

## 24章：今回の要点

### 24章 炭水化物：自然界に存在する多官能性化合物 p1425-1439

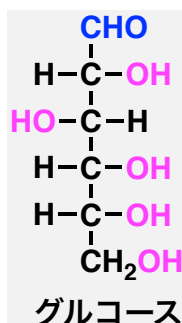
- (1) 炭水化物(糖類)の分類：単糖、二糖、多糖
- (2) 鎖状単糖類の立体中心の決定と D, L 命名法
- (3) 糖類の表記法と表記法の相互変換
  - ・ Fischer (フィッシャー) 投影式
  - ・ Haworth (ハース) 投影式
  - ・ いす形シクロヘキサン立体配座
- (4) 単糖類の基本的性質：
  - ・ 分子内ヘミアセタール化
  - ・ 変旋光

### 24-1：炭水化物の名称と構造 p1426

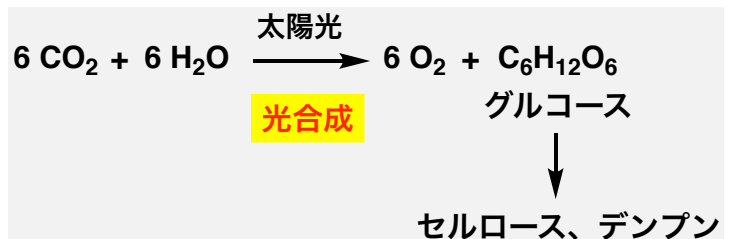
炭水化物(carbohydrate)：  
単糖を構成成分とする有機化合物の総称

- ・ 炭水化物はあらゆる生体中に見出され、食物中の砂糖やデンプン、木材・紙・綿に含まれるセルロース、などが代表例
- ・ 現在では「炭水化物」という言葉は「糖(sugar)」という共通の名でよばれ、広範囲のポリヒドロキシ化されたアルデヒドやケトンの総称として使われている

#### 単糖の例



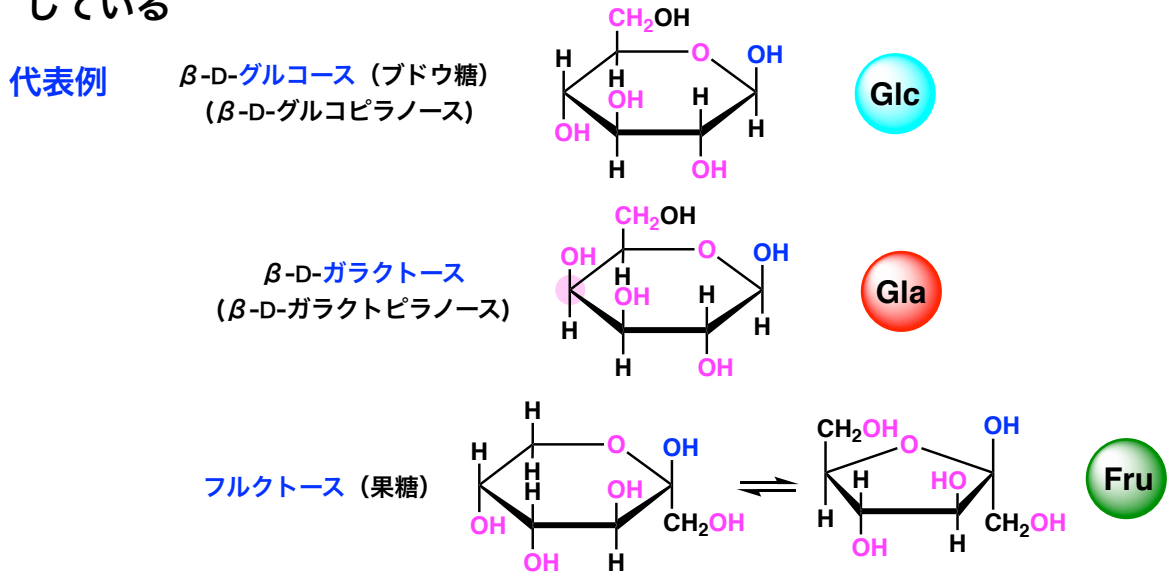
#### 合成プロセス



## 24-1：糖の個数による分類 p1426

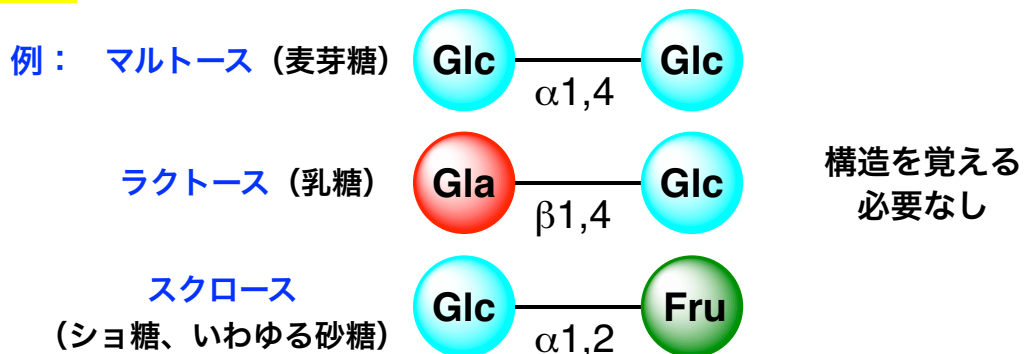
### 1. 単糖

- これ以上加水分解されない**最小単位の糖**
- 単糖が組み合わさって複雑な糖を作り出す(=炭水化物の**基本単位**)
- この複雑さが、生体反応の巧妙な複雑さを担う
- 単糖には **L 体**と **D 体**(**鏡像異性体**に対応)があり、構造をさらに複雑にしている



