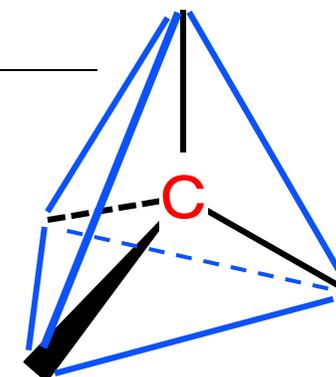
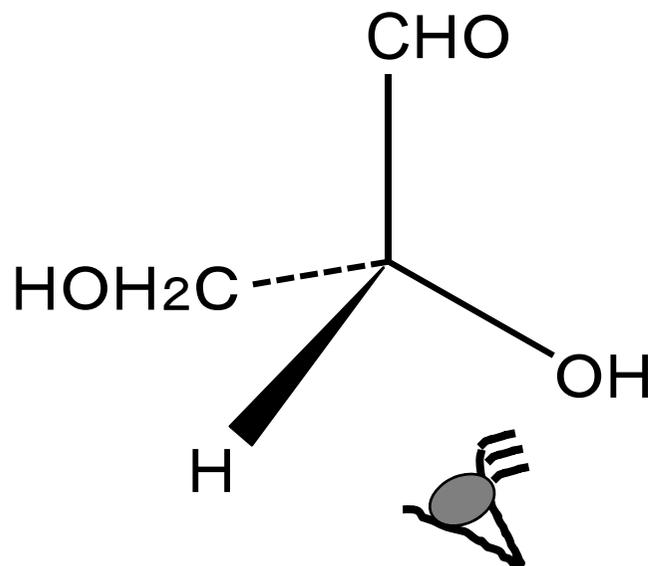
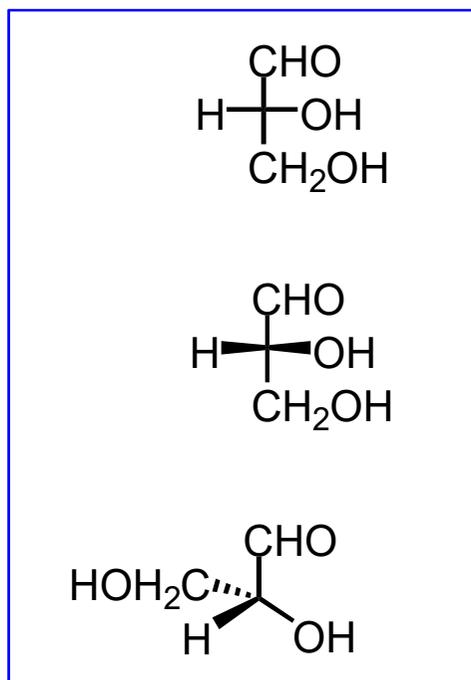


# 第4章 炭水化物

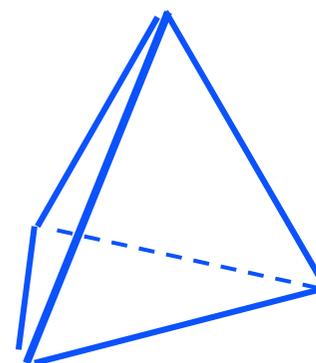
- 1) 表記法 (Fischer投影式)
- 2) 単糖類
- 3) 二糖類
- 4) 多糖類
- 5) その他の糖関連化合物
- 6) 糖鎖の違い

## 1) 表記法 (Fischer投影式)

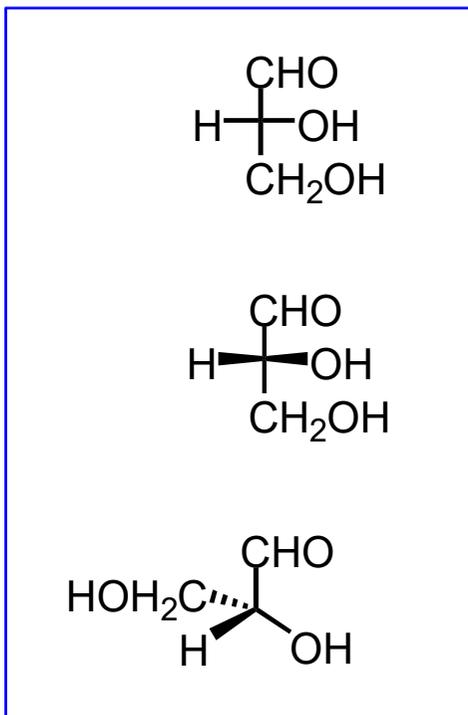
グリセルアルデヒド (aldotriose)



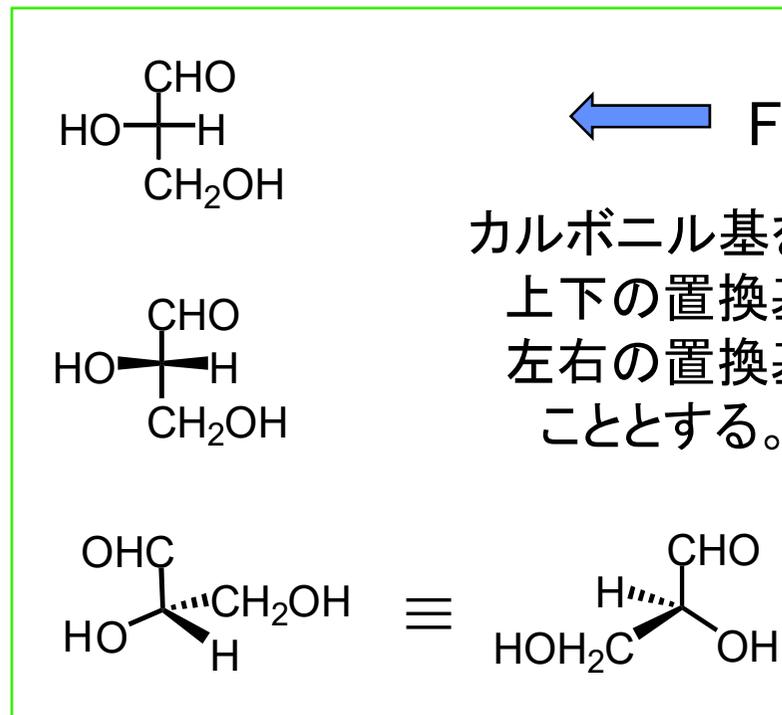
正四面体



# グリセルアルデヒド (aldotriose)



比旋光度 +8.7  
 (右旋性)  
 D-型 (*R*)  
 OH基は右



← Fischer投影式

カルボニル基を上にする。  
 上下の置換基は紙面上、  
 左右の置換基は手前にある  
 こととする。

比旋光度 -8.7  
 (左旋性)  
 L-型 (*S*)  
 OH基は左

p. 124

比旋光度 (NaランプD線)

試料セルの長さ  $l$ 、濃度  $c$

$$[\alpha]_D = \frac{\text{測定値}}{l \times c}$$

## 2) 単糖類

アルデヒド基を含む ⇒ aldose

ケト基を含む ⇒ ketose

ブドウ糖 (glucose)  $C_6H_{12}O_6$   
不飽和度 1

果糖 (fructose)  $C_6H_{12}O_6$   
不飽和度 1

炭素数 3~7

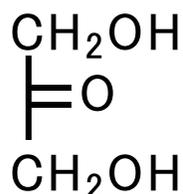
7 ⇒ hept

3 ⇒ tri

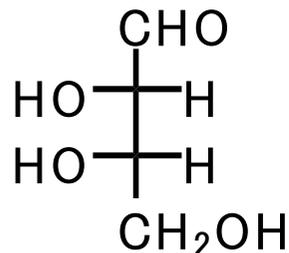
4 ⇒ tetr

5 ⇒ pent

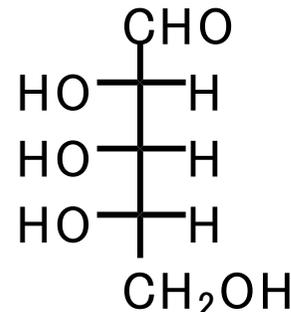
6 ⇒ hex



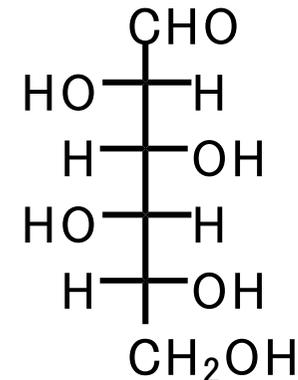
ketotriose



L-aldotetrose



L-aldopentose



D-aldohexose

キラル  
炭素原子

0コ

2コ

3コ

4コ

立体異性体

$2^2 = 4$ コ

$2^3 = 8$ コ

$2^4 = 16$ コ

グルコースは、aldohexoseの1つ

問題 4.4 (d)

