

糖質の分類

単糖 monosaccharide: 糖質の最小単位.

それ以上加水分解されない

グルコース(ブドウ糖)

フルクトース(果糖)

ガラクトース

オリゴ糖 oligosaccharide: 加水分解で単糖が2-10個程度生じる

マルトース(麦芽糖) グルコース+グルコース ($\alpha 1 \rightarrow 4$)

ラクトース(乳糖) ガラクトース+グルコース ($\beta 1 \rightarrow 4$)

スクロース(ショ糖) グルコース+フルクトース ($\alpha 1 \rightarrow \beta 2$)

多糖 polysaccharide: 加水分解で多数の単糖類を生じる

デンプン

セルロース

グリコーゲン

デキストラン, ムタン, レバン, イヌリン

グリコサミノグリカン

糖質の定義

- $C_m(H_2O)_n$ ($m \geq 3$) 炭素数3以上
- 複数のヒドロキシ基 $-OH$

11頁 表2-2

- 炭素の数によって

三炭糖 トリオース triose: グリセルアルデヒド, ジヒドロキシアセトン

四炭糖 テトロース tetrose: エリスロース

五炭糖 ペントース pentose $C_5H_{10}O_5$: リボース, キシロース, キシルロース

六炭糖 ヘキソース hexose $C_6H_{12}O_6$: グルコース, ガラクトース, フルクトース

- カルボニル基の種類によって

アルドース aldose ($-CHO$): グルコース, 他

ケトース ketose ($>C=O$): フルクトース, ジヒドロキシアセトン

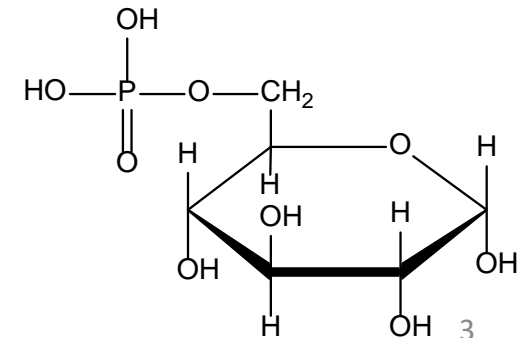
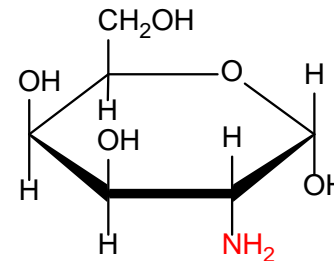
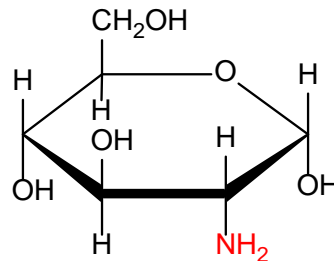
- 糖の誘導体

アミノ糖

糖アルコール

uron酸

糖リン酸エステル

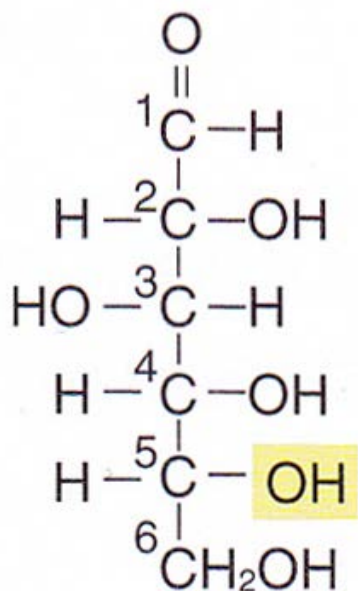


糖質の記載方法

- フィッシャー Fisher の投影式
- ハワース(ハース) Haworth の投影式
- リーベス Reeves の式(いす形, 舟型)