## 24-1：糖の個数による分類 p1426

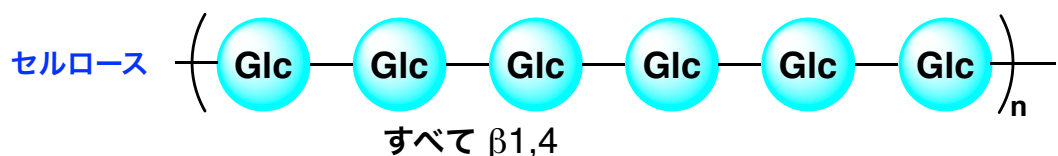
### 2. 二糖：単糖が2つ結合(脱水縮合)した糖



### 3. オリゴ糖：単糖が3～10個結合した糖

### 4. 多糖：単糖が10個以上結合した糖

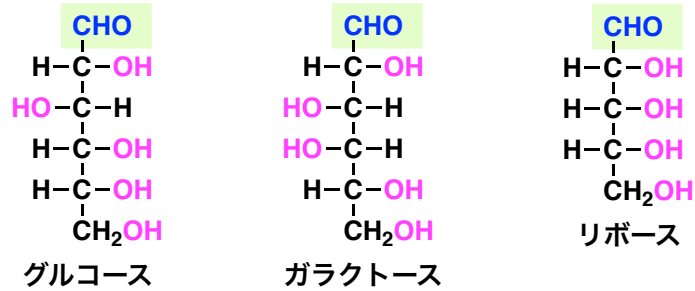
例：セルロース、デンプン



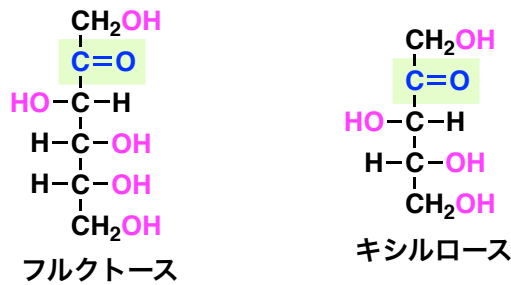
## 24-1 : 単糖の分類 p1426

官能基による分類 注意：“ose” は糖を表す接尾語

- ・ **アルドース(aldose)** : **アルデヒド**基を含む糖



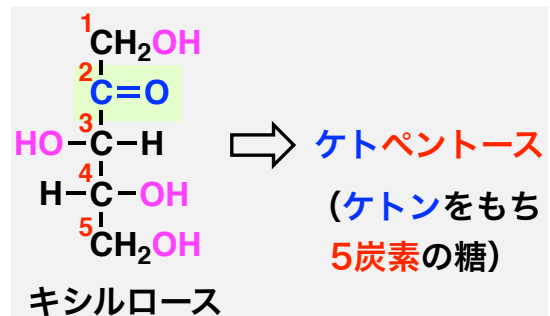
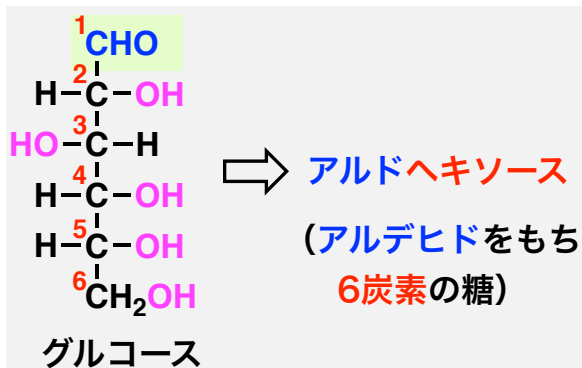
- ・ **ケトース(ketose)** : **ケトン**基を含む糖



## 24-1 : 単糖の分類 p1426

炭素数による分類

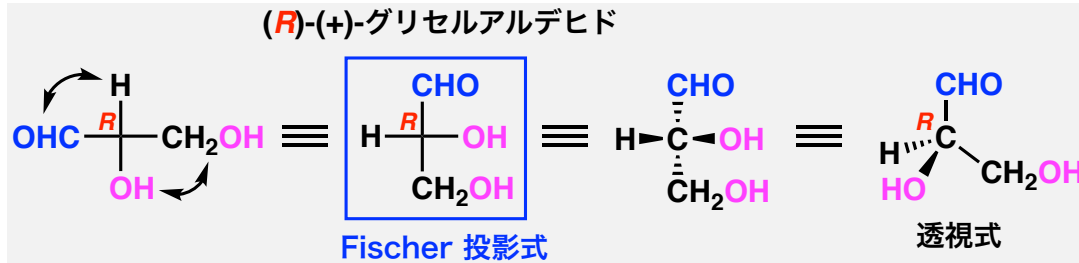
- ・ **トリオース(triose)** : 炭素数が**3**の糖
- ・ **テトロース(tetrose)** : 炭素数が**4**の糖
- ・ **ペントース(pentose)** : 炭素数が**5**の糖
- ・ **ヘキソース(hexose)** : 炭素数が**6**の糖



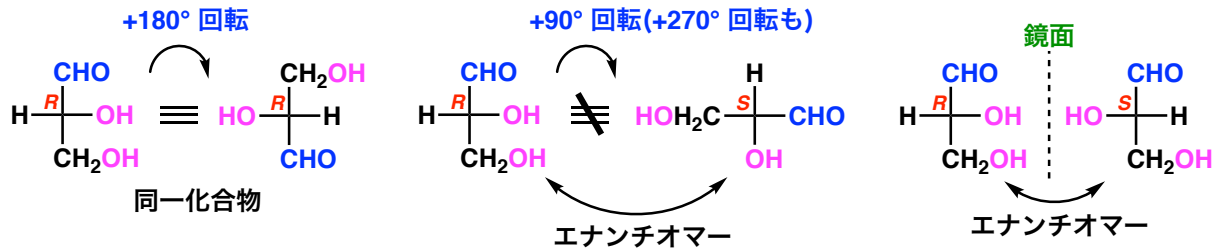
## 重要：24-1 単糖の立体配置 p1428

- 糖類はキラル中心となる炭素をもつ
- 糖の表示法として一般的に用いられる方法は、平らな紙面にキラル中心を書き表すことができる Fischer 投影式(参照：5章-4)である

例：グリセルアルデヒド(最も単純なキラル糖)



復習：Fischer 投影式と R,S 表記法 (5章-4, p238)

