

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 p1450-1473

(1) 単糖の炭素鎖伸長と短縮

伸長：Kiliani-Fischer 合成

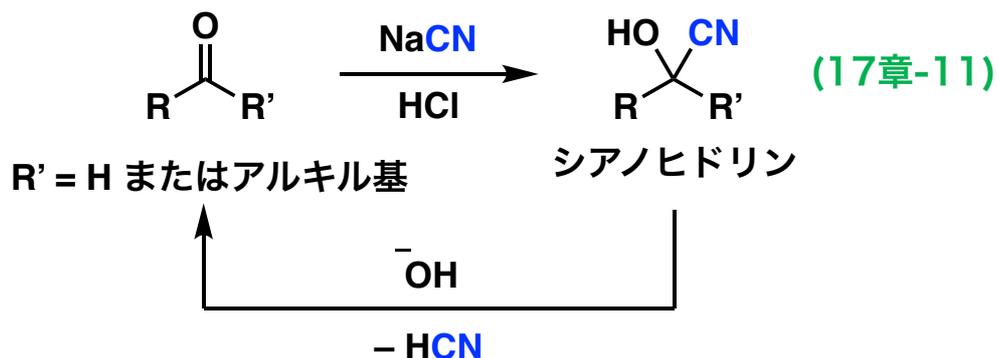
短縮：Ruff 分解と Wohl 分解

(2) 自然界に存在する二糖と多糖、 およびそれらの生体との関わり

(3) 細胞表面上の炭水化物： 糖脂質と糖タンパク質

24-9：糖の炭素鎖の伸長と短縮の方法

ポイント：1炭素の追加または除去には、シアノヒドリンを経由する

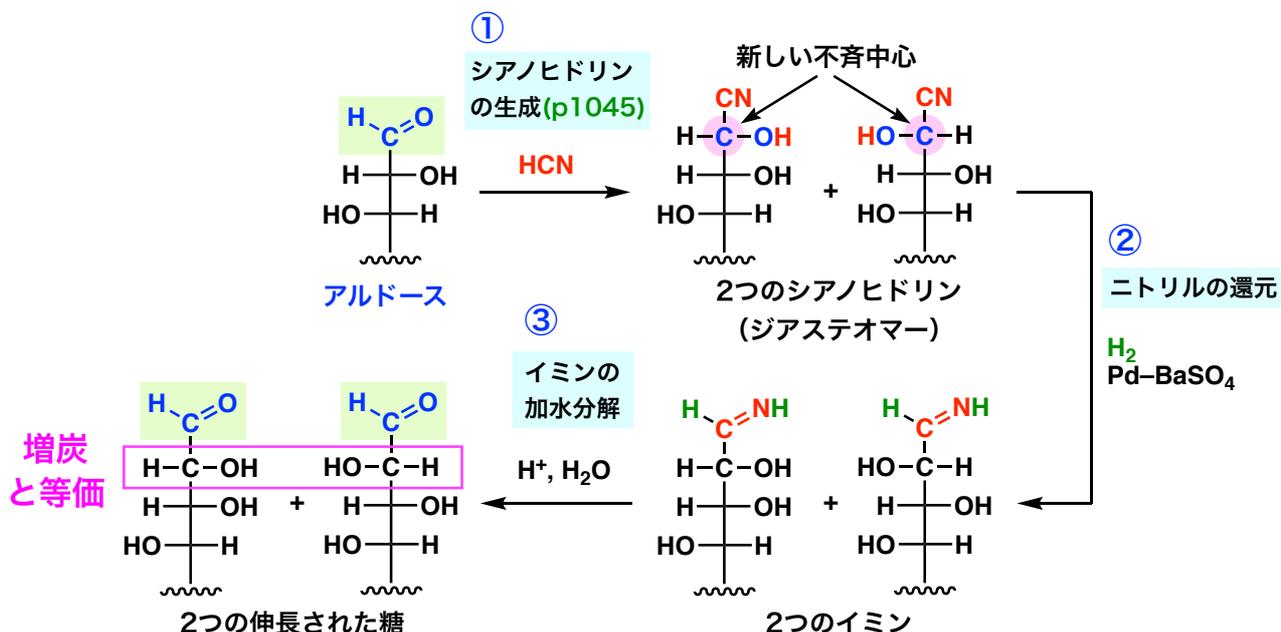


- シアノヒドリンの生成は、カルボニル化合物を1炭素増やすことになる。→ Kiliani-Fischer 合成
- シアノヒドリンのカルボニル化合物への再変換は、1炭素減らすことになる。→ Wohl 分解