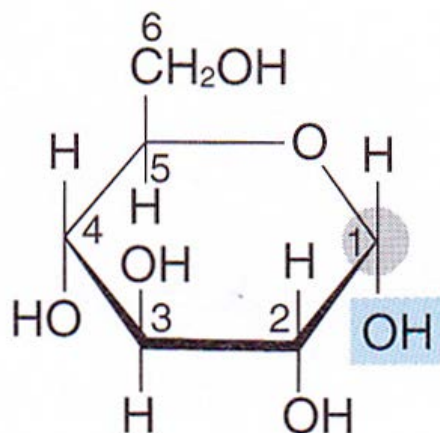
D-グルコース

Fisher の投影式



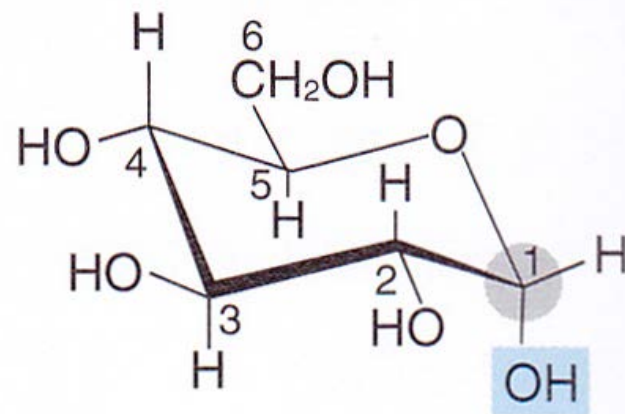
D-α-グルコース

Haworth の式



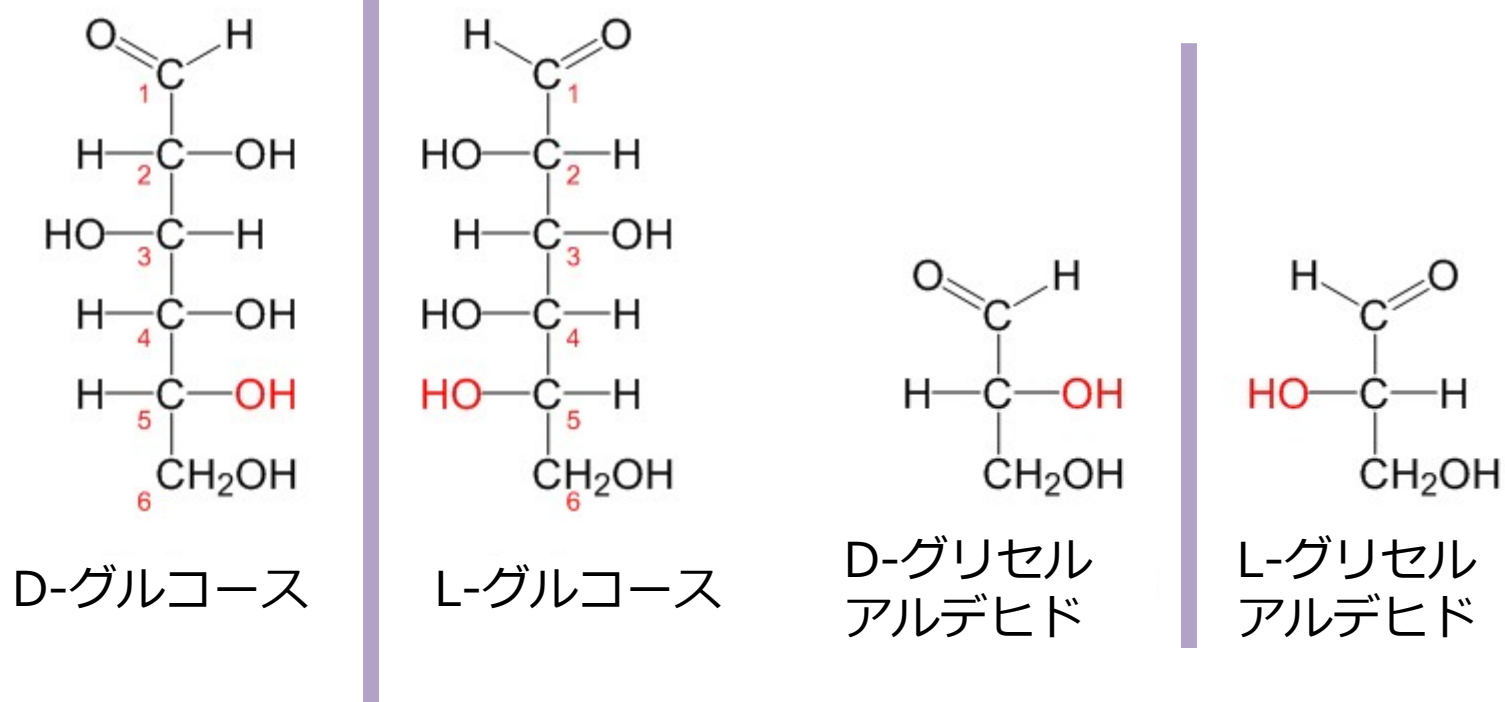
D-α-グルコース

Reeves の式(いす形)



異性体 (D型とL型)

鏡像異性体 エナンチオマー enantiomer
(光学異性体)