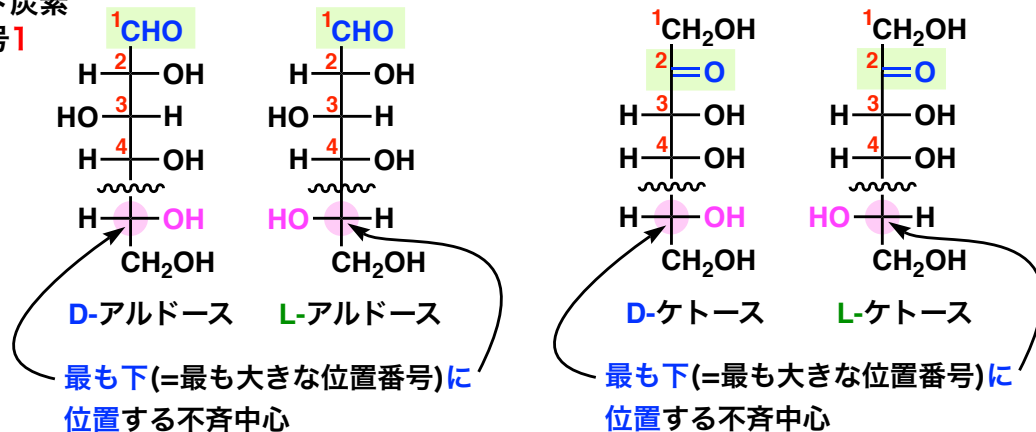


## 24-1：糖の D, L 命名法 p1428

D, L 表記法：糖の立体配置の表記に使われる

- Fischer 投影式では、アルドースの場合アルデヒドが一番上に、ケトースの場合ケトンがなるべく上にくるように書く
- 最も下(=最も大きな位置番号)に位置する不斉中心に結合する OH 基が右側であれば D 糖、OH 基が左側であれば L 糖

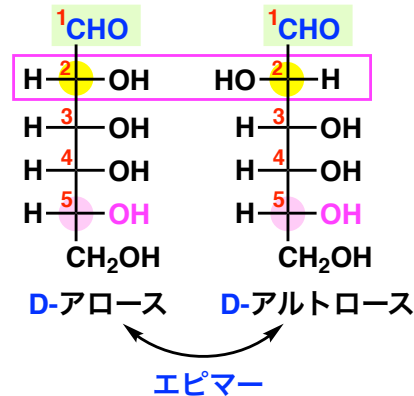
アルデヒド炭素  
が位置番号 1



注意：アミノ酸と糖は D,L 表記、一般的には R,S 表記

## 24-1 : エピマー p1428

D, L 表記法 : 糖の立体配置を表記する場合に使われる



複数の立体中心のうち一つの絶対配置だけが異なる  
2種類のジアステレオマーを、互いにエピマー(epimer)とよぶ

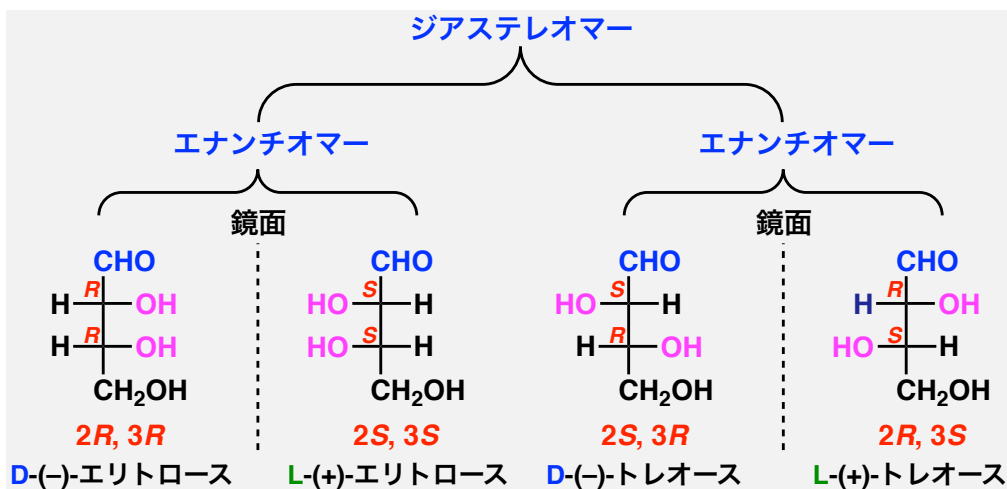
天然に存在する糖は、ほぼ D 糖

## 24-1 : アルドースの立体異性体 p1429

炭素数 4 のアルドテトロース

(2,3,4-トリヒドロキシブタナール)の立体異性体

2つのキラル中心をもつので、 $2^2=4$ 個の立体異性体が存在



注意 : 立体異性体の用語を正しく使うこと

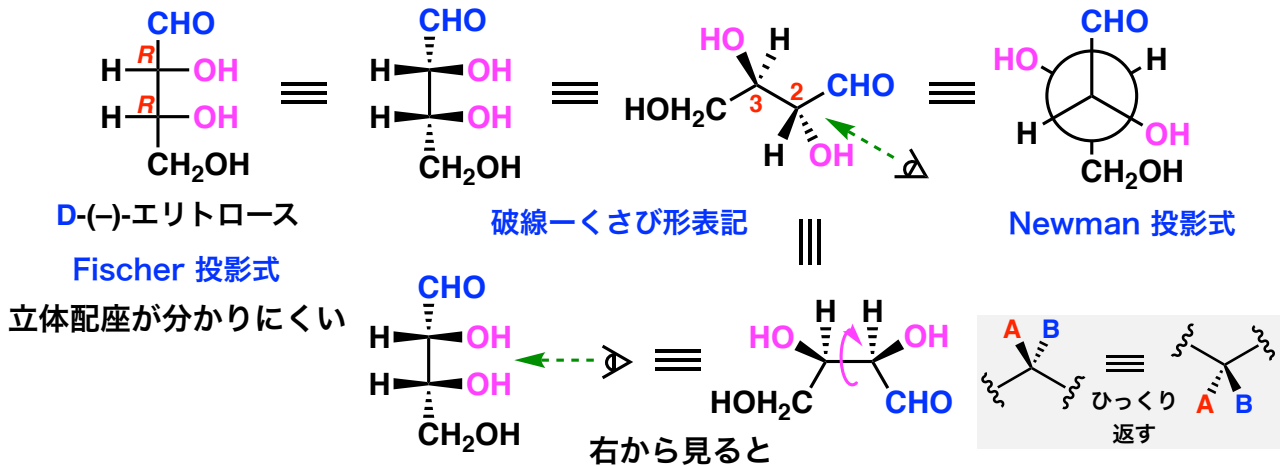
3~4炭素の簡単なアルドースのR,S表記ができること

→練習問題24-2(p1431)推奨

## 重要：24-2 糖の立体配座と環状構造 p1432

糖は多数の官能基と立体中心をもつ複雑な構造のため、  
化学変換時を含め、正しい立体配座を認識し書き表すことが重要

復習：Fischer 投影式と破線-くさび形表記法の相互変換(5章-5, p243)

