 単糖の構造

ABO 式血液型が O，A，B，AB 型のいずれかである被験者の赤血球から血液型物質をもつスフィンゴ糖脂質 X を抽出し，X を用いて実験 1～実験 4 を行った。ただし，O，A，B 型の赤血球からはそれぞれ 1 種類の血液型物質をもつスフィンゴ糖脂質が得られ，AB 型

強者の戦略

の赤血球からは A 型物質をもつスフィンゴ糖脂質と B 型物質をもつスフィンゴ糖脂質の等量混合物(物質質量比 1 対 1)が得られるものとする。

実験 1 酵素を用いて、X のセラミドとオリゴ糖との間の結合のみを加水分解し、セラミド X1 とオリゴ糖 X2 を別々に回収した。

実験 2 実験 1 で得られたセラミド X1 の全量を用いて、セラミド X1 のアミド結合を酸性条件で完全に加水分解したところ、スフィンゴシンの他に、1 種類の脂肪酸 Y が 306mg 得られた。Y は炭素原子間の二重結合を 3 つもつ不飽和脂肪酸であった。この Y に金属触媒の存在下で水素(H_2)を付加したところ、Y はすべて飽和脂肪酸に変換された。この反応には $3.00 \times 10^{-3} \text{ mol}$ の水素(H_2)が必要であった。

実験 3 実験 1 で得られたオリゴ糖 X2 の全量を用いて、塩基性条件でヨウ化メチル CH_3I と反応させたところ、オリゴ糖 X2 のすべてのヒドロキシ基がメチル化され、メトキシ基($-OCH_3$)となった。

実験 4 実験 3 で得られたメチル化オリゴ糖 X2 を加水分解したところ、メチル化された単糖の混合物が得られた。ただし、この操作では、グリコシド結合のみが完全に加水分解されるものとする。

問 1 単糖 I, II, III のそれぞれの名称を答えよ。

問 2 単糖 II' の構造式を、図 4 にならって環状構造で記せ。

問 3 不飽和脂肪酸 Y の分子式を記せ。

各血液型物質はそれぞれ異なるオリゴ糖構造をもつことから、実験 3 で最小限必要となるヨウ化メチルの量は血液型によって異なる。このことを利用すると、被験者の血液型を推定することが可能である。

問 4 次の文章を読み、ア～ウにあてはまる数値を整数で答えよ。

まず、O 型物質について考えてみよう。実験 1 の操作でオリゴ糖が加水分解によってセラミドから切り離されることに注意すると、O 型物質のオリゴ糖 1mol のすべてのヒドロキシ基をメチル化するために最小限必要なヨウ化メチルの量はア mol であるとわかる。次に、A, B 型物質について考えてみよう。A, B 型物質は O 型物質にそれぞれ単糖 II', 単糖 II が結合した構造であることをふまえると、オリゴ糖 1mol のすべてのヒドロキ

強者の戦略

シ基をメチル化するために最小限必要なヨウ化メチルの量は、A 型物質の場合は mol, B 型物質の場合は mol であるとわかる。

問 5 次の文章(i), (ii)を読み, , にあてはまる血液型と数字の組み合わせとして適切なものを, 以下の(あ)~(し)から 1 つ選び記号で答えよ。

(i) 実験 3 のメチル化反応に要したヨウ化メチルの量は 2.556g であった。ここで, ヨウ化メチルはすべてオリゴ糖 X2 のヒドロキシ基のメチル化に使用されたものとする, スフィンゴ糖脂質 X を抽出した被験者の血液型は 型であるとわかる。

(ii) 実験 4 で得られた混合物中に含まれる単糖 II のメチル化物のうち, メトキシ基の結合位置もしくは数の異なるものは 種類存在する。

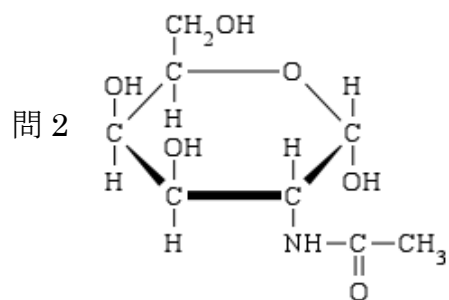
	(あ)	(い)	(う)	(え)	(お)	(か)	(き)	(く)	(け)	(こ)	(さ)	(し)
エ	O	O	O	A	A	A	B	B	B	AB	AB	AB
オ	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3

強者の戦略

2026 年度 京大化学 第 4 問〔解答解説編〕

〔解答〕

- 問 1 I グルコース
 II ガラクトース
 III フコース



問 3 $\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{O}_2$

- 問 4 ア 15
 イ 17
 ウ 18

問 5 (け)

強者の戦略

〔解説〕

スフィンゴ糖脂質は油脂と同じく脂質の一種ですが、油脂がグリセリンと脂肪酸のエステルである一方で、スフィンゴ糖脂質はスフィンゴシンというアミノ基をもつアルコールに脂肪酸と糖類が結合しています。スフィンゴ糖脂質についての問題ですが、問題文で説明されているこのスフィンゴ糖脂質の構造を読み取れてさえいれば、後は実質的には脂肪酸と糖類に関する問題です。