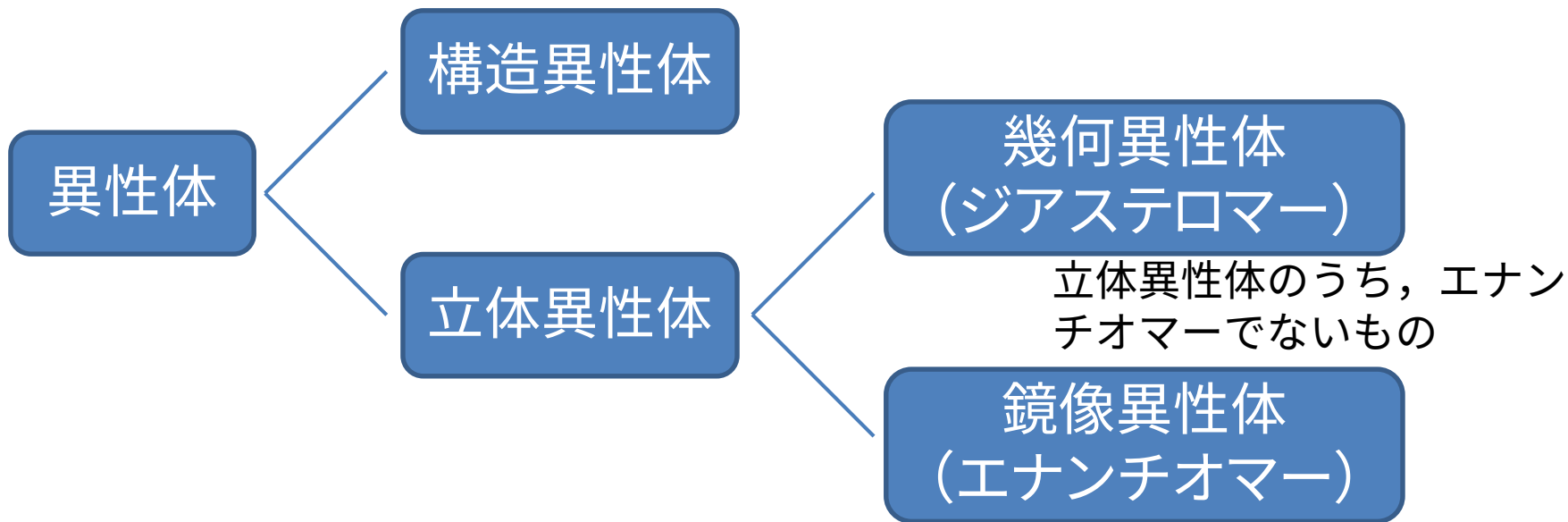


グリセルアルデヒドの立体配置(右図)にもとづいてDとLを決める。

糖の場合,カルボニル基から**もっとも遠い不斉炭素原子**(左図では**C5**)の立体配置にもとづく.5位のOHが 右:D 左:L

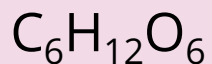
天然に見られる糖のほとんどが**D配置**である。(例外:イズロン酸,フコース)

アミノ酸と糖ではD/L表示法を用いる. 一般的にはRS表示法.



構造異性体は
分子式は同じ

フルクトースはグル
コースの構造異性体
である

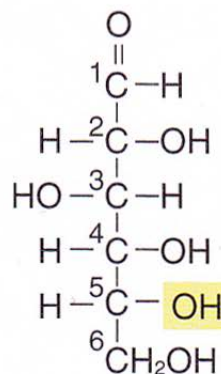
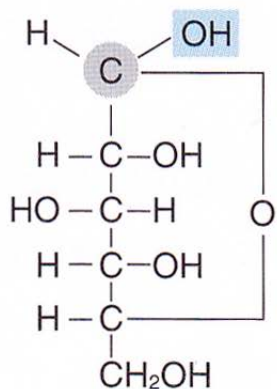


グルコースの立体異性体は16種類存在する
(不斉炭素が4個, $2^4 = 16$)

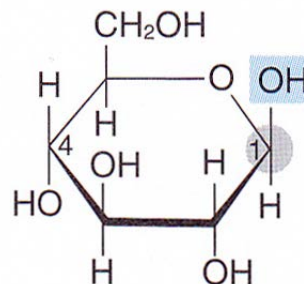
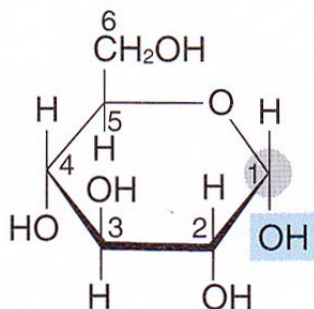
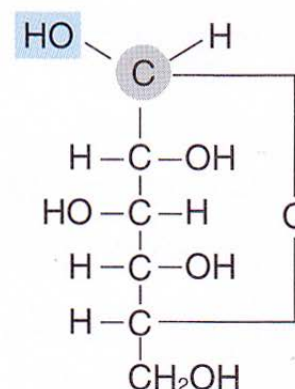
- D-マンノース
- D-ガラクトース
- D-グルコース
-
- L-グルコース
- L-マンノース
- L-ガラクトース
-

ペントースとヘキソースはカルボニル基とヒドロキシ基との縮合によって分子内ヘミアセタールを形成する（環状構造）

α -D-グルコース
(グルコピラノース)

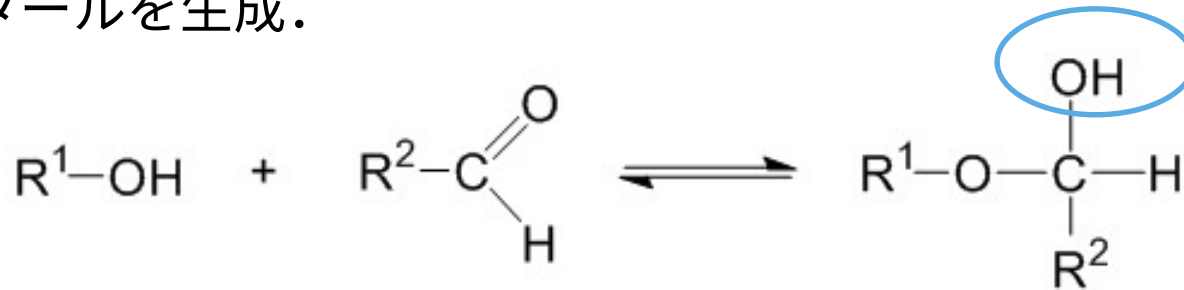


β -D-グルコース
(グルコピラノース)