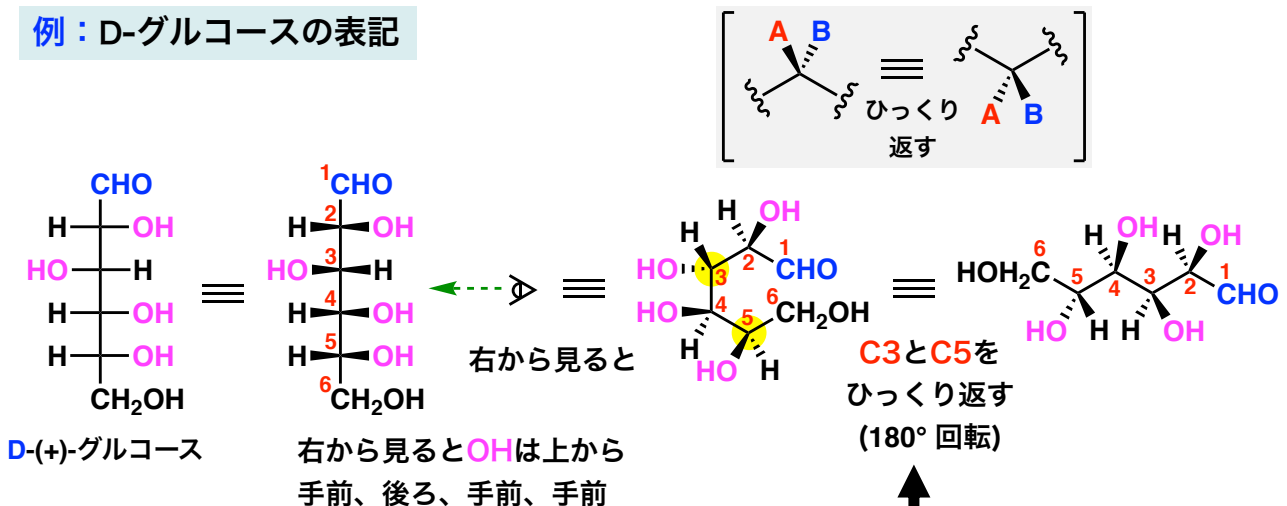


重要：Fischer 投影式は全重なり形の立体配座を表す

→この点に注意して、破線-くさび形表記に変換すること

## 重要：24-2 グルコースの立体配座 p1432

例：D-グルコースの表記



ジグザグの上(または下)の山に既になっている部分を固定、  
そうならない部分の官能基の向きをひっくり返す

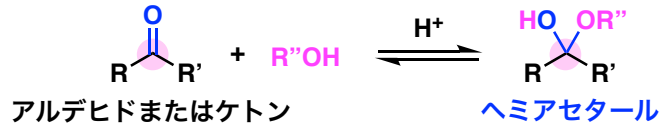
練習問題24-3(p1431)推奨

目標：Fischer 投影式と破線-くさび形表記法の相互変換ができるように

## 24-2：単糖の環状構造：ヘミアセタール p1432

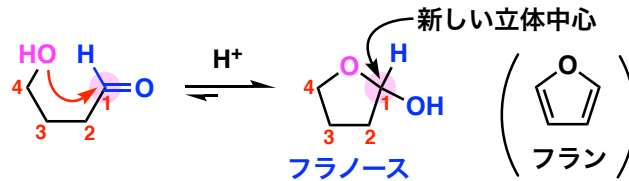
復習：アルコールはケトンやアルデヒドに対して速くて可逆的な求核付加反応を行いヘミアセタールを生成する(p1028)

分子間

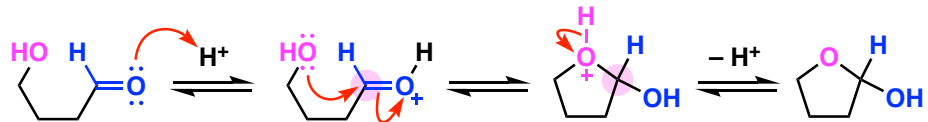


重要：5または6員環の環状ヘミアセタールは特に安定なため、炭素数5～6の単糖は鎖状構造と環状構造(主生成物)の平衡混合物として存在

分子内



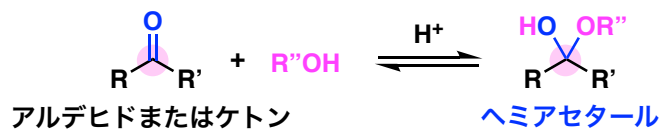
反応機構



## 24-2：単糖の環状構造：ヘミアセタール p1432

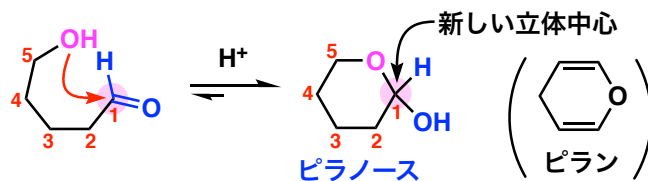
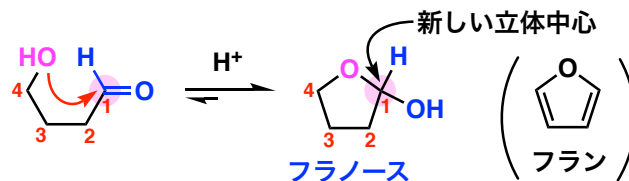
復習：アルコールはケトンやアルデヒドに対して速くて可逆的な求核付加反応を行いヘミアセタールを生成する(p1028)