問1 単糖Ⅰはデンプンの分解で得られるため、グルコースです。単糖Ⅱは単糖Ⅰ(グルコース)の立体異性体で C4 炭素の立体配置のみが異なるのでガラクトースだと判断できます。単糖Ⅲは単糖Ⅱ(ガラクトース)の C6 炭素のヒドロキシ基を水素原子に置換したことからフコースだと分かります。

C2 炭素, C6 炭素の位置を覚えていなくても、問題文で説明があるので、落ち着いて対応しましょう。

キノボース, フコース, ラムノースなどは見たことがない人が多いと思いますが、しっかり問題文から得られる情報を読み取っていけば大丈夫です。

問2 単糖Ⅱ'は単糖Ⅱ(ガラクトース)の C2 炭素のヒドロキシ基をアミノ基に置換した後にアミノ基をアセチル化したものだという記述通りに解答すればよい問題です。

問3 不飽和脂肪酸 Y について、Y は分子内に炭素間の二重結合を 3 つもつため、1mol の Y に水素 H_2 は 3mol まで付加することができます。

実験 2 より、306mg の Y に H_2 が $3.00 \times 10^{-3} \text{mol}$ 付加したことから、Y は 306mg で $1.00 \times 10^{-3} \text{mol}$ だと分かり、分子量は 306 であると計算できます。

Y の分子式は $C_xH_{2x-6}O_2$ と表されます。炭素間二重結合が 3 つあることに加えて、カルボキシ基にも二重結合があることに留意しましょう。分子量は $14x + 40$ となります。 $14x + 40 = 306$ より、 $x = 20$ となるので、求める分子式は $C_{20}H_{34}O_2$ となります。

問4 O 型物質のオリゴ糖は単糖Ⅰが 1 個、単糖Ⅱが 2 個、単糖Ⅲが 1 個、単糖Ⅰ'が 1 個からできています。また、それぞれのヒドロキシ基の数は下の表のようになっています。ヒドロキシ基の数を考えるだけでよいので、単糖ⅠとⅡなどをまとめて考えてしまう方が簡便でミスも少なくなるでしょう。単糖のもつヒドロキシ基の総和は $5 \times 3 + 4 \times 2$ となりますが、グリコシド結合を 4 つもち、 $2 \times 4 = 8$ 個のヒドロキシ基がグリコシド結合の形成に使われているため、オリゴ糖に残っているヒドロキシ基は $5 \times 3 + 4 \times 2 - 2 \times 4 = 15$ (個)です。

強者の戦略

したがって、O 型物質 1mol のヒドロキシ基のメチル化に必要なヨウ化メチルは 15mol となります。

単糖	I・II	III・I'・II'
ヒドロキシ基の個数	5	4

A 型物質のオリゴ糖は O 型物質のオリゴ糖に単糖II'が追加で結合しており、ヒドロキシ基が $4-2=2$ (個)増えるので、必要なヨウ化メチルは 17mol になります。B 型物質のオリゴ糖も同様に考えると、O 型物質のオリゴ糖に単糖IIが追加で結合しているため、ヒドロキシ基が $5-2=3$ (個)増えており、必要なヨウ化メチルは 18mol になります。

問題文に「最小限必要となるヨウ化メチルの量は血液型によって異なる」という記述があるので、それぞれの必要なヨウ化メチルの量に被りはないかは確認しておくようにしておくと、計算ミスに気が付きやすくなります。

問 5 (i) 問 3 での解説の通り、実験 2 で得られた不飽和脂肪酸 Y は $1.00 \times 10^{-3} \text{mol}$ です。スフィンゴ糖脂質 1mol からは 1mol の脂肪酸 Y と 1mol のオリゴ糖 X2 が得られるので、実験 4 で用いたオリゴ糖 X2 は $1.00 \times 10^{-3} \text{mol}$ とわかります。これと (i) の問題文から 1mol のオリゴ糖 X2 のメチル化に必要なヨウ化メチルは 2556g と計算できます。ヨウ化メチルの分子量は 142 です。 $2556 \div 142 = 18(\text{mol})$ のヨウ化メチルを用いています。そのため、B 型物質のオリゴ糖であったことが判断できます。

問 5 (ii) B 型物質のオリゴ糖には単糖IIが 3 個含まれており、それぞれグリコシド結合を形成している箇所が異なるため、メチル化される場所も異なります。そのため、メトキシ基の結合様式の異なる単糖IIのメチル化物が 3 種類得られることになります。

糖類をメチル化した後に加水分解した生成物からグリコシド結合を形成している箇所を考察することはアミロペクチンの分岐の個数を考える問題などでも頻出です。ぜひスムーズに考えられるようにしておきましょう。

いかがでしょうか。難問ではありませんが、問題文の情報量が多く初見の情報への対応力も要求されるので、京大らしい問題であったかと思います。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。問題のレベルはかなり高いですが、京大で頻出の問題に数多く触れることで、本番の問題を余裕をもって解答できるようになると思いますので、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。