ヘミアセタール

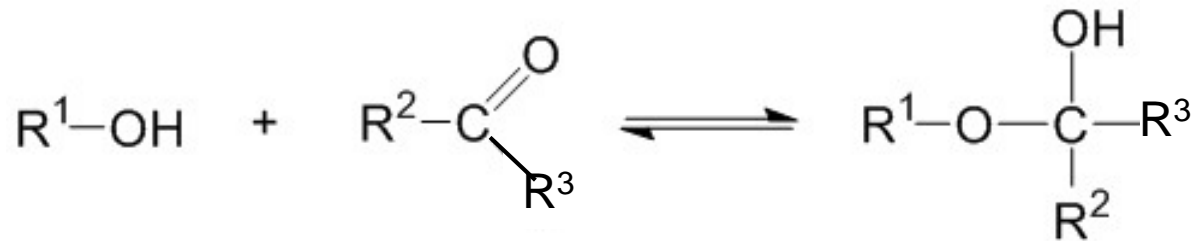
アルデヒドやケトンは可逆的にアルコールと反応し、ヘミアセタールを生成。



アルコール

アルデヒド

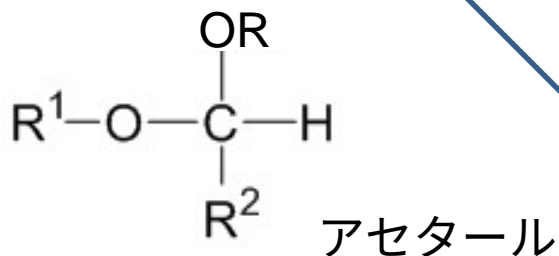
ヘミアセタール



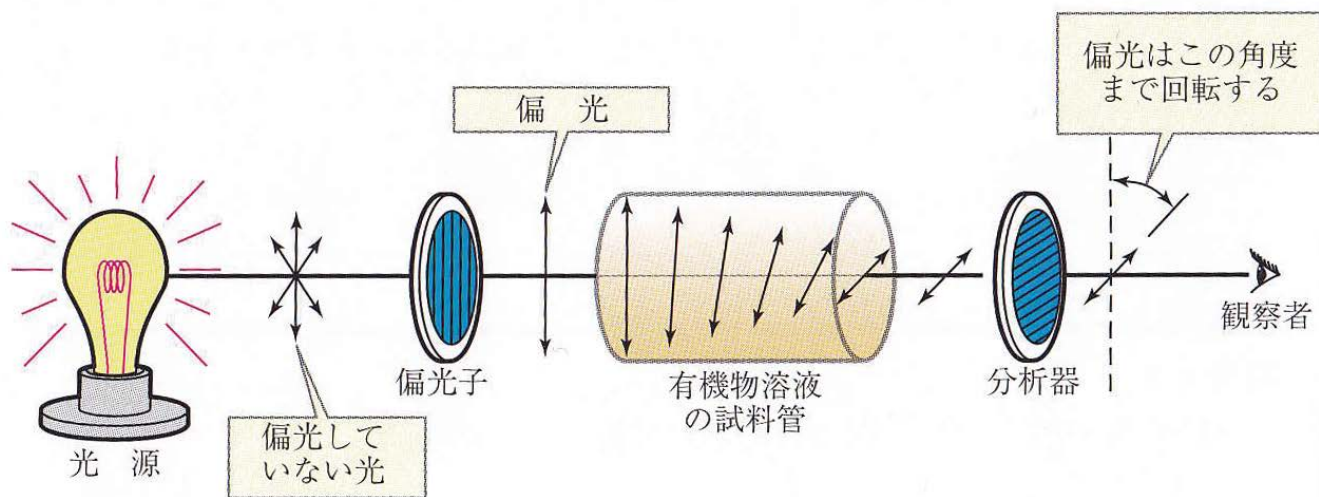
アルコール

ケトン

ヘミアセタール
(ヘミケタール)