分子間



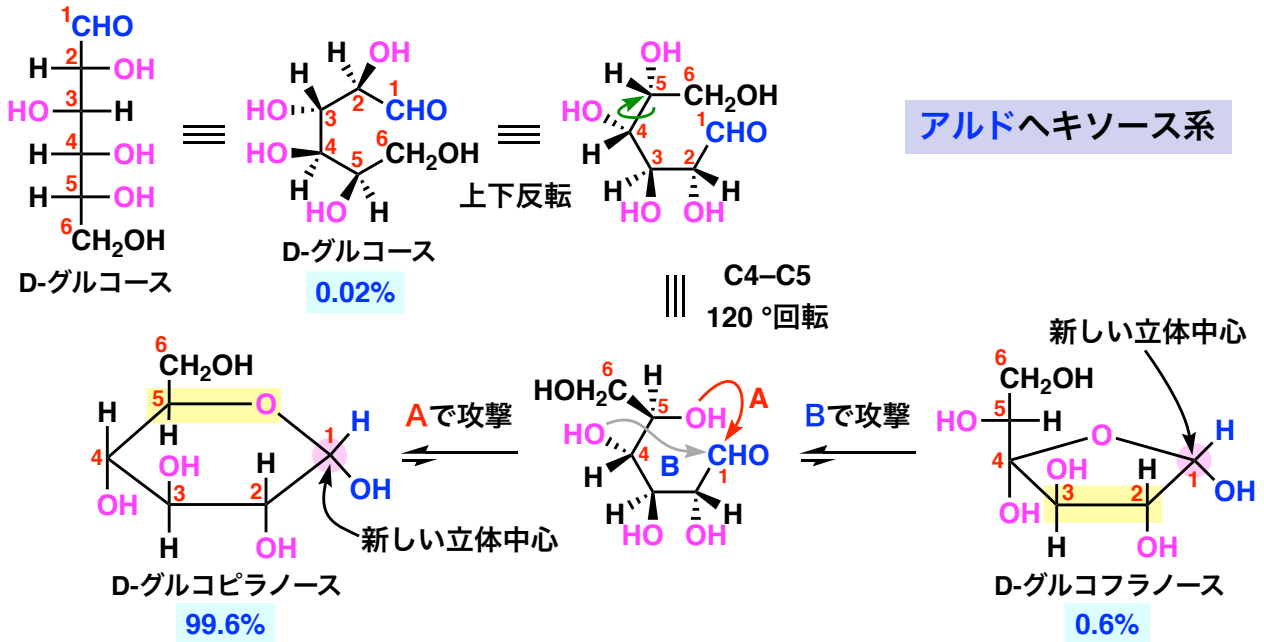
重要：5または6員環の環状ヘミアセタールは特に安定なため、炭素数5～6の単糖は鎖状構造と環状構造(主生成物)の平衡混合物として存在

分子内



分子内反応は分子間反応よりもエントロピー的に有利

## 24-2 : グルコースのヘミアセタール p1433



**ルール :** 平面状に書いた環の上側の原子と結合は、誌面の奥側  
 平面状に書いた環の下側の原子と結合は、誌面の手前側とみなす

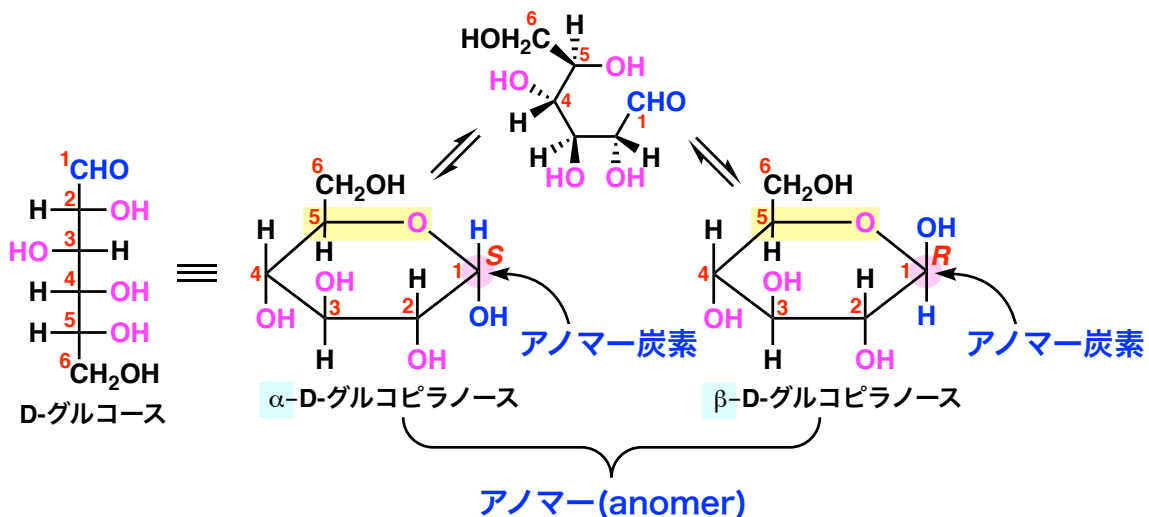
D-グルコースは**3つの異なる形状**で存在する : 直鎖状の D-グルコース、  
 環状の **D-グルコピラノース**(主生成物)と D-グルコフラノース