24-9：カルボニル基の反応(炭素鎖の伸長) p1450

キリアニ

重要：アルドースの炭素鎖は Kiliani-Fischer 合成で1炭素増やせる



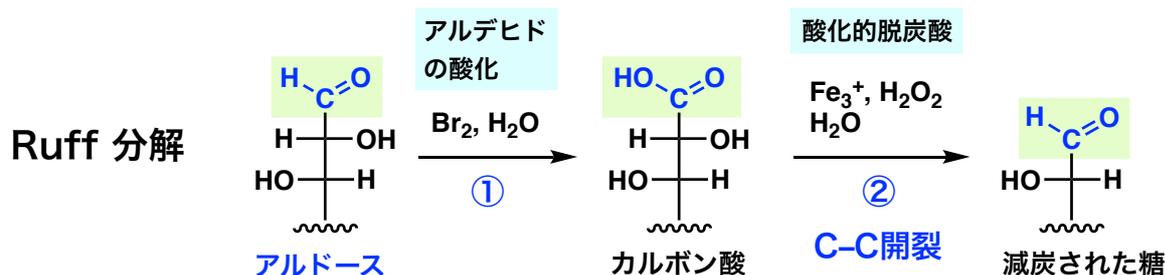
- 3工程の変換(①～③)で、C2位のエピマー対が得られる
- 活性を落とした Pd-BaSO₄ 触媒は、イミンのアミンへの還元が起こらない