旋光計の原理

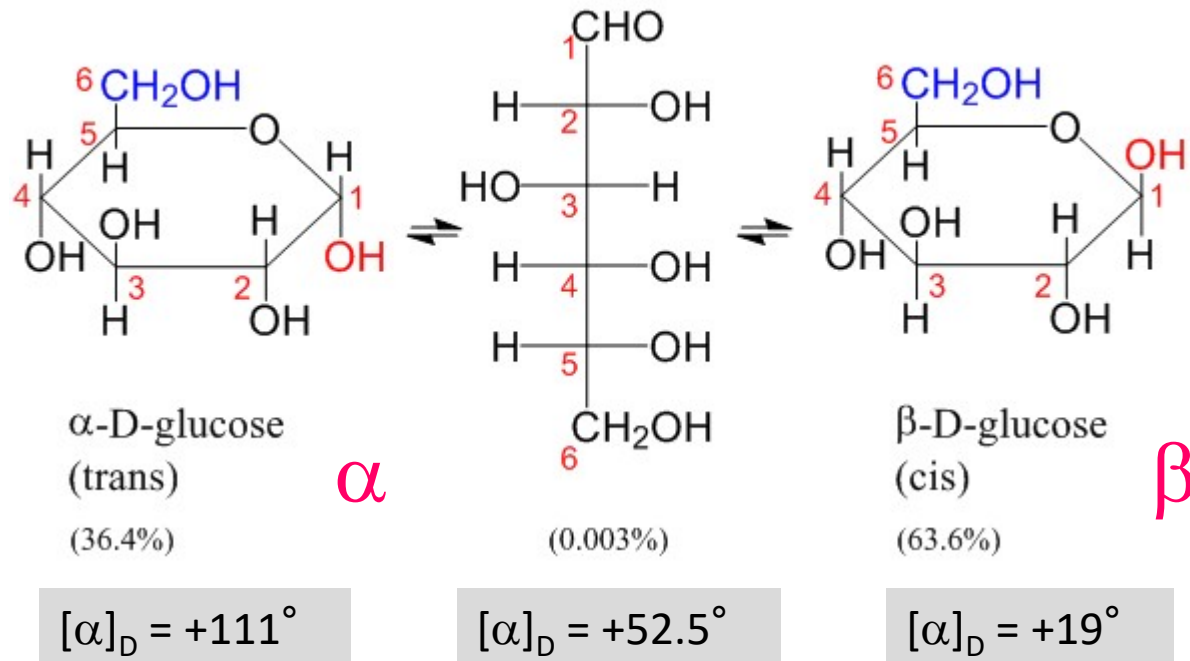


われわれが通常見ている光は,光の進行方向に対して直角な,すべての面で振動する電磁波で構成される.偏光子を通過する時,一面でのみ振動する光が通過し,面偏光が得られる.

光学活性な化合物溶液は偏光面を変える(回転させる).その回転角度を旋光計で測定できる.

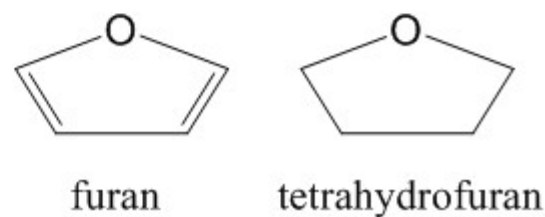
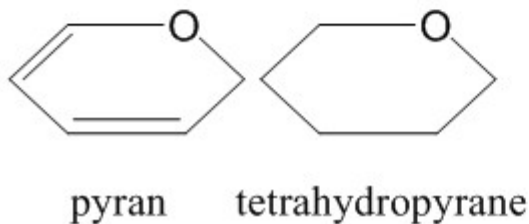
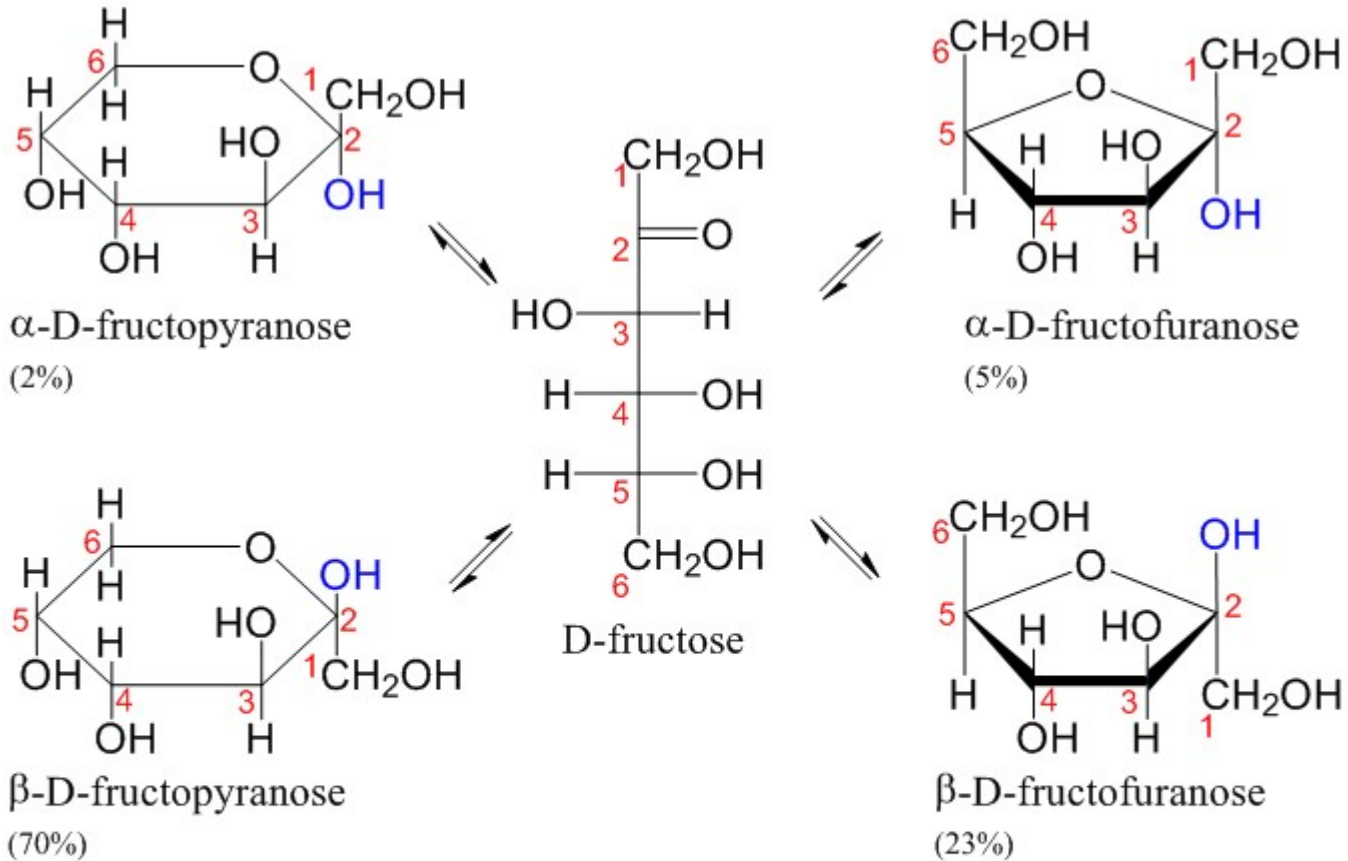
「マクマリー生物有機化学 生化学編」