## 24-2 : アノマーとアノマー炭素 p1434

**重要 :** 鎖状の単糖が環状ヘミアセタールを形成すると、カルボニル炭素であった位置に新たなキラル中心が生じる。この不斉炭素を**アノマー炭素**とよび、生成する2つのジアステレオマーは**アノマー**とよばれる

**例 :** D-グルコース(グルコピラノース構造)

**アルドヘキソース系**

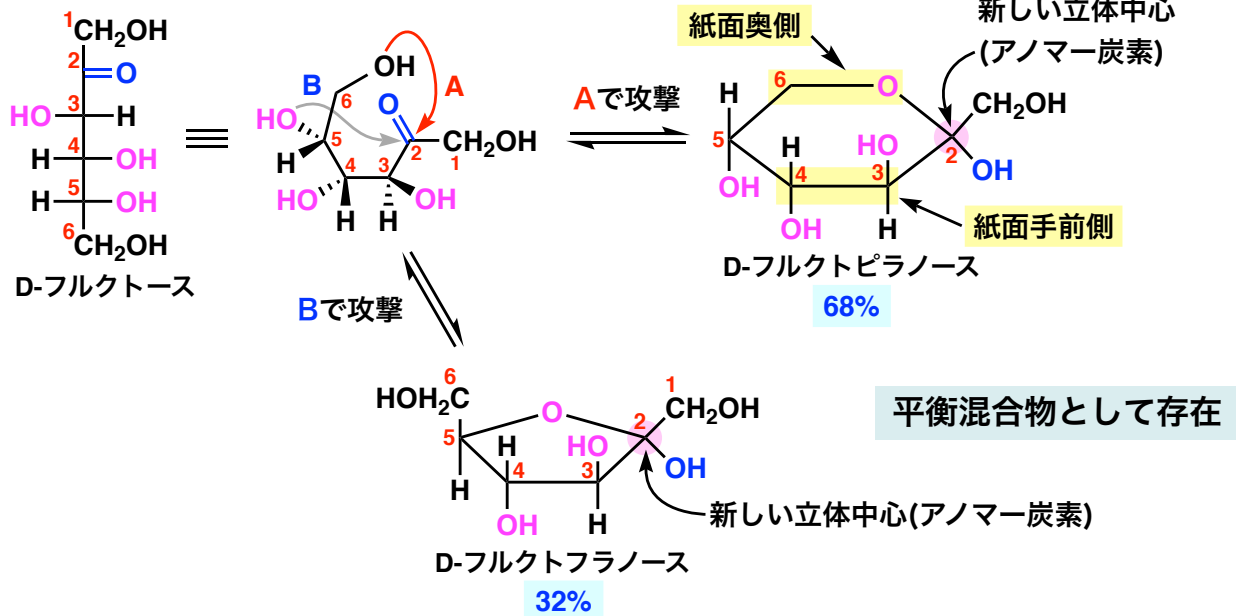


D 系列の糖で、ヘミアセタール炭素の立体配置が **S** ならその糖は **α形**、  
**R** ならその糖は **β形**とよばれる



## 24-2 : フルクトースのヘミアセタール p1434

### ケトヘキソース類



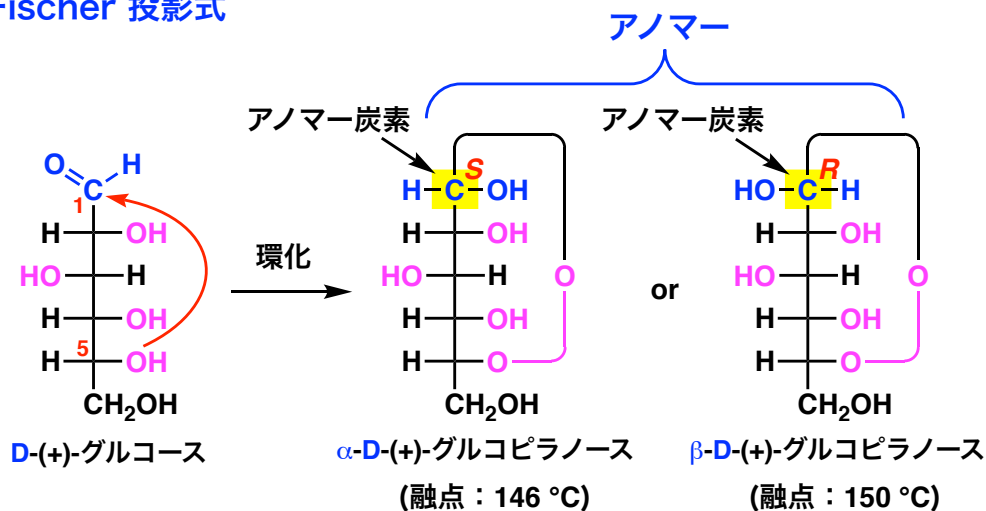
- ヘキソースおよびペントースは5員環または6員環の環状ヘミアセタール構造をとることができる
- 通常は6員環(ピラノース環)が優先的に存在する平衡状態にある

## 重要 : 24-2 単糖の表記法と立体配座 p1435

環状構造の糖の表記法には、Fischer 投影式、Haworth (ハース) 投影式、およびいす形シクロヘキサン立体配座の3つが用いられる

例 : D-グルコース由来のグルコピラノースの表記

### 1) Fischer 投影式



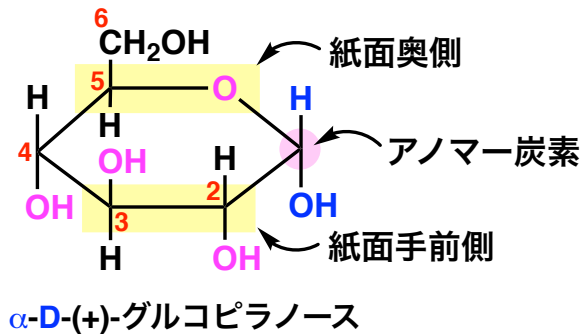
Fischer 投影式 :  $\alpha$  体のアノマー OH は右を向き、 $\beta$  体のアノマー OH は左を向く

注意 : Fischer 投影式では三次元的な立体構造が認識できない

## 重要：24-2 単糖の表記法と立体配座 p1435

例：D-グルコース由来のグルコピラノースの表記

2) Haworth 投影式 (三次元的な立体構造が認識できる)