24-9：カルボニル基の反応(炭素鎖の短縮) p1451

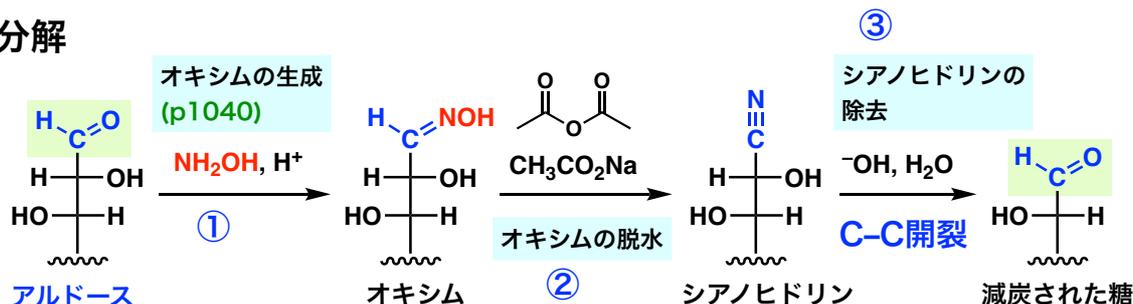
ルフ

ウォール

重要：アルドースの炭素鎖は Ruff分解 または Wohl 分解で1炭素減らせる



Wohl 分解

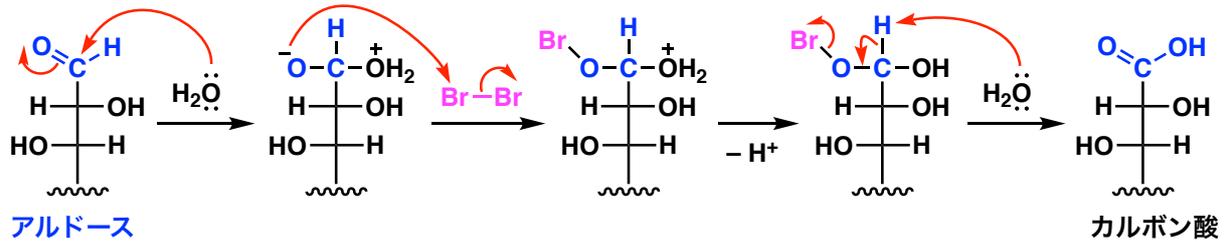


糖の構造決定に有用な変換法

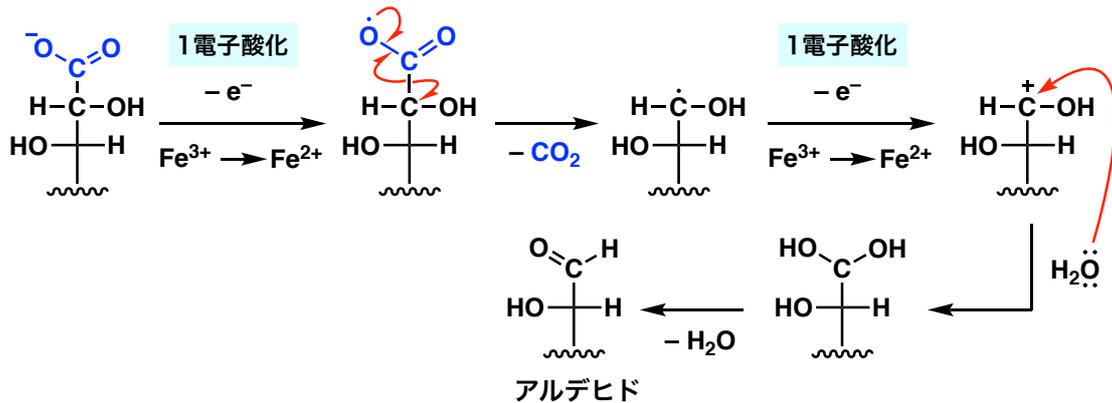
→ 「24章-10：アルドースの相対配置とFischerの証明」を読んでおく

発展：24-9 Ruff 分解の反応機構 p1451

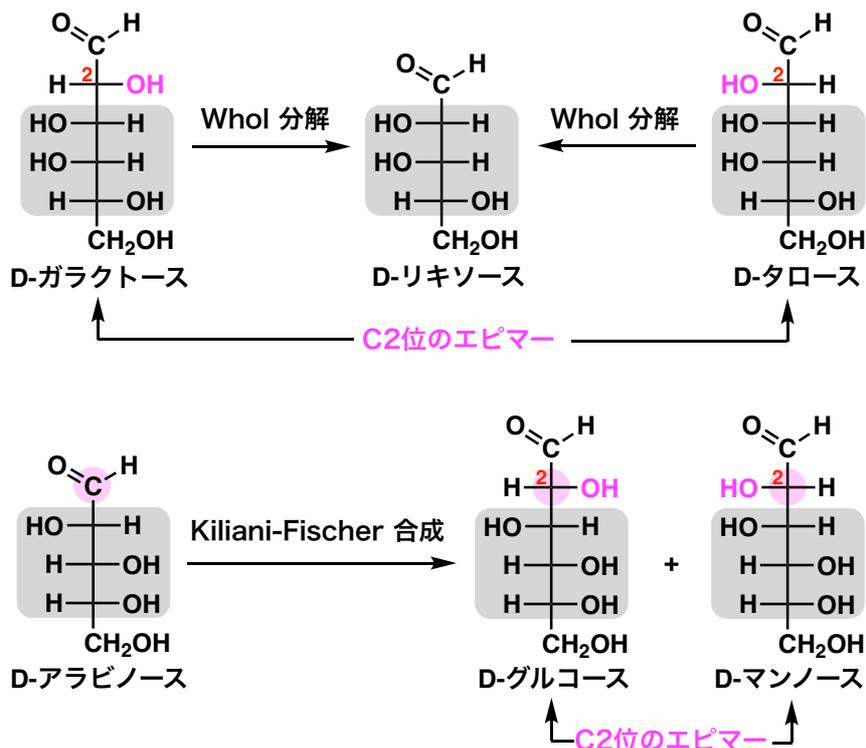
アルデヒドの酸化：臭素水溶液による酸化



カルボン酸の酸化的脱炭酸：2段階の1電子酸化



24-9：糖の炭素鎖の伸長と短縮のまとめ

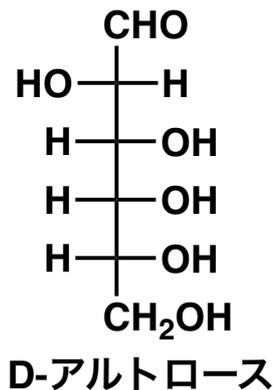


Kiliani-Fischer 合成と Whol 分解は、概念的に逆の変換

練習問題

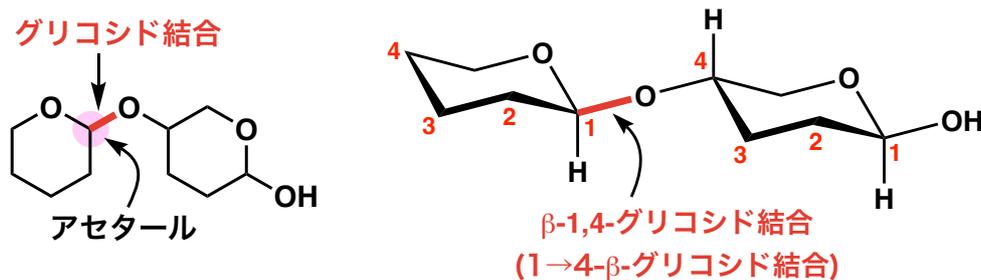
D-アルトロースを次の反応剤で処理して得られる生成物を示せ。

- $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$, HCl
- 1) NH_2OH , HCl , 2) $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$, $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$, 3) $^- \text{OH}$, H_2O