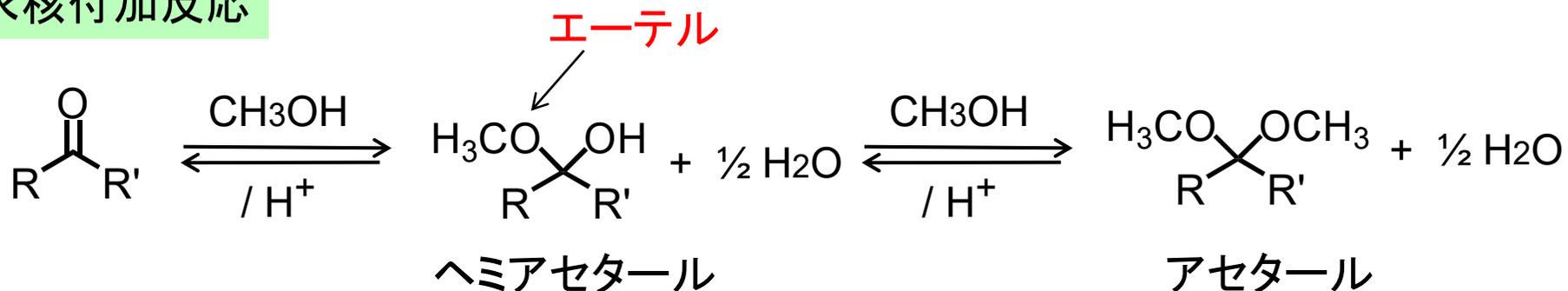
アルデヒド基を含む ⇒ aldose

ケト基を含む ⇒ ketose

ブドウ糖 (glucose) C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>  
不飽和度 1

果糖 (fructose) C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>  
不飽和度 1

### 求核付加反応

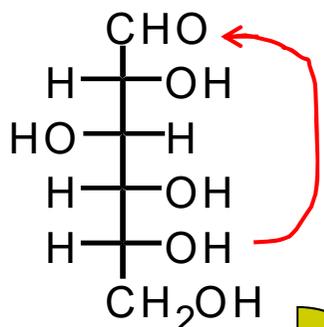


- カルボニル化合物を酸性条件下  
大過剰のアルコールを加え、反応系から水を除去すると ⇒ アセタール  
 ⇒ アセタールをもとのカルボニル化合物にするには？
- 通常は、ヘミアセタールのみを合成することは困難
- 1つの分子内にカルボニル基と水酸基が存在すると（例えば糖）、  
分子内で反応が進行しヘミアセタールが生成する  
 ⇒ 糖の場合、どこに位置する水酸基が反応するのか？

# 分子内ヘミアセタール構造

## ピラノース型

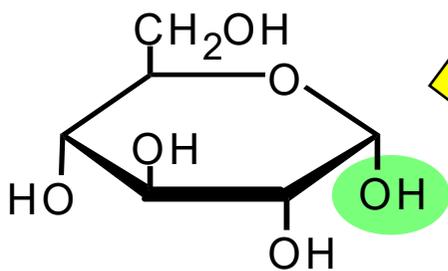
D-glucose



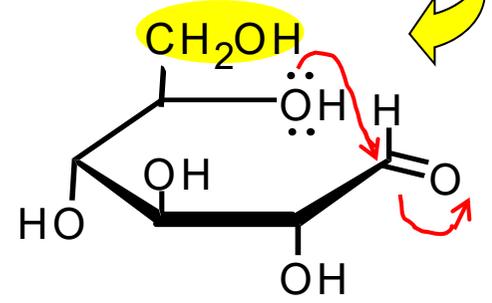
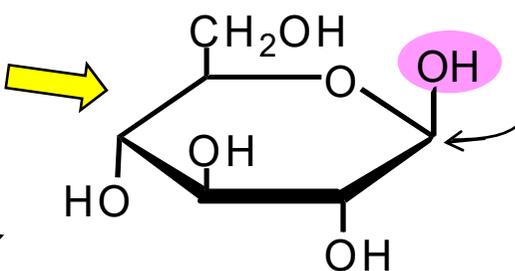
アノマー炭素原子

Haworth投影式

α-D-グルコース

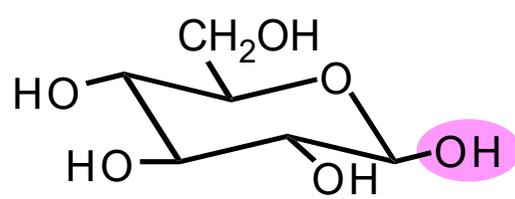
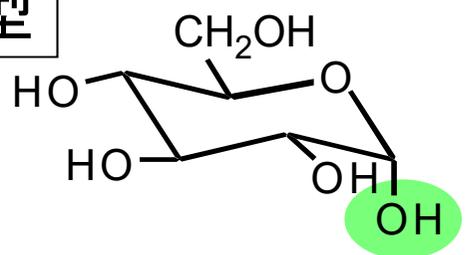


