

## 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 p1425-1435

- (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、表記法の相互変換
  - ・ Fischer (フィッシャー) 投影式
  - ・ 破線一くさび形構造

#### 目標：

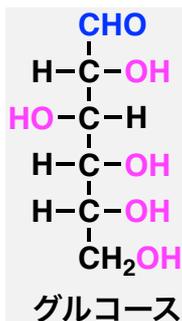
- ・ 糖の各立体中心の *R, S* 表記ができる
- ・ Fischer 投影式と破線一くさび形表記法の相互変換ができる

### 24-1：炭水化物の名称と構造 p1426

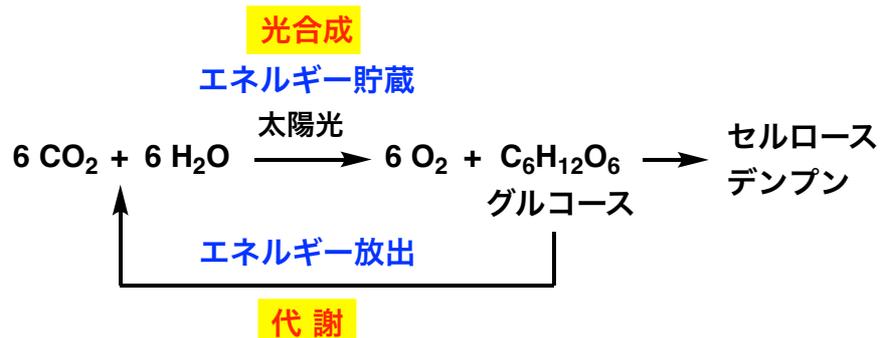
炭水化物(carbohydrate)：  
単糖を構成成分とする有機化合物の総称

- ・ 代表例：砂糖、デンプン、セルロース
- ・ 「炭水化物」という用語は「糖(sugar)」という共通名で用いられる。また、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る。

単糖の例：



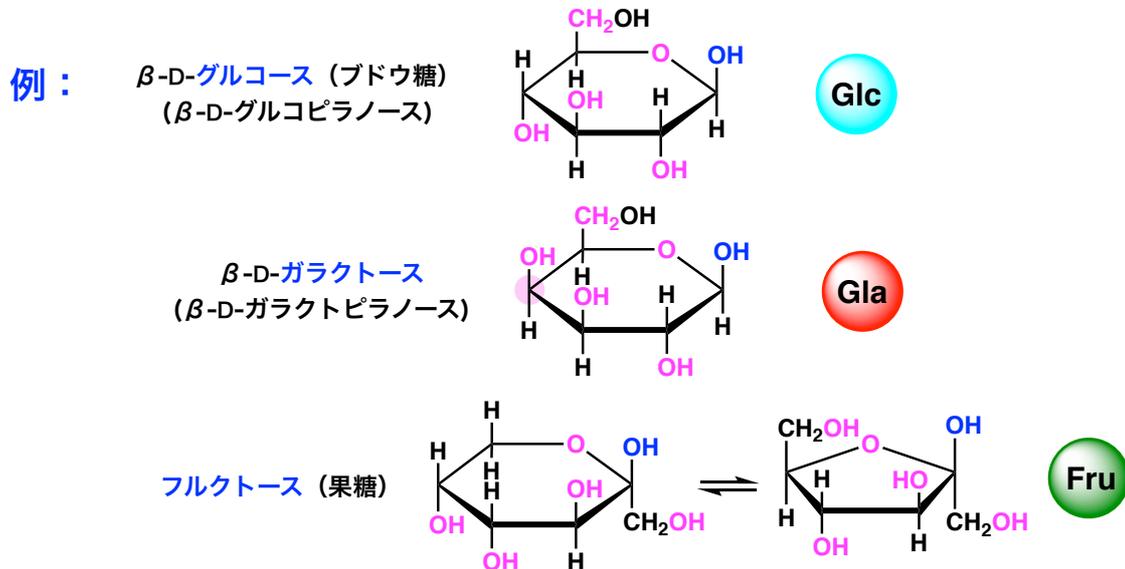
炭水化物の役割=化学エネルギーの貯蔵庫



## 24-1：糖の個数による分類 p1426

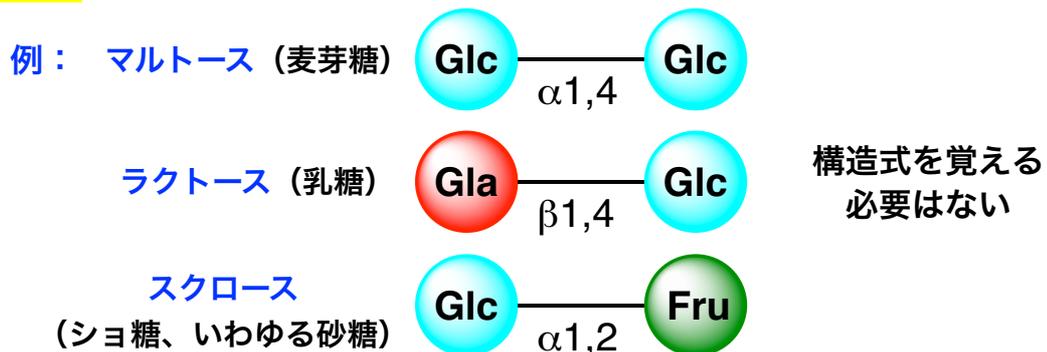
### 1) 単糖 = 炭水化物の基本単位

- 3~7個の炭素原子をもち、これ以上加水分解されない**最小単位の糖**
- 単糖が組み合わさり複雑な糖を作り出す
- 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、構造を複雑化する