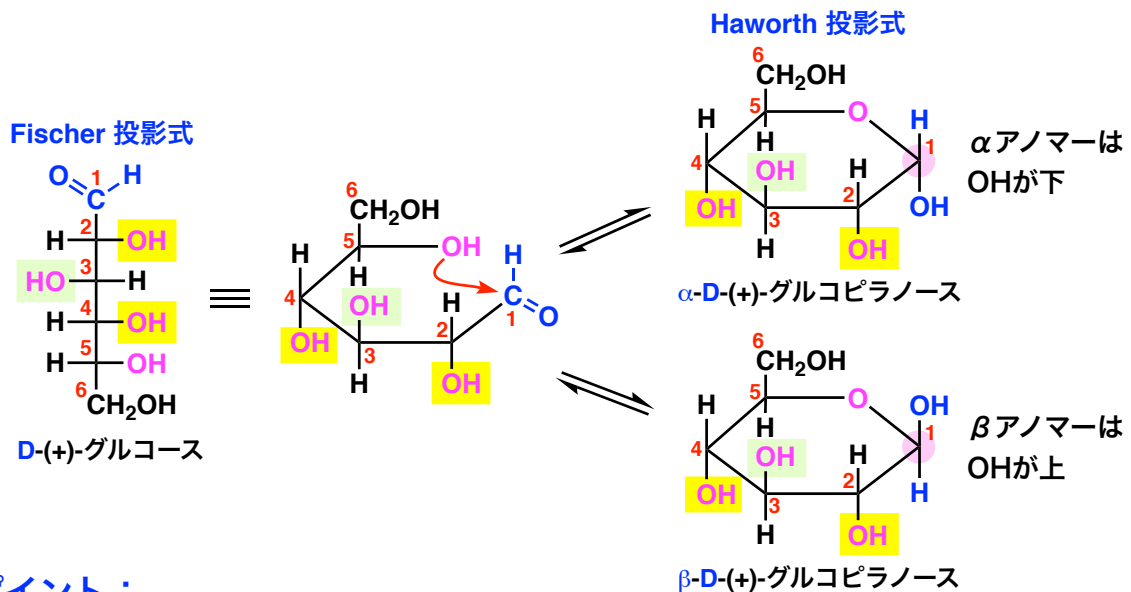


ルール：

- 5員環や6員環構造を平面の環構造として表示、OH基を環の上下に描く
  - エーテル炭素を右上に、アノマー炭素を右角に置く
  - 下の環内結合(C2-C3)は紙面手前側、酸素を含む環内結合(C5-O)は紙面奥側と解釈
  - C5位の  $\text{CH}_2\text{OH}$ 基を上向きに置く
- $\alpha$ アノマーは OH基が下向き、 $\beta$ アノマーは OH基が上向きになる

## 重要：24-2 単糖の表記法と立体配座 p1435

重要：Fischer 投影式から Haworth 投影式への変換法



ポイント：

- 1) Fischer 投影式で右側の OH 基は、Haworth 投影式では下を向く  
一方、Fischer 投影式で左側の OH 基は、Haworth 投影式では上を向く
- 2) Haworth 投影式では、D 系列の糖では末端  $\text{CH}_2\text{OH}$  基が上を向く  
一方、L 系列の糖では末端  $\text{CH}_2\text{OH}$  基が下を向く

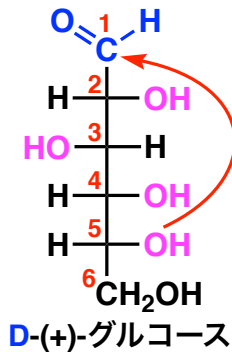
## 重要：24-2 単糖の表記法と立体配座 p1435

例：D-グルコース由来のグルコピラノースの表記

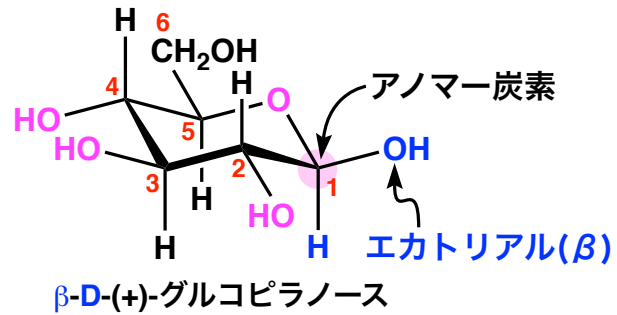
### 3) イス形シクロヘキサン立体配座

(正確な三次元的立体配座が認識できる, 参照：4章-3)

Fischer 投影式



イス形シクロヘキサン立体配座



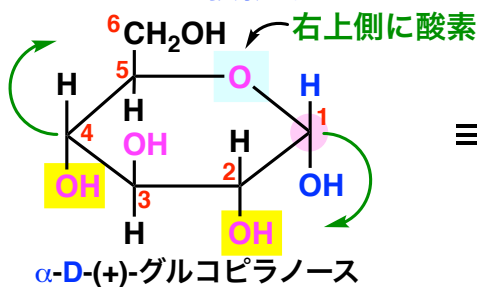
ルール：

- ・ エーテル酸素を右上、アノマー炭素を右角に書く (Haworth 投影式と同じ)
- ・ 通常かさ高い CH<sub>2</sub>OH 基はエクソリアル位を占める