β-D-グルコース



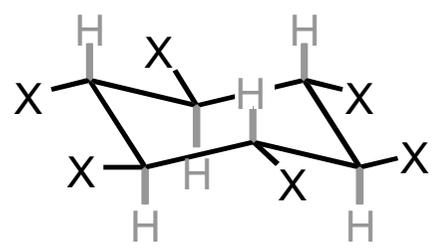
anomer

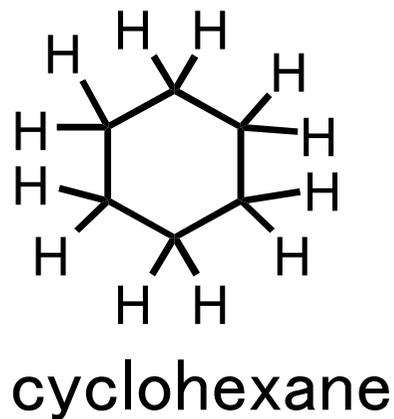
いす型



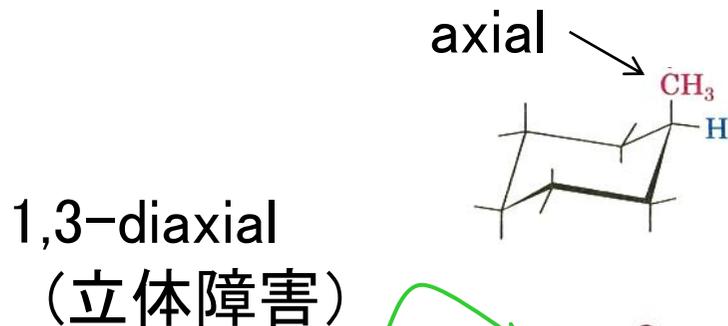
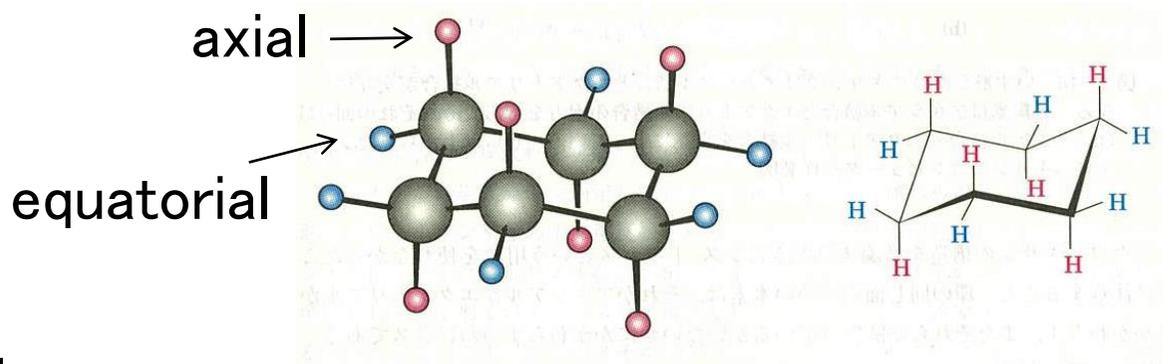
すべてエクアトリアル (→ 安定)

H axial (→ 立体障害)  
X equatorial

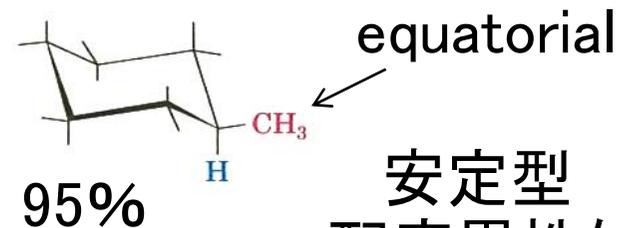
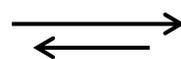




横上方から眺めると ⇒

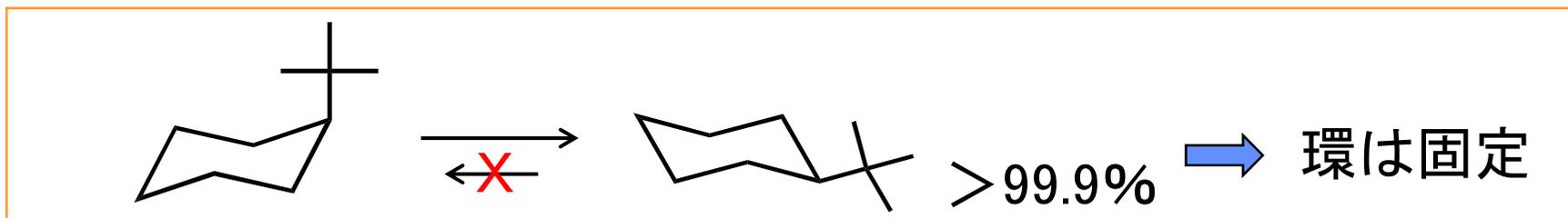
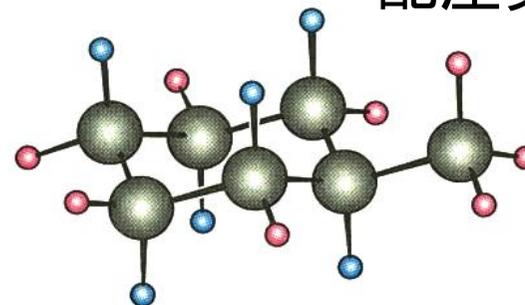
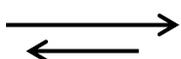


環反転



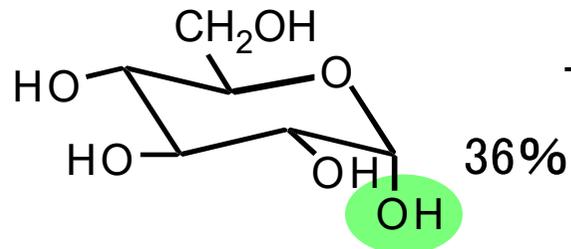
安定型  
配座異性体

環反転



★ 2つの anomer (⇒ジアステレオマー)は、分離可能

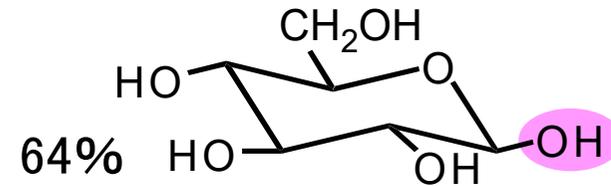
$\alpha$ -D-グルコース  
(グルコピラノース)



結晶 mp 146°C

$[\alpha]_D +112.2$

$\beta$ -D-グルコース  
(グルコピラノース)



結晶 mp 148-155°C

$[\alpha]_D +18.7$

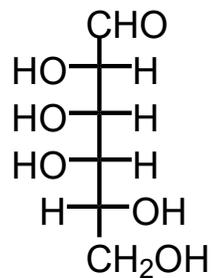
水溶液



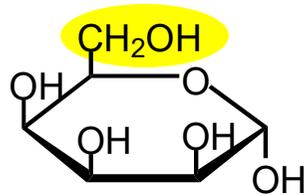
★ 水溶液の旋光度は変化 (変旋光)