## 24-1：糖の個数による分類 p1426

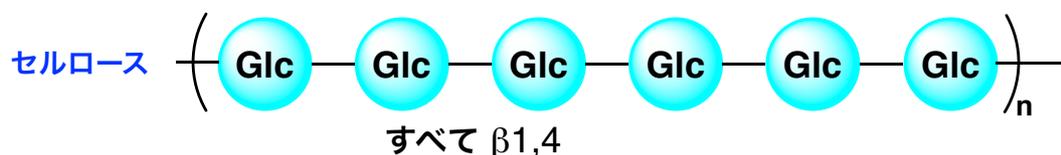
### 2) 二糖：単糖が2つ結合(=脱水縮合)した糖



### 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

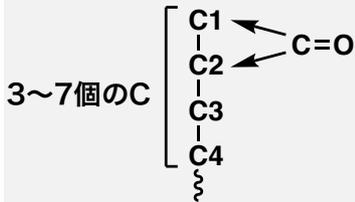
例：セルロース、デンプン



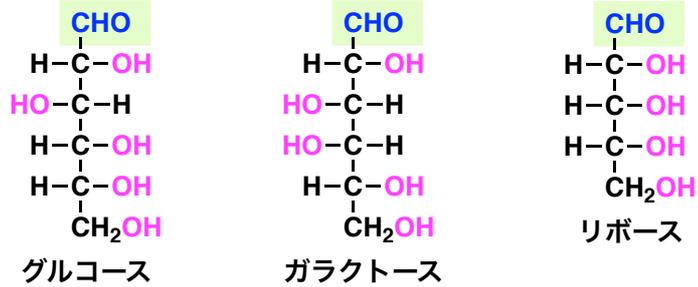
## 24-1 : 単糖の分類 p1426

**官能基による分類** 注意：“ose” は糖を表す接尾語

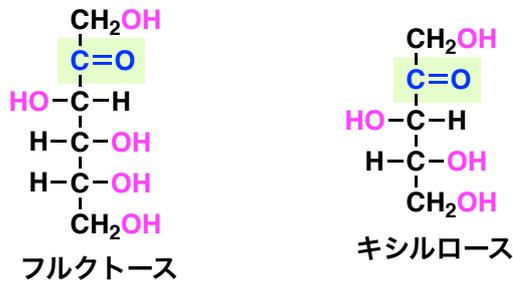
- ・ **アルドース(aldose)** : **アルデヒド基**を含む糖



- ・ C1がアルデヒド  
→ **アルドース**
- ・ C2がケトン  
→ **ケトース**



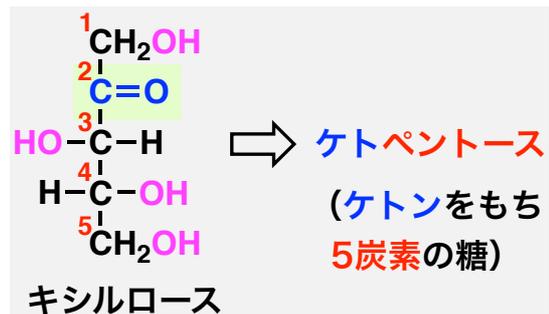
- ・ **ケトース(ketose)** : **ケトン基**を含む糖



## 24-1 : 単糖の分類 p1426

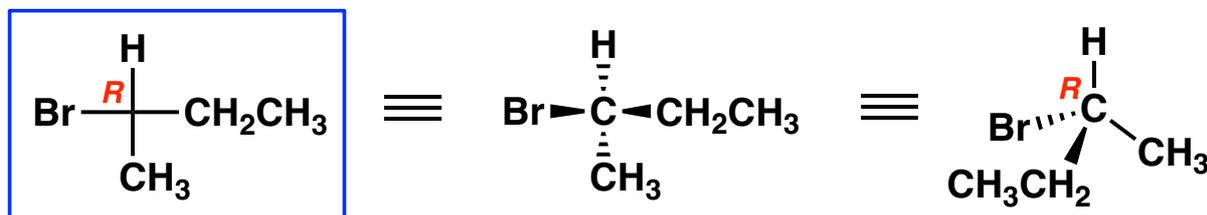
**炭素数による分類**

- ・ **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



## 復習：Fischer 投影式 5章-4

例：(R)-2-ブロモブタン



フィッシャー  
Fischer 投影式

破線—くさび形表記法

水平線：紙面より手前へ  
垂直線：紙面より奥へ

注意：十字の交点に炭素原子

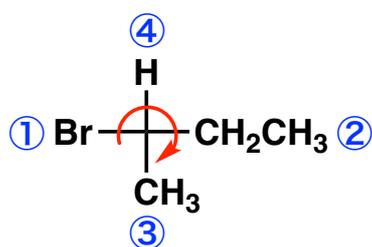
## 復習：Fischer 投影式 5章-4

1) R,S 表記法(重要)