環状構造になると二つのアノマー型を生じる



- glucoseは水溶液中では大部分が環状構造で存在。
- C₁は環状構造をとることで新たな不斉炭素原子になる。
- 2種類の異性体を α , β で区別する(アノマー)。
- アノマー炭素原子C₁の水酸基と,最も大きい番号の不斉炭素原子C₅の置換基CH₂OHが互いにtransであるものを α , cisにあるものを β と呼ぶ。
- 単糖は水溶液中でアノマー同士が自由に相互変換し, α , β の混合物を生じて平衡化する。比旋光度も時間とともに変化し,一定になる(変旋光mutarotation).¹¹

フルクトースは フラノース,ピラノース環状構造をとる



グリコシド結合

単糖が環を形成するとアルデヒド(ケトン)は**ヘミアセタール**となる

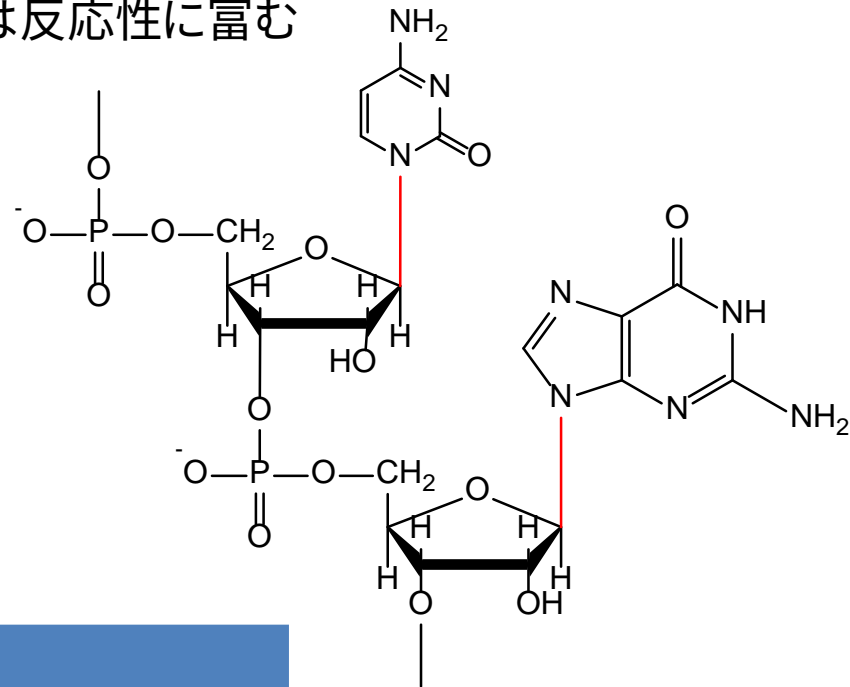
生じた水酸基(ヘミアセタール性水酸基)は反応性に富む

ほかの物質と反応し,脱水縮合する

この水酸基をグリコシド性水酸基と呼ぶ

形成された結合を**グリコシド結合**と呼ぶ

生じた化合物をグリコシド(配糖体)と呼ぶ



N-グリコシド結合

相手		
-OH	O-グリコシド結合	エーテル結合
SH	S-グリコシド結合	チオエーテル結合
-NH ₂	N-グリコシド結合	アミド結合
>NH	N-グリコシド結合	アミド結合

オリゴ糖, 多糖は単糖がグリコシド結合

いくつかの異なった結合様式が可能であり,
形成された物質の機能に重要な結果を与える。

アノマー炭素に結合したOH基は他のアルコール性OH基と反応
(脱水縮合) してグリコシド結合 ($R'-O-R$) を形成する

マルトース

α -D-グルコースのC₁-OH と α -D-グルコースのC₄-OH
結合の表記方法: $\alpha 1 \rightarrow 4$ あるいは $\alpha 1, 4$ $\alpha 1, 4$

($\alpha 4, 1$ あるいは $\alpha 1, \alpha 4$ 正しくない)

スクロース

α -D-グルコースのC₁-OH と β -D-フルクトースのC₂-OH
 $\alpha 1 \rightarrow \beta 2$
 $\alpha 1, \beta 2$

二糖類

還元性	二糖	成分		結合	分解酵素
還元	マルトース (麦芽糖)	グルコース	グルコース	α 1,4	マルターゼ
	イソマルトース	グルコース	グルコース	α 1,6	イソマルターゼ
	ラクトース (乳糖)	ガラクトース	グルコース	β 1,4	ラクターゼ (β -ガラクトシダーゼ)
非還元	スクロース (ショ糖)	グルコース	フルクトース	α 1, β 2	スクラーゼ