平衡状態  $[\alpha]_D +52.6$

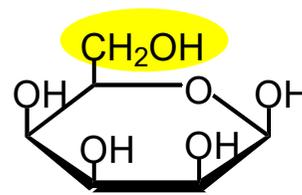
### 問題 4.8



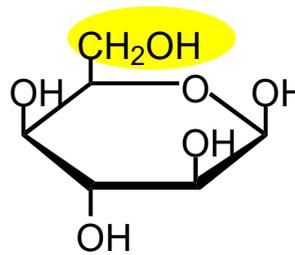
D-talose



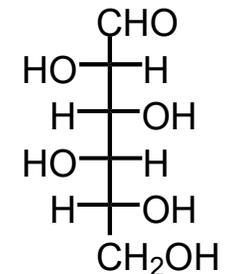
$\alpha$ -



$\beta$ -



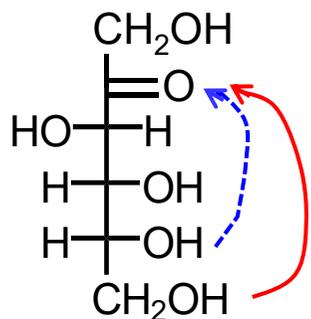
$\beta$ -D-idose



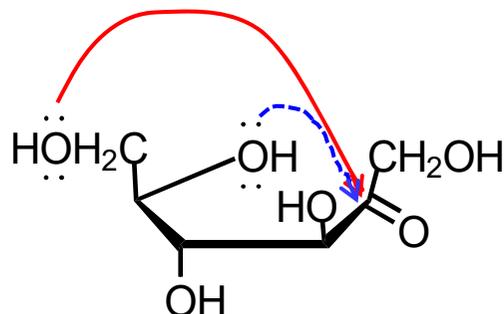
### 問題 4.9

# フルクトース (fructose)

ケトース  
2種類の分子内ヘミアセタール



D-fructose



ピラノース型

6員環

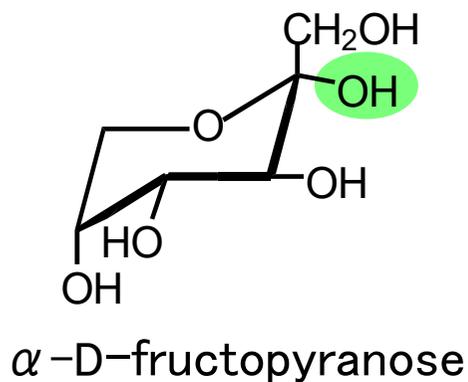
フラノース型

5員環

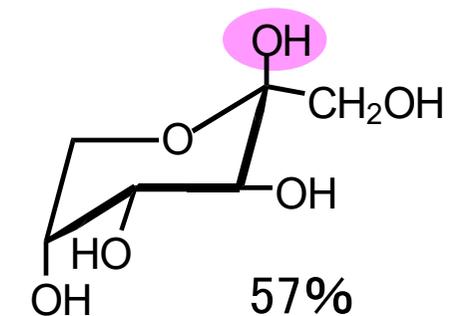


ピラノース型

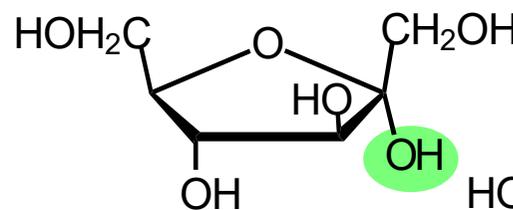
フラノース型



$\alpha$ -D-fructopyranose

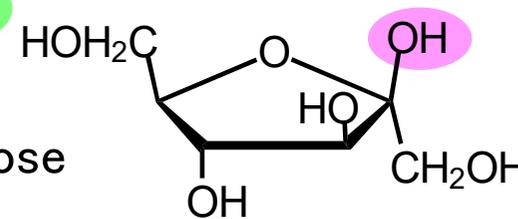


$\beta$ -D-fructopyranose



$\alpha$ -D-fructofuranose

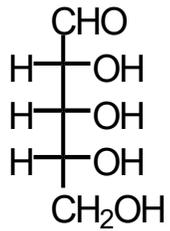
9%



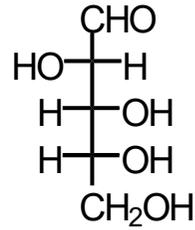
$\beta$ -D-fructofuranose

31%

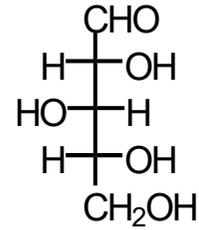
## D-aldopentose



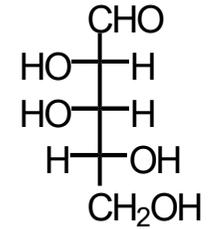
D-ribose



D-alabinose



D-xylose

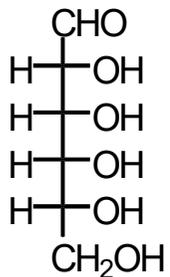


D-lyxose

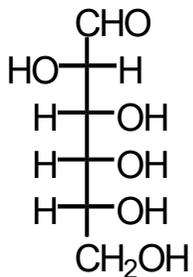


$\beta$ -D-ribose  $\Rightarrow$  RNA p. 135, 249  
 $\beta$ -D-2-deoxyribose  $\Rightarrow$  DNA

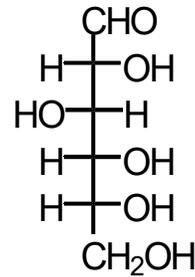
## D-aldohexose



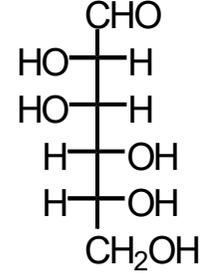
D-allose



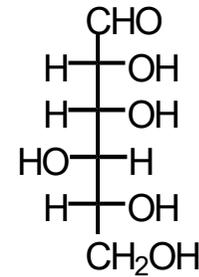
D-altrose



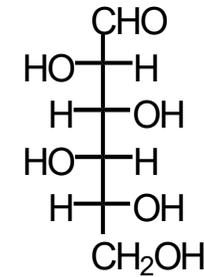
D-glucose



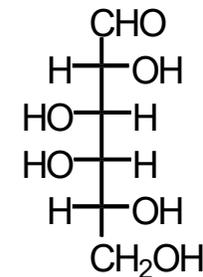
D-mannose



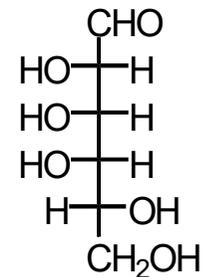
D-gulose



D-idose

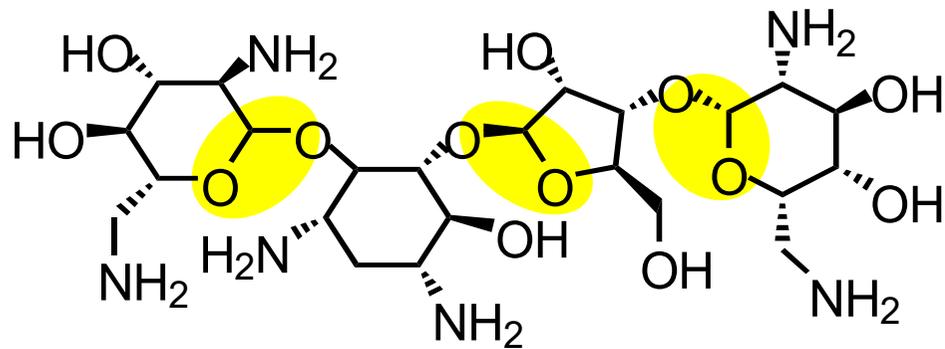


D-galactose

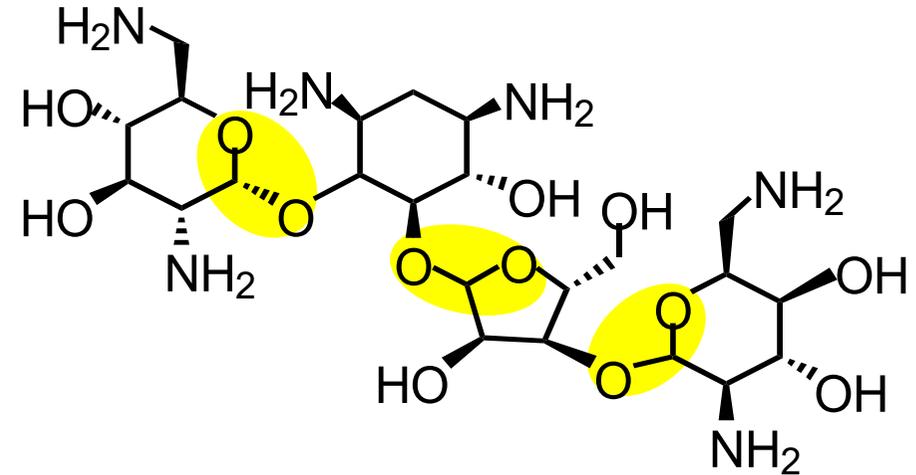


D-talose

## 例題 4. 4



## 基礎問題 4. 10

単糖類の特色

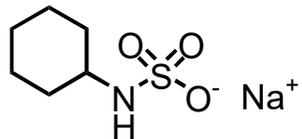
多くの水酸基を含む ⇒ 水素結合 ⇒ 水に可溶  
高い融点（常温では結晶）

ヒトの生化学に係わる単糖類： aldohexose または aldopentose  
例外) glyceraldehyde (aldotriose), fructose (ketohexose)

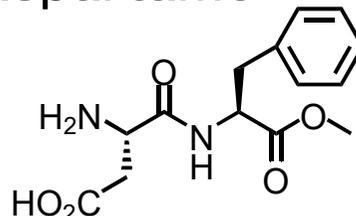
多くは甘味を示し無毒（表4. 1）

人口甘味料

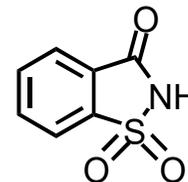
cyclamate (チクロ)