Fischer 投影式の立体中心 (R, S) 決定方法：

- 1) 立体中心に結合した4つの置換基に優先順位を割りあてる。
- 2) 優先順位の最も低い基が垂直方向に位置しているとき、残りの置換基の優先順位が時計回りに下がる場合は R、反時計回りに下がる場合は S の立体配置となる。
- 3) 優先順位の最も低い基が水平方向に位置しているとき、立体配置は 2) と逆になる。

優先順位(CIP順位則)：① > ② > ③ > ④ とする



(R)-2-ブロモブタン

・優先順位4番目の水素は垂直方向に位置

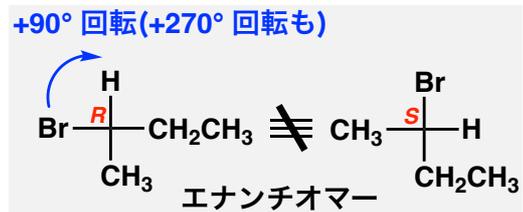
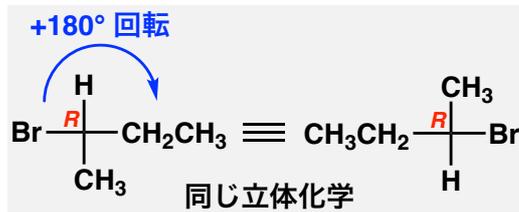
・①→②→③の順は時計回り

立体配置は R

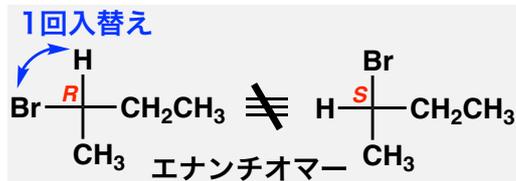
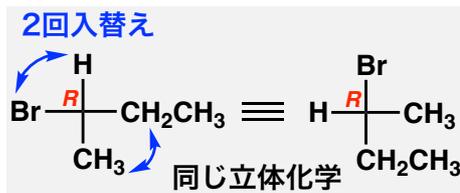
## 復習：Fisher 投影式 5章-4

### 2) Fischer 投影式の動かし方(要注意)

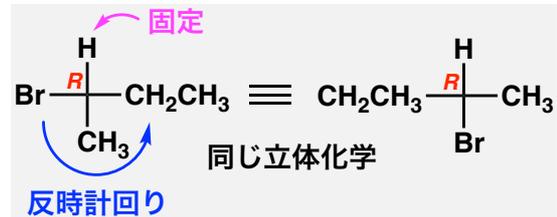
#### 1. 180°回転のみ同じ立体化学



#### 2. 偶数回の入替は同じ立体化学

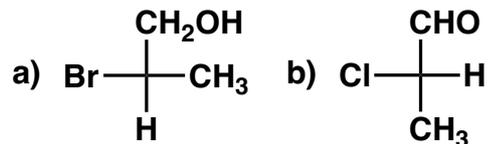


#### 3. 補足：1つの基を固定しておき、他の3つの基を時計回り、または反時計回りの方向に回転しても同じ立体化学



### 練習問題

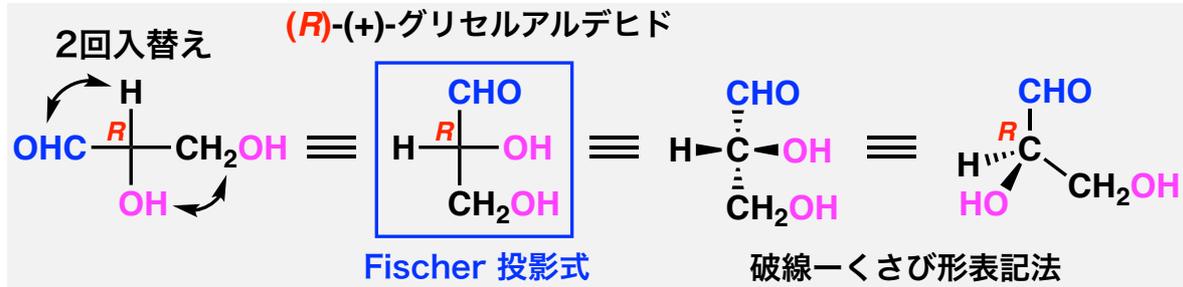
次の立体中心がRかSかを示せ



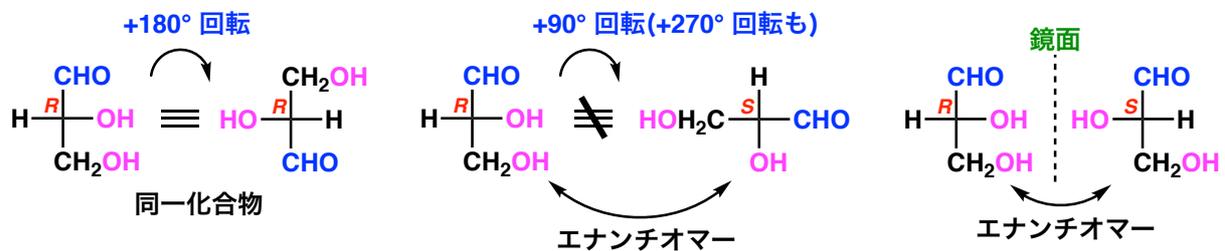
## 24-1：単糖の立体配置 p1428

多数のキラル中心をもつ糖の表示法として一般的な方法は、Fischer 投影式

例：グリセルアルデヒド(最も単純なキラル糖)