- NaBH_4 , CH_3OH
- 1) NaCN , HCl , 2) H_2 , Pd-BaSO_4 , 3) H_+ , H_2O
- Br_2 , H_2O
- HNO_3 , H_2O



24-11 : 二糖 p1460

二糖 : 互いにグリコシド結合でつながった 2つの糖



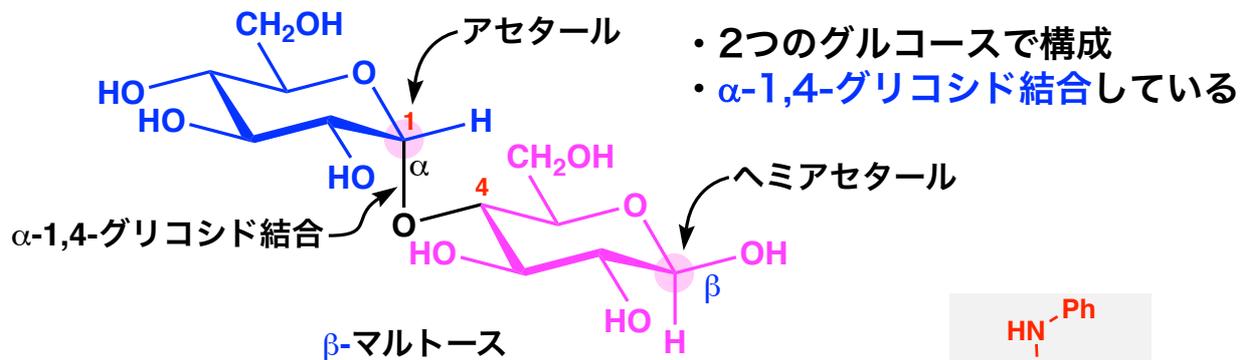
特徴 :

- 2つの単糖には5員環と6員環のものがあるが、**6員環が圧倒的に多い**
- グリコシドは一方の単糖のアノマー炭素ともう一方の炭素のいずれかのOH基から生成 \rightarrow **二糖は必ず1つのアセタールをもち、さらにヘミアセタールかもう一つのアセタールをもつ**
- ピラノース環(6員環)の場合、それぞれの環の炭素原子はアノマー炭素から順に番号づけされる \rightarrow **アノマー炭素がC1**
- 一方の環のアノマー炭素C1ともう一方の環のC4がつながった二糖が多い**

最も豊富に存在する二糖は、マルトース、ラクトース、スクロース

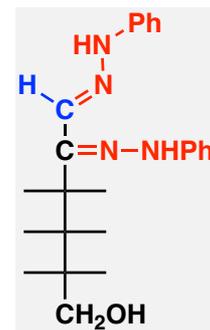
24-11 自然界に存在する二糖：マルトース p1460

マルトース(麦芽糖) 酵素によるデンプンの分解により生成



- ヘミアセタールをもつので、**還元糖**
- **変旋光**を起こし、**オサゾン**を生成

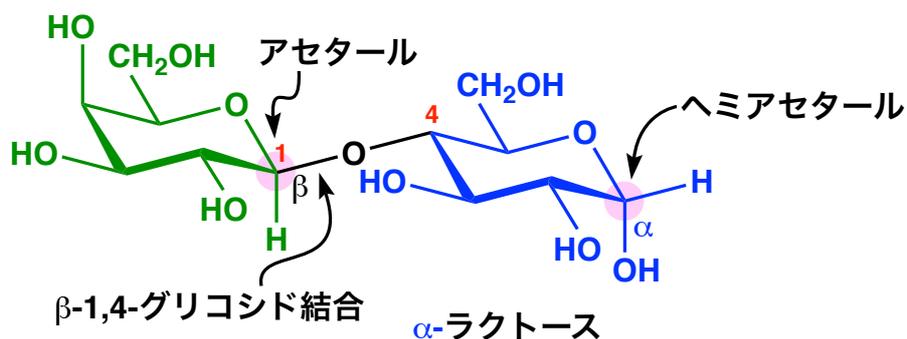
注意：糖をいす形立体配座で書いた場合、
α位はアキシャル位、β位はエクソトリアル位