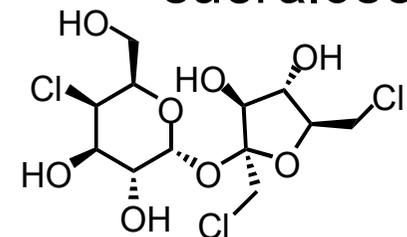
aspartame



saccharin



sucralose



# 単糖類の反応

## ★還元糖（酸化反応）

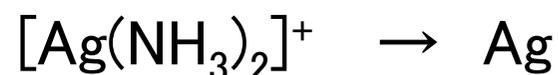
「単糖が存在するか？」の判定

ベネジクト試薬



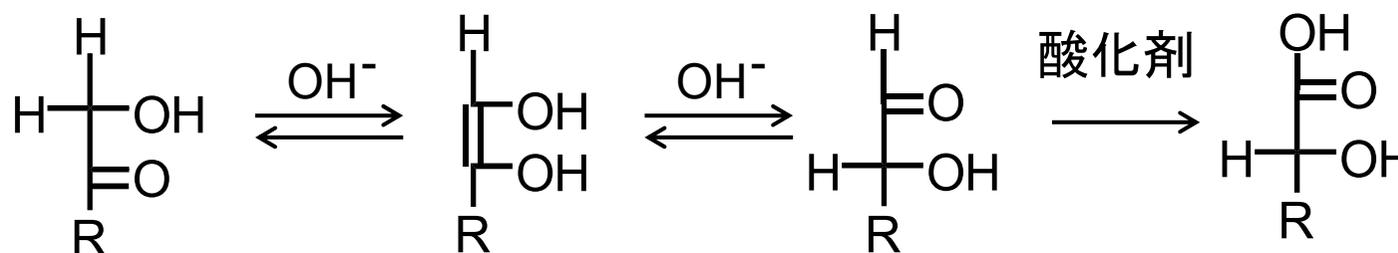
フェーリング反応

銀鏡反応



アルドース（アルデヒド基 → カルボキシル基）

ケトース（ケト基 → ??）



ケト-エノール  
互変異性

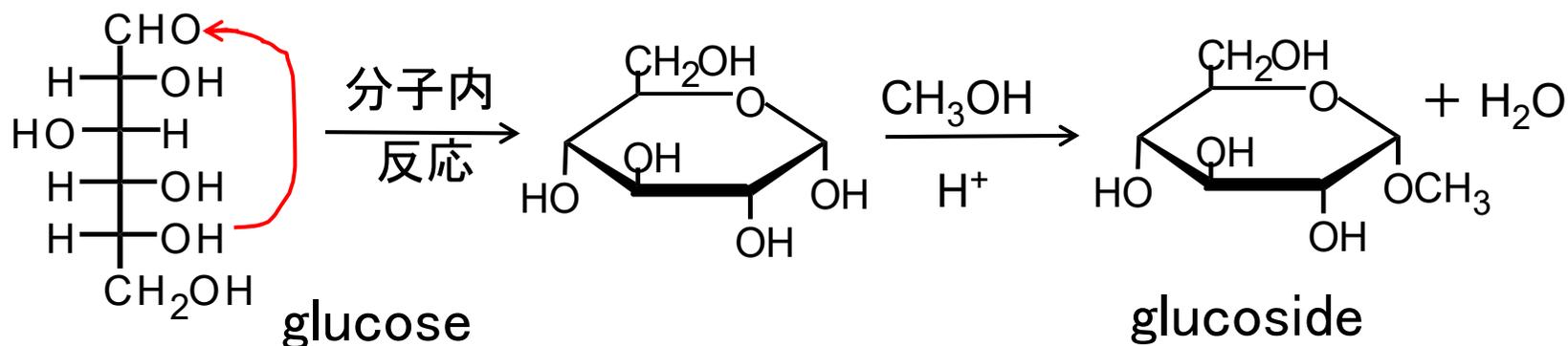
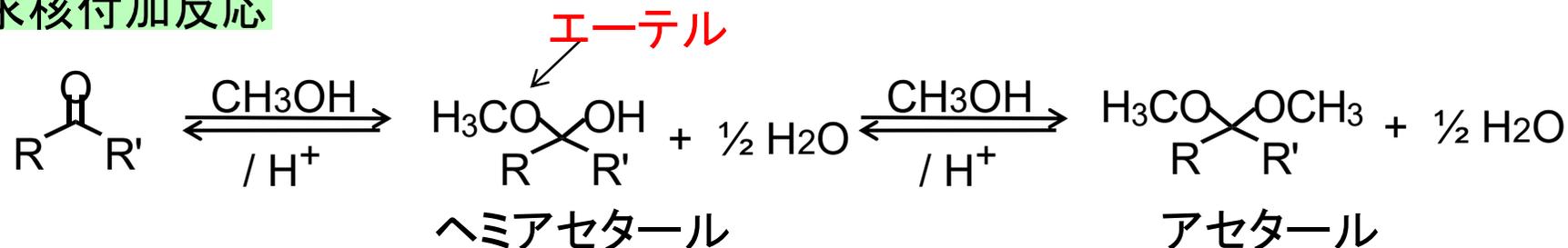
単糖はすべて還元糖



# 単糖類の反応

## ★グリコシド

### 求核付加反応



糖のアセタール構造になったもの ⇒ glycoside

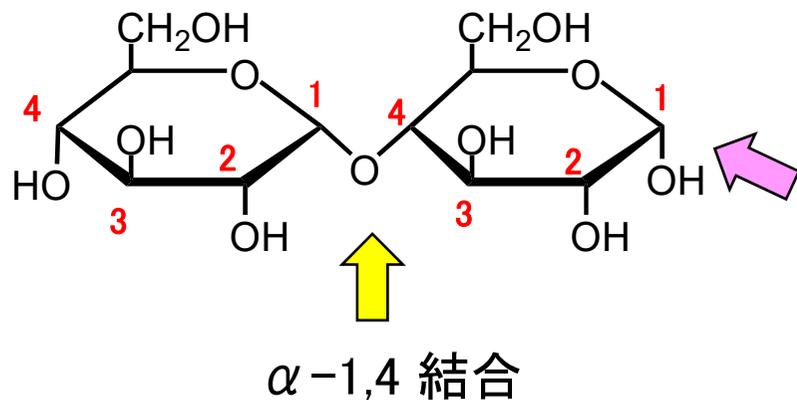
アノマー炭素原子の-OH基 ⇒ -OR (エーテル)

↑  
グリコシド結合

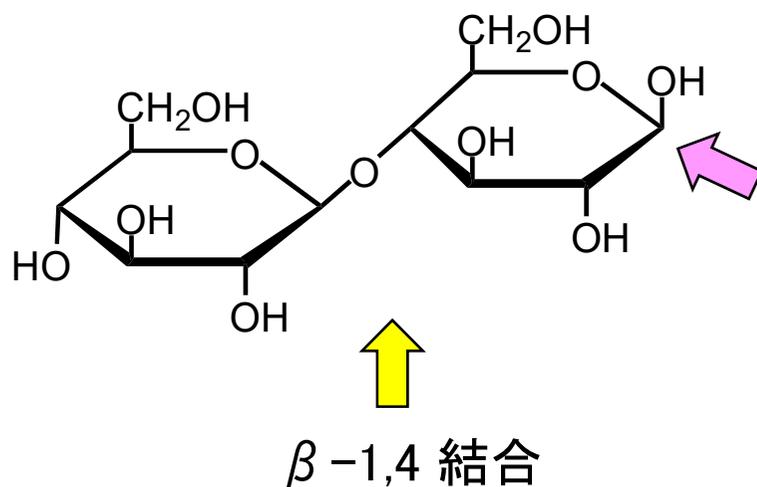
➡ グリコシドは還元糖か？

➡ 2つの糖がグリコシド結合したら？

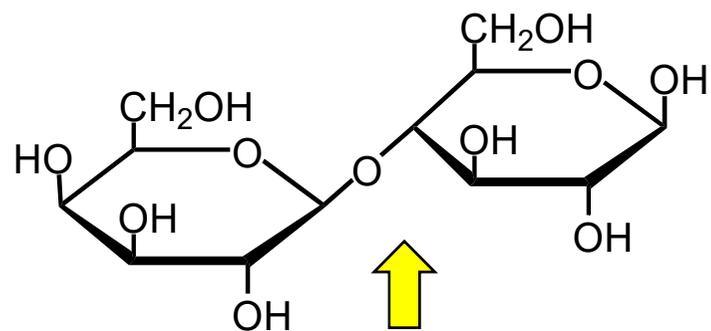
## 3) 二糖類

maltose (麦芽糖) $4-O-(\alpha-D\text{-glucopyranosyl})-\alpha-D\text{-glucopyranose}$ 