グリセルアルデヒドの Fischer 投影式と立体化学

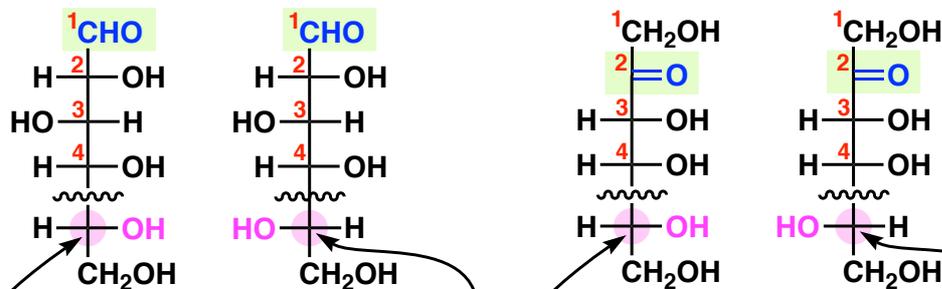


## 24-1：糖の表記法と D, L 命名法 p1428

D, L 表記法：糖の立体配置の表記に使われる(重要)

- 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

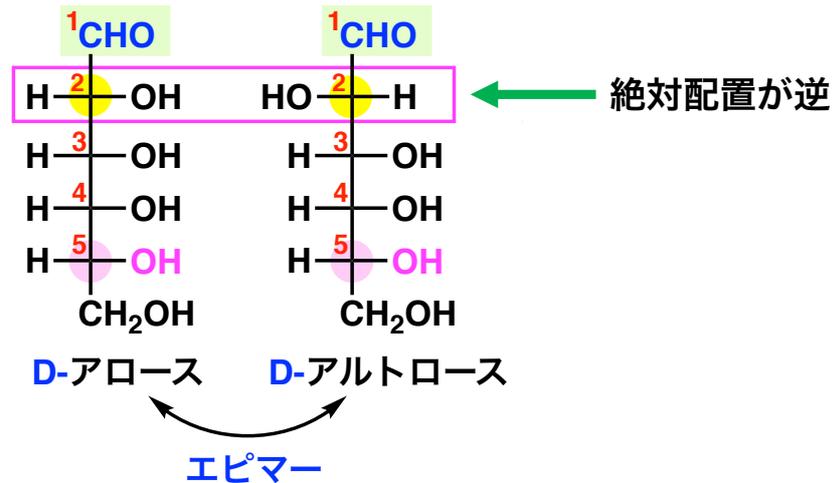


最も下(=最も大きな位置番号)に位置する不斉中心

最も下(=最も大きな位置番号)に位置する不斉中心

アミノ酸と糖は D, L 表記が主流

## 24-1 : エピマー p1428



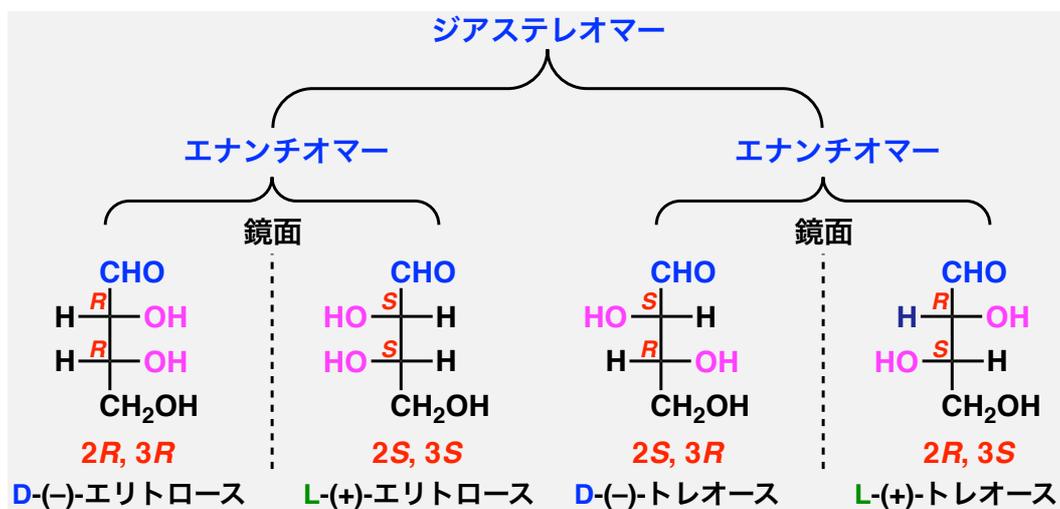
複数の立体中心のうち1つだけ絶対配置が異なる  
2種類のジアステレオマーを、互いに**エピマー**(epimer)とよぶ

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

例：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)

