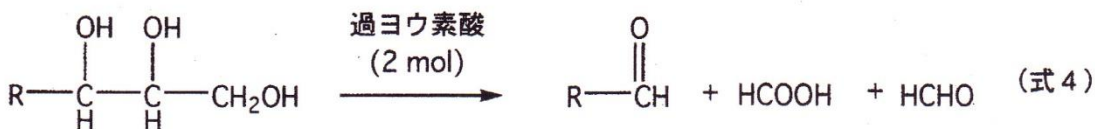
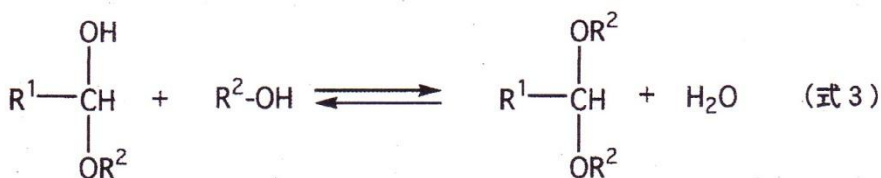
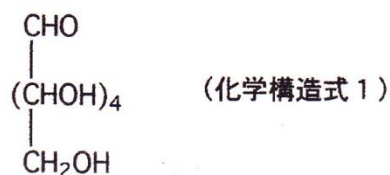


グルコースの化学構造式は以下のようにして決定された。グルコースは分子式が  $C_6H_{12}O_6$  で、①銀鏡反応を起こし銀を析出させ、②臭素水で処理すると化合物 A を与えた。③グルコースと無水酢酸との反応ではアセチル基が 5 つ導入され、④硝酸を用いて酸化するとカルボキシ基を 2 つ含む化合物を与えた。さらに、⑤化合物 A をヨウ化水素と反応させたところ、カルボン酸  $CH_3(CH_2)_4COOH$  が得られた。なお、一般にヨウ化水素はアルコール性水酸基を水素に置換することが知られている。(式 1) 以上の結果から、グルコースは化学構造式 1 で表される鎖状構造をとることが提唱された。しかし、グルコース中に存在すると考えられたアルデヒド基は、通常のアルデヒド基と比べ反応性が低かったため、この化学構造式に関して疑問が持たれた。ところで、酸触媒存在下、アルデヒドはアルコールと反応してヘミアセタールを生じ(式 2)、さらに、ヘミアセタールが 2 つ目のアルコールと反応するとアセタールを生じる(式 3)。したがって、分子内にアルデヒド基とヒドロキシ基が共存する化合物は、分子内でヘミアセタールやアセタールを形成し環状構造をとることが可能である。

グルコースの化学構造についてさらに調べるため、以下のような実験が行われた。まず、⑥グルコースを酸触媒の存在下メタノールと反応させると、化合物 B、C、D および E が得られ、いずれの化合物にもメチル基が 1 つ導入されていた。なお、化合物 B および C が主生成物であった。ついで、化合物 B、C、D および E をそれぞれ過ヨウ素酸を用いて酸化した。一般に、隣り合った炭素上にヒドロキシ基が存在する場合に限ってヒドロキシ基は過ヨウ素酸と反応する。この反応によって、片側の炭素上にだけヒドロキシ基が存在する場合に限ってヒドロキシ基は過ヨウ素酸と反応する。この反応によって、片側の炭素上にだけヒドロキシ基が存在する第二級アルコールはアルデヒドとなり、両側の炭素上にヒドロキシ基が存在する第二級アルコールはギ酸となる(式 4)。化合物 B および C は、いずれも、化合物 1mol あたり 2mol の過ヨウ素酸を消費し、1mol のギ酸を生じた。一方、化合物 D および E は、いずれも、化合物 1mol あたり 2mol の過ヨウ素酸を消費し、1mol のホルムアルデヒドを生じた。これらの実験事実をふまえて、グルコースの化学構造式が改訂された。



〔問〕

- ア 下線部②で、変化を起こした官能基と生成した官能基の名称をそれぞれ記せ。
- イ 下線部①、③および④の実験事実から、グルコースに含まれる官能基の種類や数についてどのようなことがわかるか。下線部①、③および④の順に記せ。
- ウ 下線部⑤の実験事実は、グルコースの化学構造式として化学構造式 1 を推定する上でどのような役割を果たしたか。30 字程度で述べよ。
- エ 下線部⑥でメチル基が 1 つ導入された化合物が得られたことから、グルコースの化学構造式に関してどのような情報が得られるか。20 字程度で述べよ。
- オ 化合物 B および D の化学構造式を記せ（立体異性体を考慮する必要はない）。
- カ グルコースが鎖状構造をとっていると仮定すると、酸触媒の存在下で過剰量のメタノールと反応させ、引き続き過ヨウ素酸で酸化した場合、化合物 1mol あたり何 mol の過ヨウ素酸が消費され、それぞれ何 mol のギ酸およびホルムアルデヒドが生成するか。

(2005 年度 (後) 東大)