デンプンの部分加水分解物

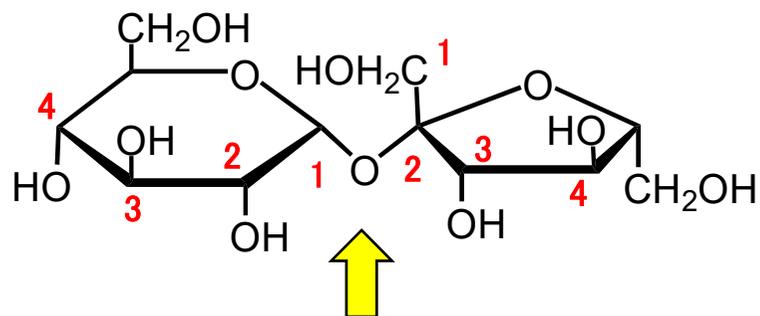
ヘミアセタール構造  
=> 還元糖cellobiose $4-O-(\beta-D\text{-glucopyranosyl})-\beta-D\text{-glucopyranose}$ セルロースの部分加水分解物  
消化できないヘミアセタール構造  
=> 還元糖

例題 4.5

lactose (乳糖)4-O-( $\beta$ -D-galactopyranosyl)- $\beta$ -D-glucopyranose $\beta$ -1,4 結合

乳の主要な炭水化物

へミアセタール構造  
⇒ 還元糖

sucrose (蔗糖)2-O-( $\alpha$ -D-glucopyranosyl)- $\beta$ -D-fructofuranoside

1,2 結合  
(アノマー炭素間)

 $[\alpha]_D +66.5$ 

加水分解物

= グルコースとフルクトースの1:1混合物

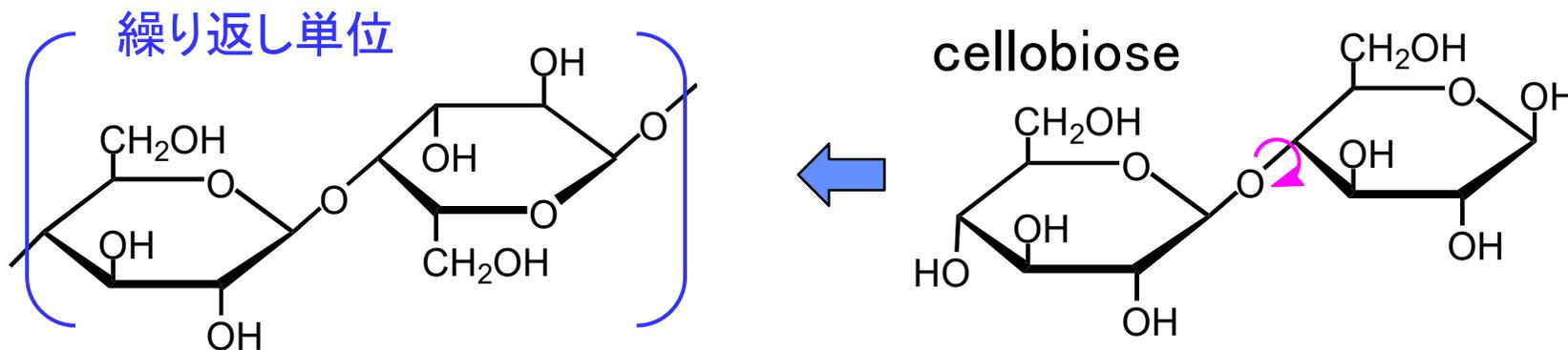
(転化糖)  $[\alpha]_D -22$ 

⇒ 甘味の増加 (表 4.1)

# 4) 多糖類

オリゴ糖 数個の糖の重合体 (分子量 300~3000)

セルロース  $\beta$ -D-グルコースの  $\beta$ -1,4 結合での重合体

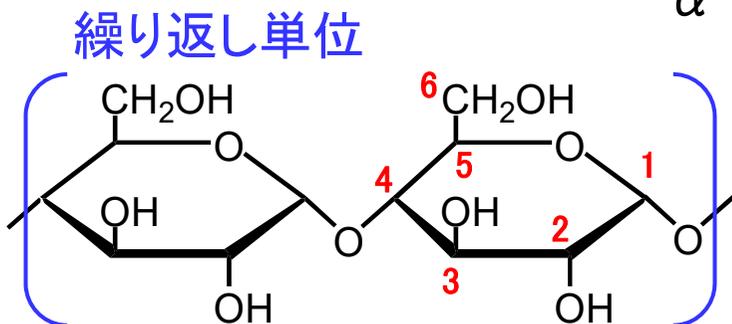


すべての官能基はequatorial

→ すべての水酸基は水素結合 (p. 148) → 強固な構造

## デンプン

- アミロース:  $\alpha$ -D-グルコースの  $\alpha$ -1,4 結合での重合体
- アミロペクチン (植物)、グリコーゲン (動物):  $\alpha$ -D-グルコースの  $\alpha$ -1,4 結合 および  $\alpha$ -1,6 結合での重合体 (p. 149)

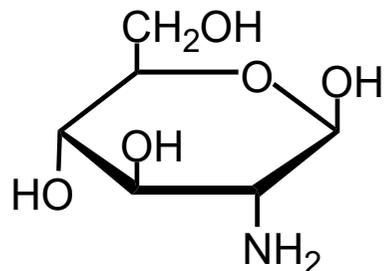


$\alpha$ -1,6 結合の頻度が異なる (p.151)

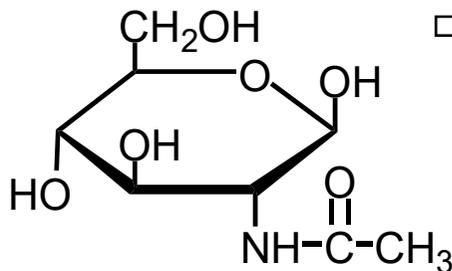
アミロース 分子量 2億以上

# 5) その他の糖関連化合物

$\beta$ -D-glucosamine



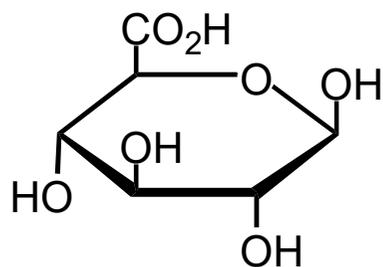
*N*-acetyl- $\beta$ -D-glucosamine



⇒  $\beta$ -1,4 結合での重合体

キチン (chitin)  
甲殻類や節足動物などの外骨格  
糸状菌の細胞壁

$\beta$ -D-glucuronic acid



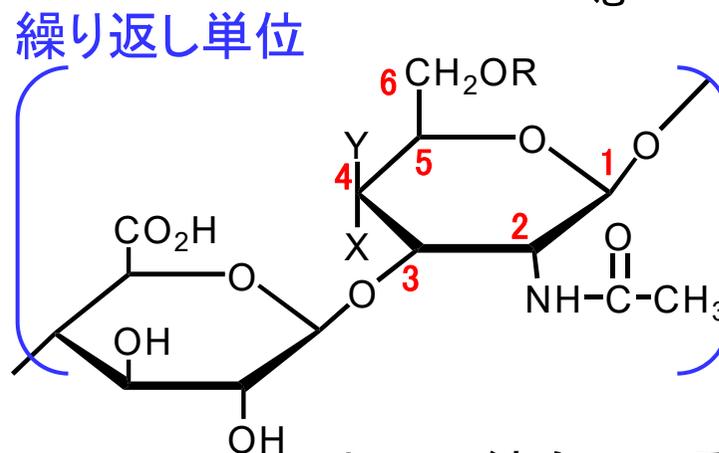
⇒ ヒアルロン酸 (hyaluronate)  
関節の潤滑油的役割

R = H  
X = OH  
Y = H (glucosamine)