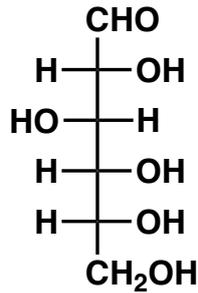
2つのキラル中心をもつので、 $2^2 = 4$  個の立体異性体が存在



**注意**：立体異性体の用語を正しく使うこと  
目標：糖の **R, S 表記** ができるように

# 練習問題

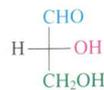
D-グルコースのそれぞれの立体中心がRかSかを述べよ。



D-(+)-グルコース

## 参考：24-1 D 系列のアルドース糖 p1430

炭素数3



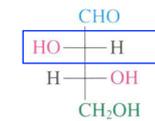
D-(+)-グリセルアルデヒド  
[D-(+)-glyceraldehyde]

名称を覚える必要なし

炭素数4



D-(-)-エリトロース  
[D-(-)-erythrose]



D-(-)-トレオース  
[D-(-)-threose]

挿入

炭素数5



D-(-)-リボース  
[D-(-)-ribose]

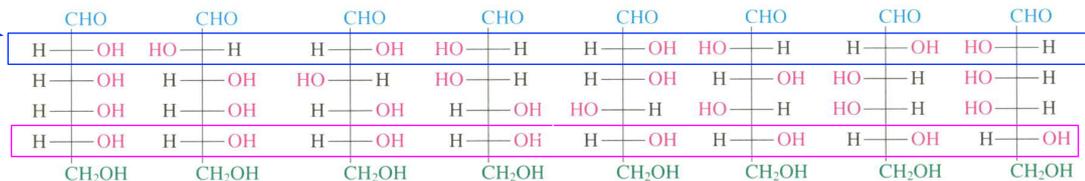
D-(-)-アラビノース  
[D-(-)-arabinose]

D-(+)-キシロース  
[D-(+)-xylose]

D-(-)-リキソース  
[D-(-)-lyxose]

挿入

炭素数6



D-(+)-アロース [D-(+)-allose]    D-(+)-アルトロース [D-(+)-altrose]    D-(+)-グルコース [D-(+)-glucose]    D-(+)-マンノース [D-(+)-mannose]    D-(-)-グルコース [D-(-)-gulose]    D-(-)-イドース [D-(-)-idose]    D-(+)-ガラクトース [D-(+)-galactose]    D-(+)-タロース [D-(+)-talose]