オサゾン
(第8回講義)

24-11：ラクトース p1461

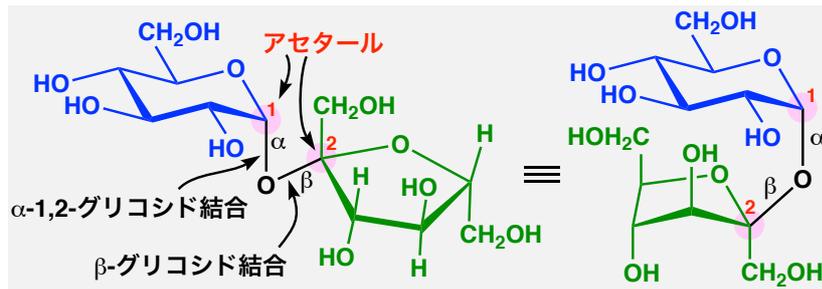
ラクトース(乳糖) ヒトおよび動物の乳汁中に含まれる



- **ガラクトース**と**グルコース**から構成
- β-1,4-グリコシド結合している
- ヘミアセタールをもつので、**還元糖**
- **変旋光**を起こし、**オサゾン**を生成

24-11 : スクロース p1458

スクロース(ショ糖) テンサイやサトウキビから得られる砂糖

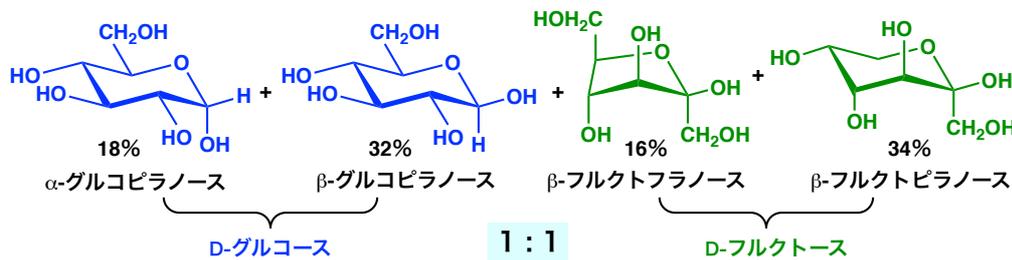


- グルコースとフルクトースから構成
- α-1,2-グリコシド結合

比旋光度：
+66.5

加水分解
H⁺, H₂O
または
酵素(インベルターゼ)

比旋光度の符号(+,-)の逆転=転化



比旋光度：
-22.0

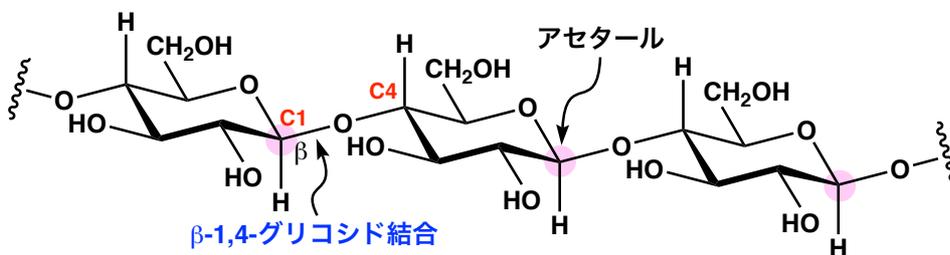
注意：ヘミアセタールをもたないので、**非還元糖**
変旋光を起こさず、**オゾン**を生成しない