還元性

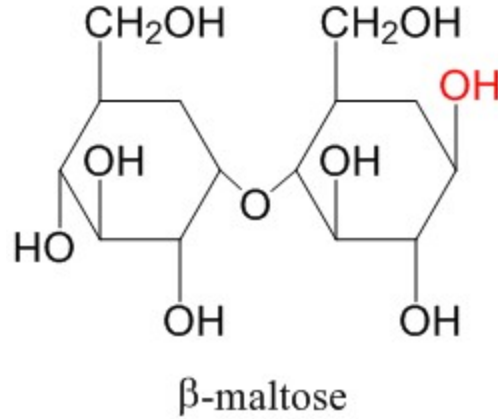
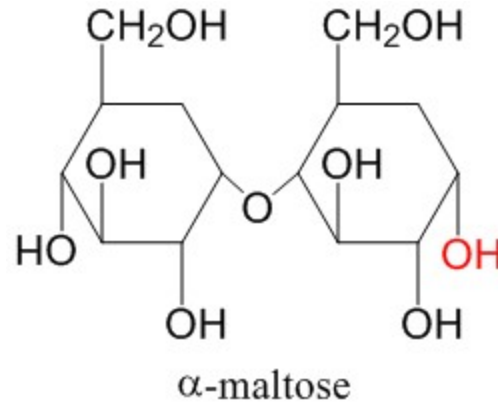
フェーリング反応

還元糖（還元作用がある）

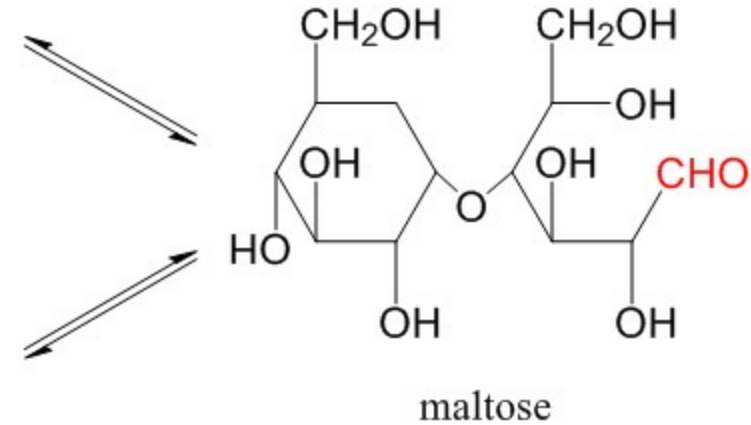
- すべての単糖，
- ある種の二糖
maltose
lactose
- オリゴ糖

非還元糖（還元作用無い）

- スクロース（ $\alpha 1, \beta 2$ ）
- トレハロース（ $\alpha 1, \alpha 1$ ）



マルトースは開環してアルデヒドとなるのでフェーリング液の Cu^{2+} を還元する



フェーリング (Fehling) 液：硫酸銅水溶液（ CuSO_4 ）と等量の酒石酸カリウムナトリウム溶液を混合したもので青紫色の溶液である。還元糖とともに煮沸すると Cu^{2+} が還元されて酸化銅（I）の赤色沈殿を生じる（ Cu_2O ）。還元糖のアルデヒドはカルボン酸に酸化される。

多糖

1 種類の単糖がグリコシド結合で重合：ホモ多糖

2 種類以上の単糖から構成：ヘテロ多糖

ホモ多糖	デンプン	アミロース (25%)	グルコース	α 1,4
		アミロペクチン (75%)	グルコース	α 1,4 α 1,6
	セルロース		グルコース	β 1,4
	グリコーゲン		グルコース	α 1,4 α 1,6
	キチン		N-アセチルグルコサミン	β 1,4
	デキストラン	I 型デキストラン	グルコース	α 1,6
		II 型デキストラン (ムタン)	グルコース	α 1,3
	レバン		フルクトース	β 2,6
	イヌリン		フルクトース	β 2,1

ヘテロ多糖	糖タンパク質	N-グリコシド (血清型)	アスパラギン型糖鎖ともいう。 血清タンパク質の大部分 アスパラギンのアミド窒素にN-アセチルグルコサミンが結合し、N-アセチルグルコサミン、マンノース、ガラクトース、L-フコース、シアル酸鎖が結合		
		O-グリコシド (ムチン型)	唾液や胃粘膜などに含まれる粘液性物質のムチンに結合している糖鎖 セリン、トレオニンの水酸基にN-アセチルガラクトサミンがO-グリコシド結合し、さらに糖鎖が結合 構成糖：N-アセチルグルコサミン、ガラクトース、L-フコース、シアル酸		
	プロテオグリカン	グリコサミノグリカン	ヒアルロン酸	コンドロイチン6硫酸	ウロン酸とアミノ糖 (二糖単位の繰り返し)
		コンドロイチン	コンドロイチン4硫酸		
		ケラタン硫酸	ヘパラン硫酸		
		デルマタン硫酸			
		ヘパリン			