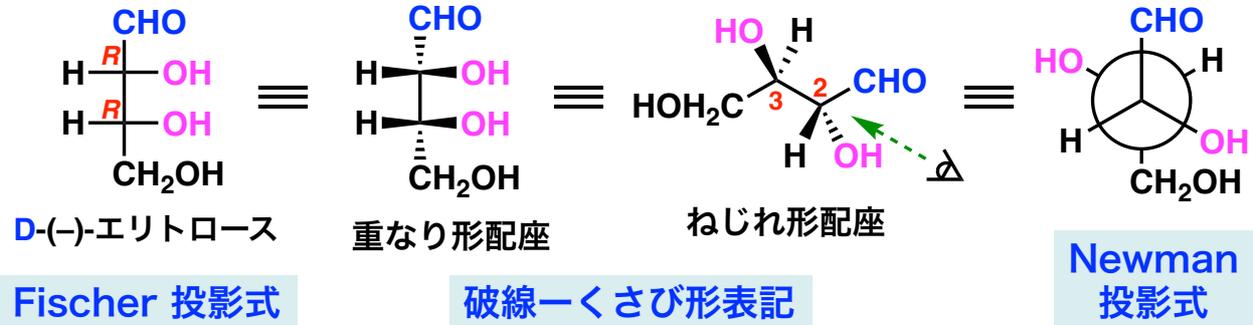
D糖

例) **アルドヘキソース**：4つの不斉中心をもつので  $2^4=16$  の異性体が存在するが、D 系列としては半分の8

## 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分子であるため、正しい立体配座を認識し、書き表すことが重要

例：D-エリトロースの表記法



欠点：立体配座が  
分かりにくい

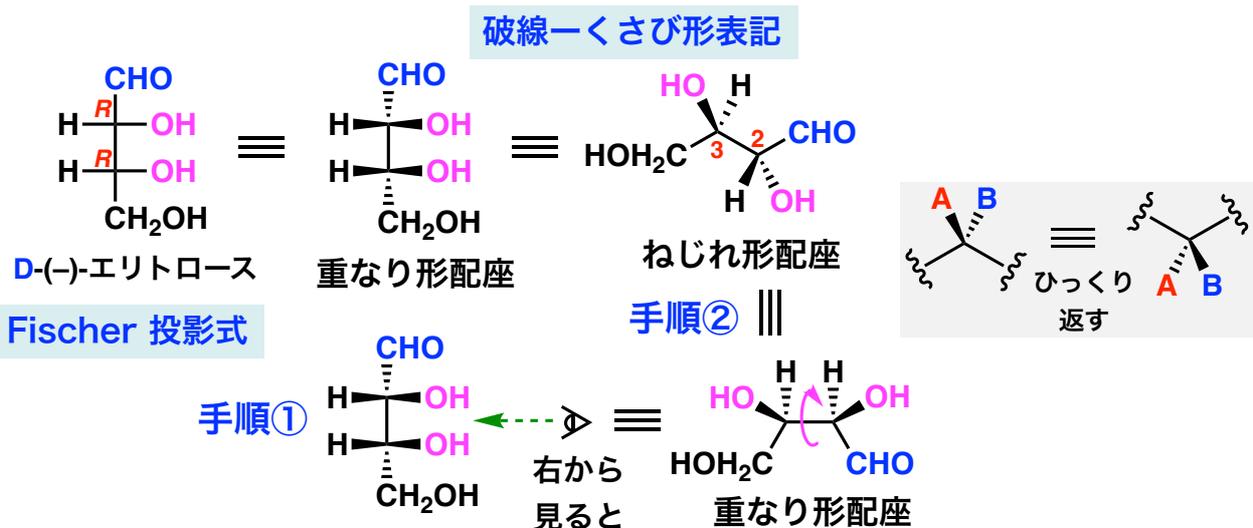
利点：立体配座が分かりやすい



Fischer 投影式と破線一くさび形表記法を  
相互に書き表せるようにする

## 重要：24-2 糖の表記法の変換 p1432

### 1) Fischer 投影式を破線一くさび形表記法へ変換する方法

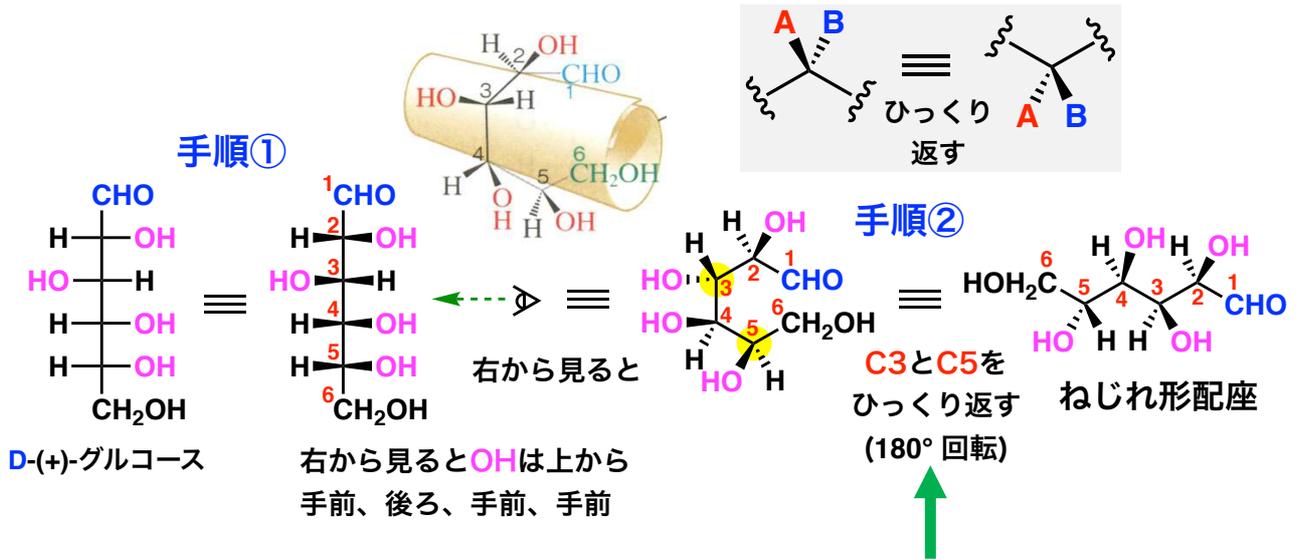


注意：Fischer 投影式は全重なり形の立体配座を表す

手順①：Fischer 投影式を重なり形配座の破線一くさび形表記にする。

手順②：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操作を行い、  
重なり形配座をねじれ形配座に変換する。