⇓

R = SO<sub>4</sub>  
X = H  
Y = OH  
(galactosamine)

コンドロイチン6-硫酸  
(chondroitin sulfate)



$\beta$ -1,3 結合での重合体

# 6) 糖鎖の違い

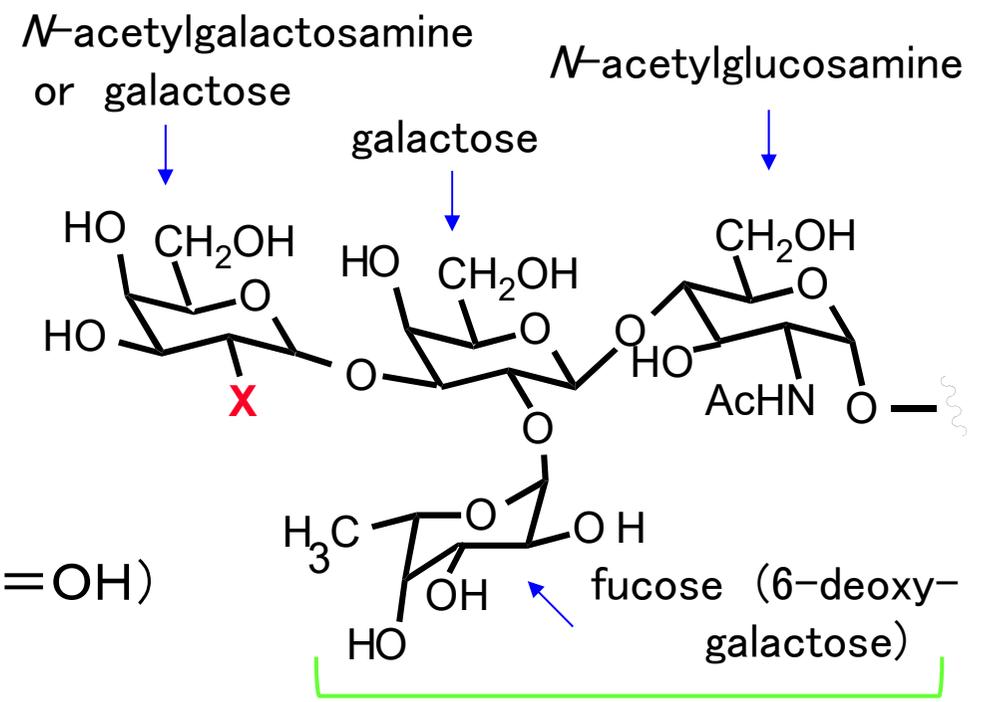
糖： 生体構築成分や栄養源としてだけでなく、生理的機能を有する

## ★ 血液型

- A型のヒト (B型糖鎖→抗原)
- B型のヒト (A型糖鎖→抗原)
- AB型のヒト (いずれもOK)
- O型のヒト (いずれも抗原)
- O型糖鎖は抗原にならない  
なぜ？

A型糖鎖 (X=NHAc)、B型糖鎖 (X=OH)  
の違いに基づく抗体が生成

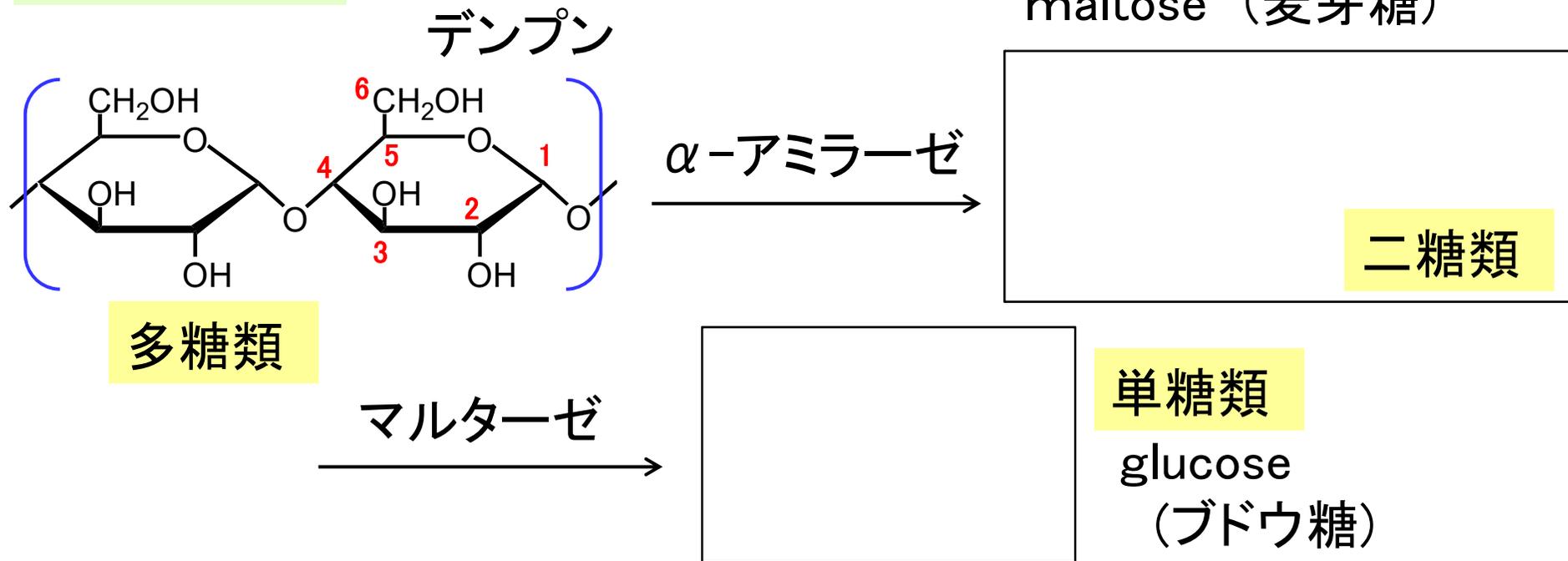
## A型およびB型糖鎖



## O型糖鎖

★ 細胞表面の糖鎖は、他の細胞(白血球、癌細胞など)、細菌、ウイルス、毒素などが、細胞に接着する際の結合する部位となる。細菌は、宿主の糖鎖と結合するためのレクチン(タンパク質)を持つ。