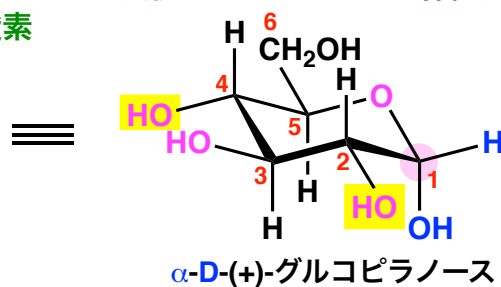
## 重要：24-2 単糖の表記法と立体配座 p1435

重要：Haworth 投影式からイス形シクロヘキサン立体配座への変換法

Haworth 投影式



イス形シクロヘキサン立体配座

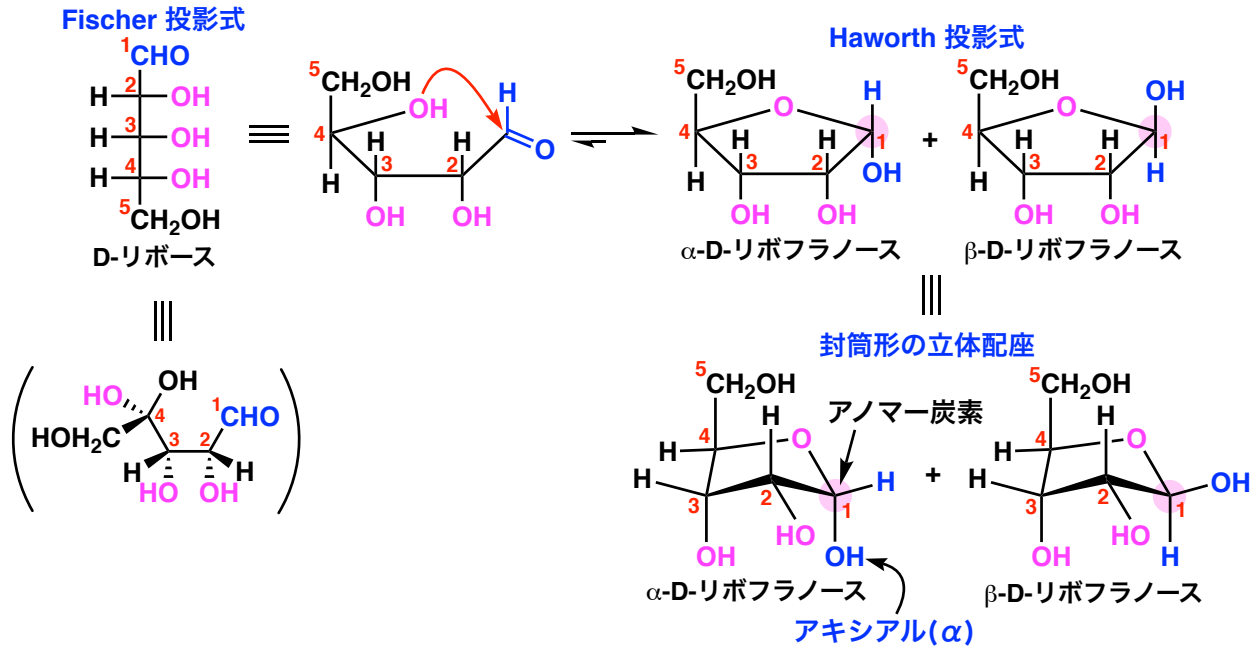


ポイント：Haworth 投影式での置換基の向き(上下)は、  
イス形シクロヘキサン立体配座でも変わらない

- 手順：1) 環内の酸素原子を右上にくるように Haworth 投影式を書く  
2) 一番左側の酸素原子(C4)を環の面より上にあげる  
3) アノマー炭素(C1)を環の面より下にする

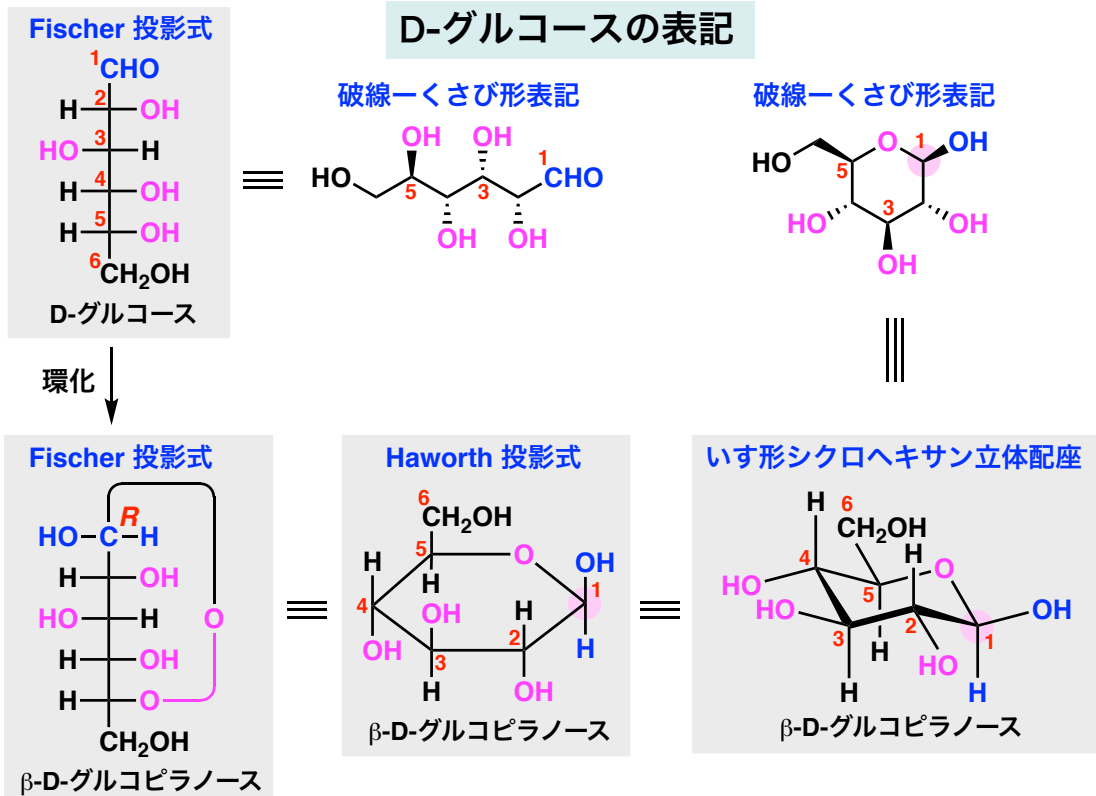
# 24-2 : フラノースの立体配座 p1437

例 : D-リボースの表記



5員環ヘミアセタールのフラノース環は封筒形の立体配座をとる

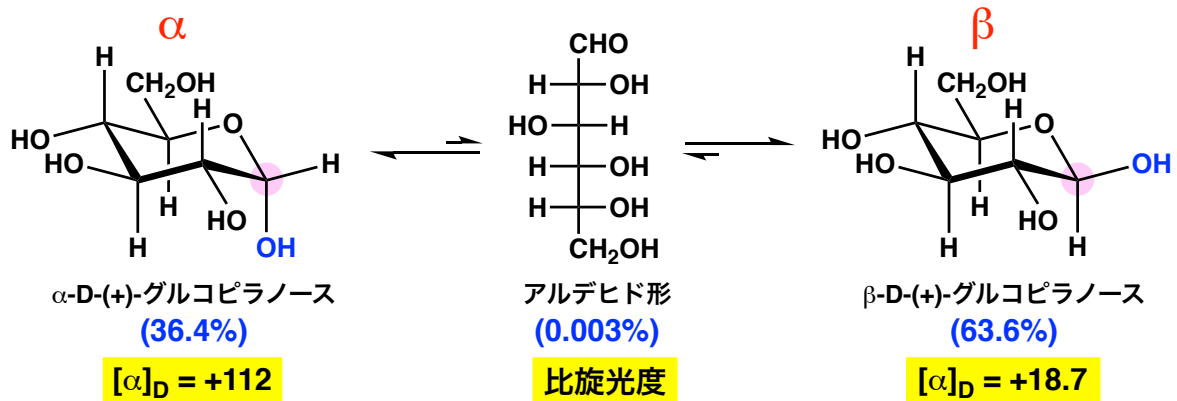
## 参考 : 糖の表記法のまとめ



各表記法とそれぞれの相互変換は、**手で書いて習得**することを推奨する

## 24-3 単糖のアノマー：グルコースの変旋光 p1438

**重要：** D-グルコースの鎖状構造とピラノース構造の相互変換



- グルコースは水溶液中では大部分が環状構造で存在する
- 単糖は水溶液中でアノマー同士が自由に相互変換し、 $\alpha$ アノマーと $\beta$ アノマーの混合物を生じて平衡化する
- 比旋光度も時間と共に変化し一定になる(=変旋光)  
例：平衡状態の D-グルコース水溶液では [ $\alpha$ ]<sub>D</sub> = +52.7