## 重要：24-2 D-グルコースの立体配座 p1432



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

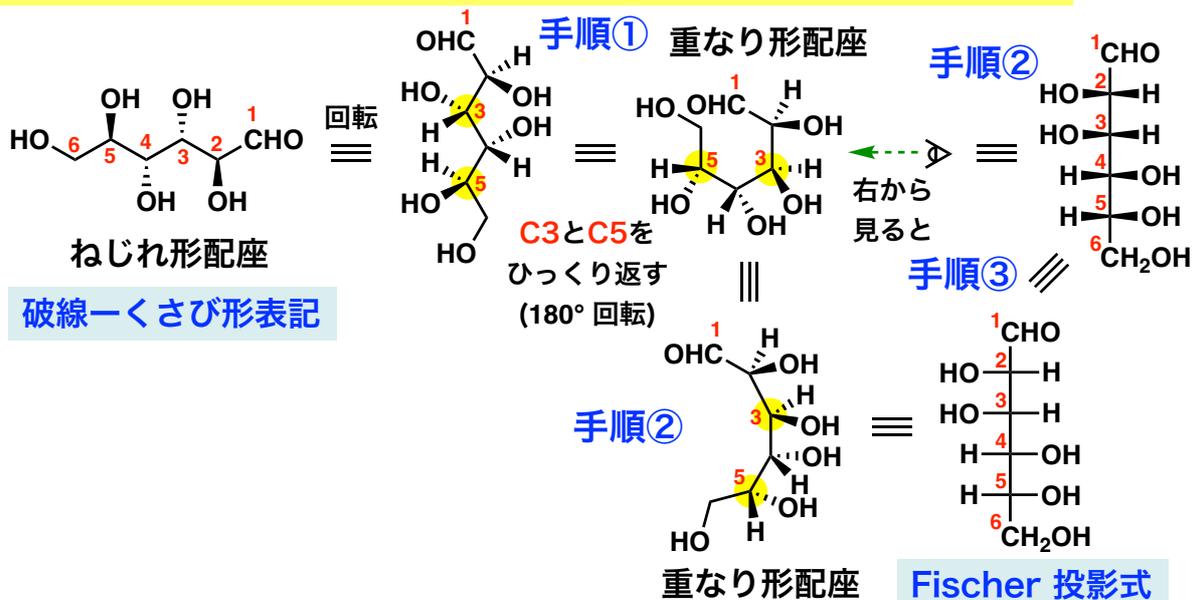
最終目標：

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

練習問題24-3(p1431)を解くこと

## 重要：24-2 糖の表記法の変換

### 2) 破線—くさび形表記をFischer 投影式へ変換する方法



手順①：全ねじれ配座の破線—くさび形表記を全重なり形配座に変換する。この際、C3とC5位の2つの炭素をひっくり返す。

手順②：直線状の全重なり形配座に書き直す。

手順③：くさび形の結合を十字に置き換え、Fischer 投影式に変換する

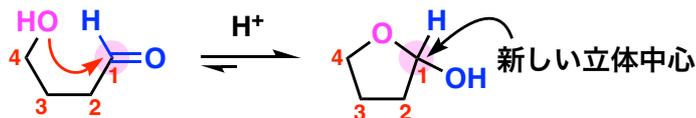
## 24-2：単糖の環状構造：ヘミアセタール p1432

復習：アルコールはケトンやアルデヒドに求核付加して、  
ヘミアセタールを生成する(p1028)