糖タンパク質：タンパク質に糖鎖が共有結合したもの（総称）

プロテオグリカン：1本のタンパク質に1-数10本の糖鎖（グリコサミノグリカン）が共有結合したもの（総称）

セルロース cellulose

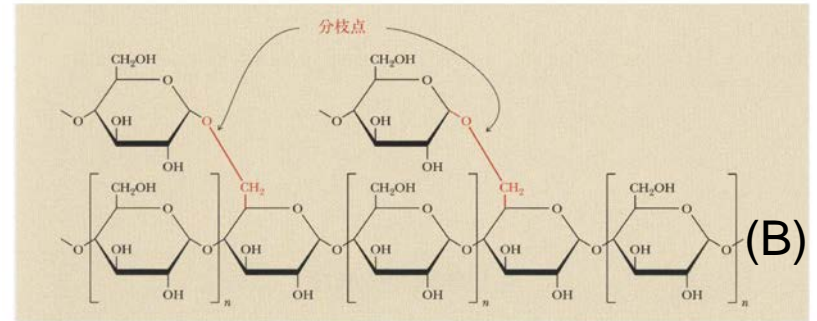
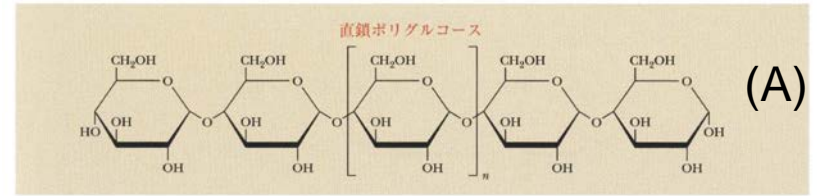
β -D-グルコースの直鎖状多糖 (β -1,4)

1本ずつの多糖の鎖は互いに水素結合

動物はセルラーゼを欠く

シロアリ，草食動物の消化管に棲む細菌

はセルラーゼをもつ



デンプン starch

アミロースとアミロペクチンの混合物

アミロース amylose (A)

直鎖状ポリマー すべてが α (1 \rightarrow 4)結合

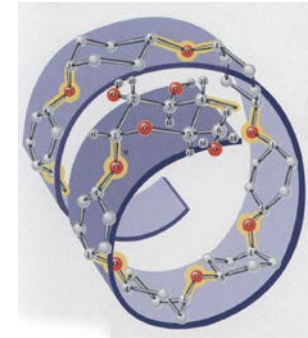
らせん型 (6 残基で 1 回転) \rightarrow ヨウ素分子がらせんの内側にぴったり

ヨウ素-デンプン複合体 (濃青色)

アミロペクチン amylopectin (B)

分岐鎖ポリマー

α (1 \rightarrow 4)結合鎖の途中で α (1 \rightarrow 6)結合で枝分かれ ヨウ素-デンプン複合体 (赤紫色)

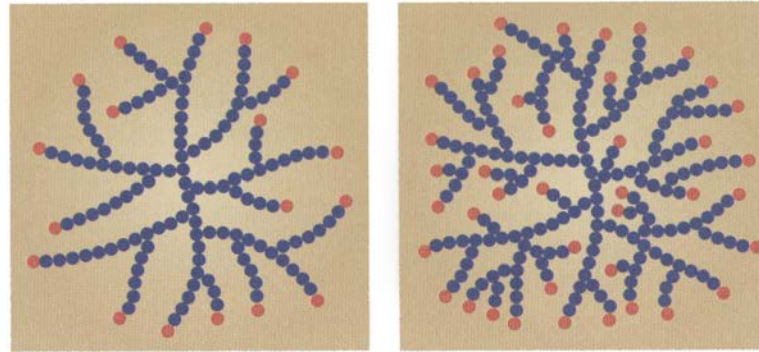


グリコーゲン glycogen

α -D-グルコースの分岐鎖ポリマー

アミロペクチンと似ている

グリコーゲンの方がより多く枝分かれしている



アミロペクチン

分岐点：約25残基ごと

グリコーゲン

分岐点：約10残基ごと

平均鎖長：13グルコース残基

12層の分岐

グリコーゲン分子の中心にタンパク質（グリコゲニン）

動物細胞内に粒状で観察される

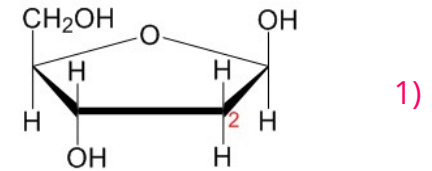
栄養の十分な肝臓や筋肉内で観察されるが、正常状態の脳、心臓細胞では観察されない。

単糖とその誘導体

p13 図

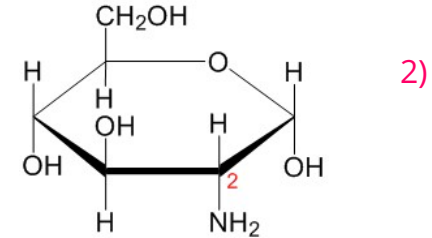
デオキシ糖

2-デオキシリボース¹⁾



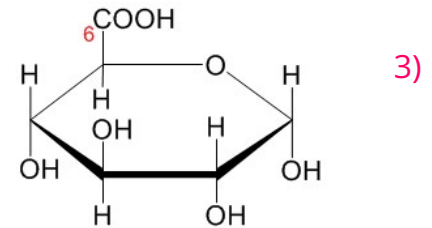
アミノ糖

グルコサミン
N-アセチル-D-グルコサミン²⁾
N-アセチルムラミン酸



uron酸

グルクロン酸³⁾
ガラクトツロン酸



糖アルコール

エリスリトール
キシリトール
ソルビトール

シアル酸

ノイラミン酸(9炭糖)誘導体⁴⁾

配糖体(グリコシド)

アデノシン(ヌクレオシド)
イソマルトース(2糖)

N-グリコシド結合⁵⁾
O-グリコシド結合⁶⁾