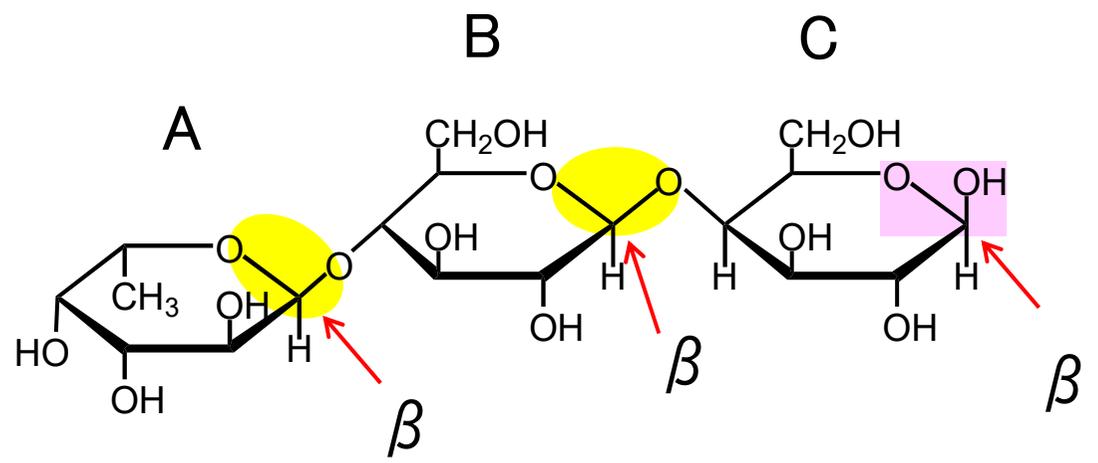
## 問題 4. 25



## 問題 4. 26

- (a)  $\alpha$ -D-fructose,  $\beta$ -D-fructose  $\Rightarrow$  anomer (diastereomer)
- (b) D-galactose, L-galactose  $\Rightarrow$  enantiomer
- (c) L-allose, D-glucose  $\Rightarrow$  diastereomer

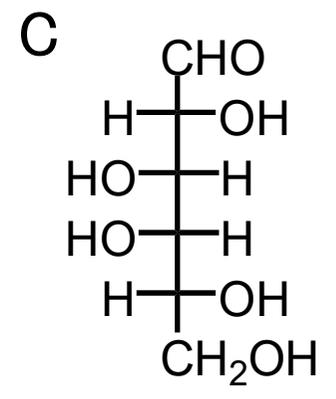
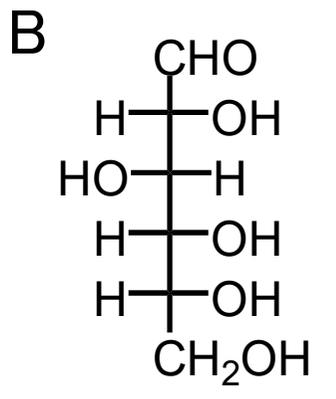
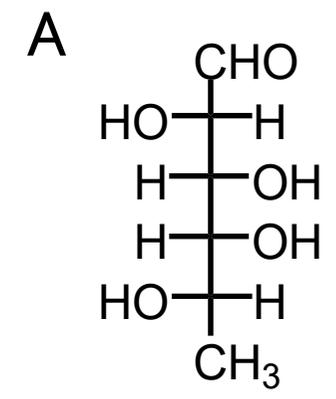
問題 4.27



- (a) acetal
- hemiacetal
- (b) anomeric carbon
- (c) AB間 1,4 linkage
- (d) BC間 1,4 linkage

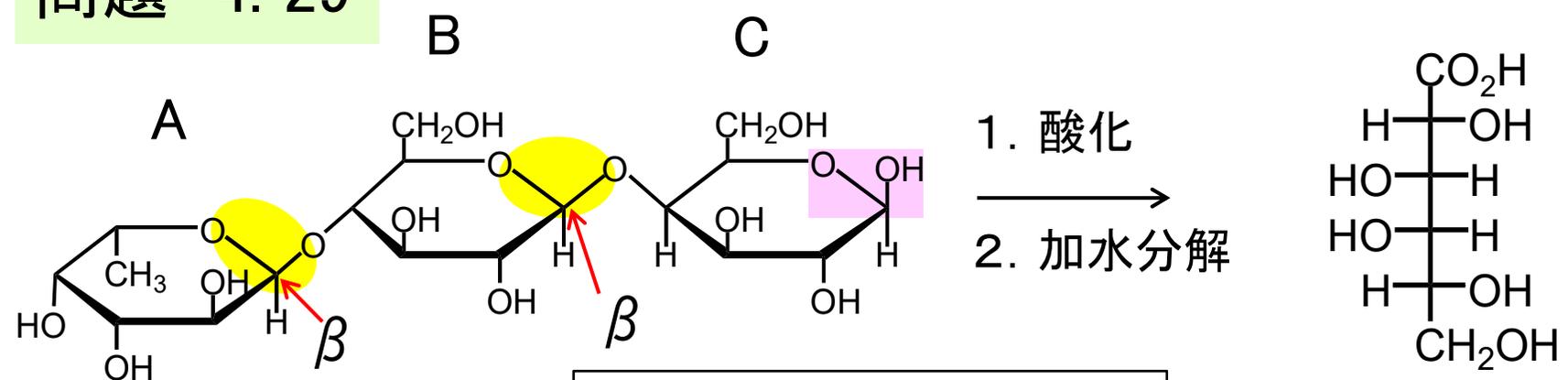
問題 4.28

- A: C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>      deoxy sugar    デオキシ糖
  - B: C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>      aldohexose
  - C: C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>      aldohexose
- diastereomer



- A: L-fucose
- B: D-glucose
- C: D-galactose

問題 4. 29



⇒ 三糖類の ヘミアセタール側の末端 は、ガラクトースである

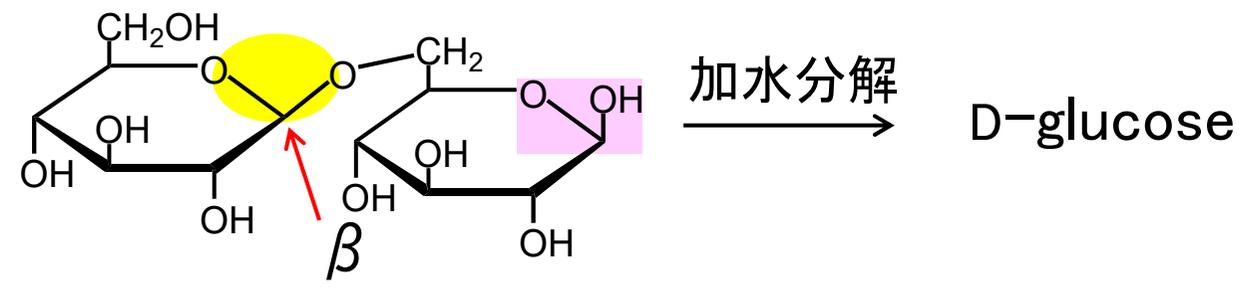
問題 4. 30

- |               |                  |       |
|---------------|------------------|-------|
| maltose (麦芽糖) | $\alpha$ -1,4 結合 |       |
| lactose (乳糖)  | $\beta$ -1,4 結合  | ← B-C |
| cellobiose    | $\beta$ -1,4 結合  |       |
| sucrose (蔗糖)  | 1,2 結合           |       |

問題 4. 71, 72

ゲンチオビオース

- acetal
- hemiacetal (還元糖)



## 問題 4. 73, 74

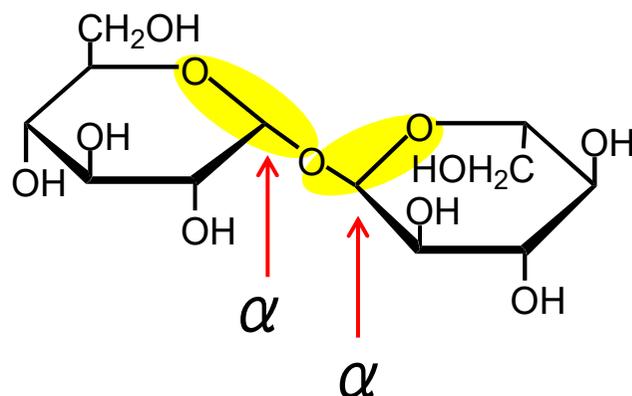
トレハロースは昆虫の血液(血リンパ)に血糖として高濃度に存在し、エネルギー源となっている。

(ヒトの血糖はグルコース)

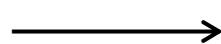
問題をよく読んで、その回答を出席表の裏に書きなさい。

trehalose

正解率 37%



加水分解



D-glucose

 acetal

アセタール基 有る

非還元糖

1,1 linkage