分子間

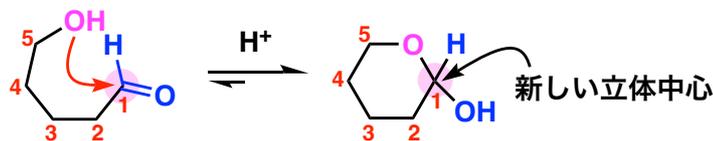


重要：5または6員環の環状ヘミアセタールは特に安定なため、炭素数5~6の単糖は鎖状構造と環状構造(主生成物)の平衡混合物として存在



フラノース=O原子を1つ含む5員環

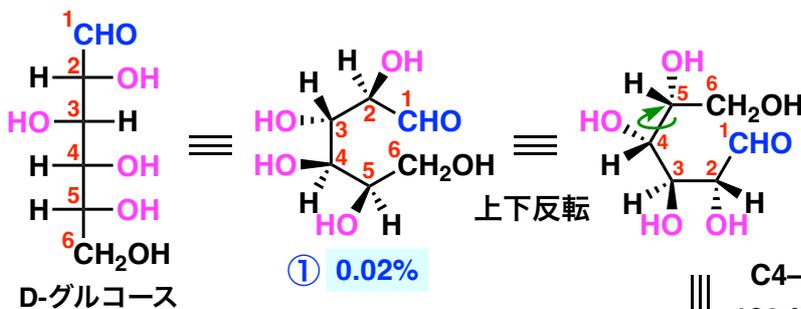
分子内



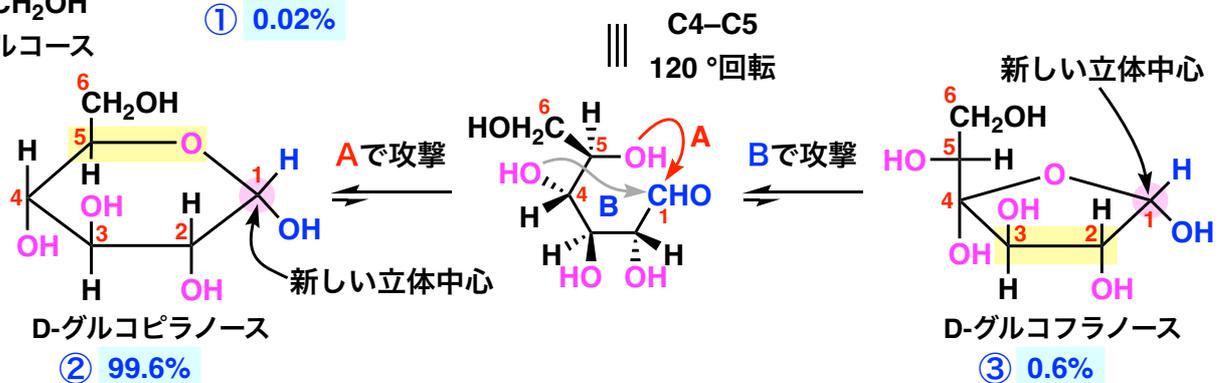
ピラノース=O原子を1つ含む6員環

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：グルコースの環状ヘミアセタール p1433



アルドヘキソース系



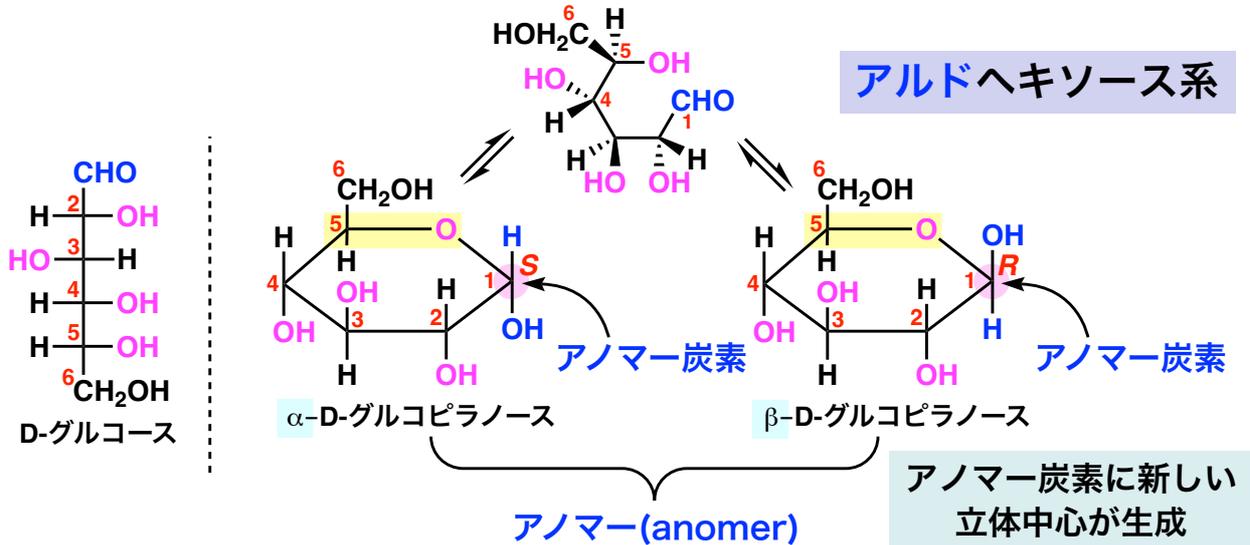
ルール：平面状に書いた環の上側の原子と結合は、紙面の奥側  
平面状に書いた環の下側の原子と結合は、紙面の手前側

グルコースは3つの異なる形状で存在：①直鎖状のグルコース、  
②環状のグルコピラノース(主成分)、③グルコフラノース

## 24-2 : アノマーとアノマー炭素 p1434

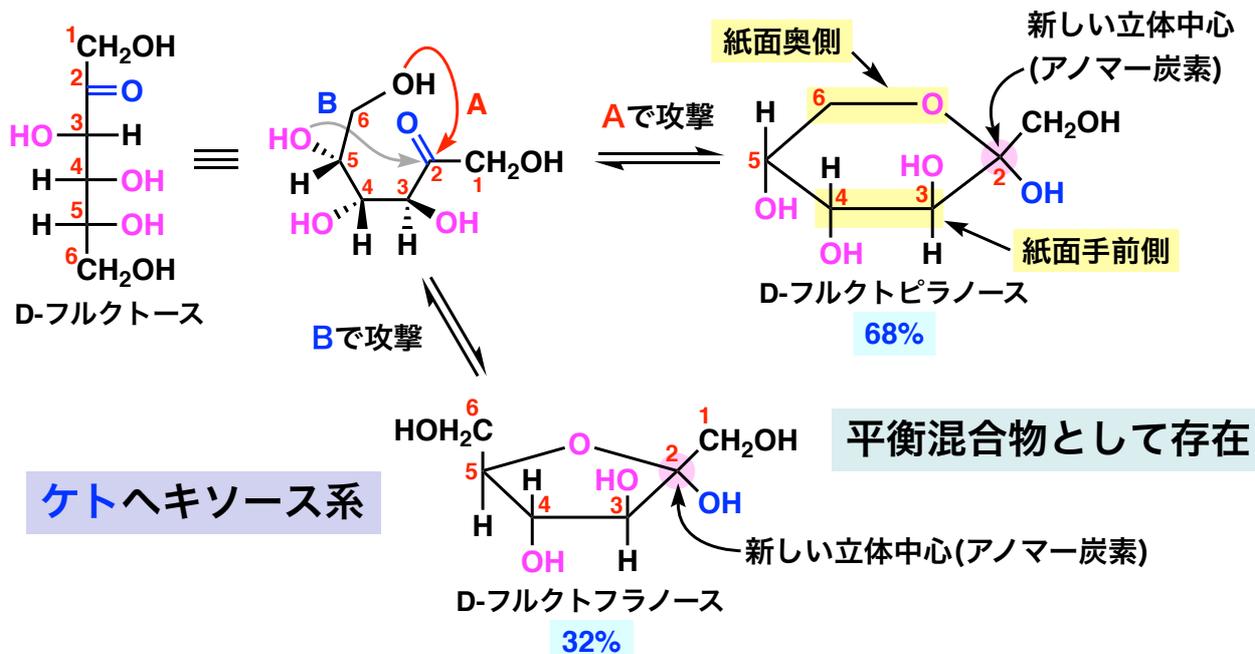
**アノマー** : ヘミアセタール炭素における OH 基の位置の違いに起因する環状単糖の立体異性体

例 : グルコピラノース構造の D-グルコース



D-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



**まとめ** : 1) 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  
2) これらは平衡状態で、通常6員環(ピラノース環)が優先