24-12 自然界に存在する多糖：セルロース p1464

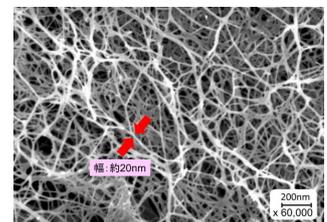
多糖：10 個以上の単糖が互いに**グリコシド結合**で結合した化合物

- 末端1つを除いてヘミアセタールをもたないので**非還元糖**
- 直線と分枝(分岐、枝分かれ)の多様な構造をとる

セルロース 植物の主な構成成分(葉・根・綿など)、分子量数千以上



- グルコースのみで構成
- β-1,4-グリコシド結合



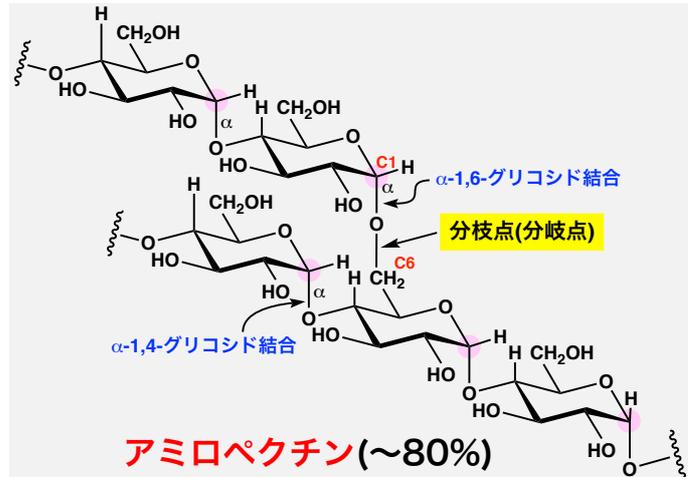
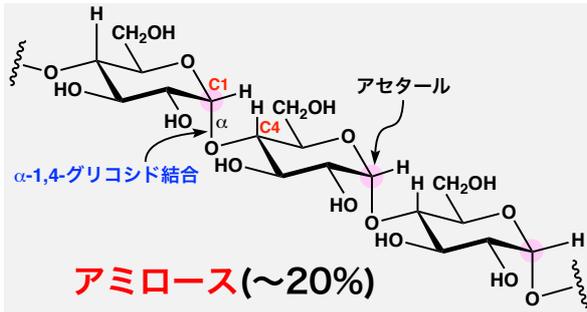
セルロースの
電子顕微鏡写真

特徴：

- 直線状構造をとり、糖鎖間で水素結合する
- ポリマー鎖が束状の強い集合体を形成するため**強固な構造物**となる
- 大きな集合体形成のためセルロースは**水に不溶**

24-12：デンプン p1464

デンプン 穀類(小麦粉、米、トウモロコシ、ジャガイモなど)の構成成分



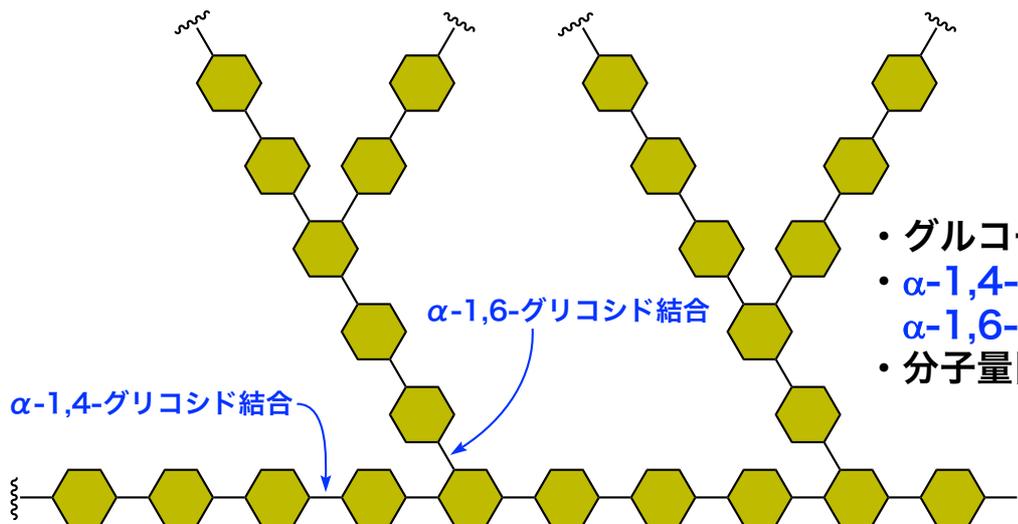
- グルコースのみで構成
- 2つの部分(アミロースとアミロペクチン)に分けられる
- α -1,4- または α -1,6-グリコシド結合

特徴：

- アミロペクチンは分枝構造(枝分かれ構造)をとる
- 立体構造の違いにより、アミロースはらせん形ポリマー構造を形成
- 両方とも熱水には溶けるが、アミロペクチンは冷水に不溶

24-12：グリコーゲン p1464

グリコーゲン 動物性デンプン、動物の体内でエネルギーを貯蔵する役割



グリコーゲンの構造(六角形はグルコース単位)

- グルコースのみで構成
- α -1,4- または α -1,6-グリコシド結合
- 分子量巨大(1億程度)

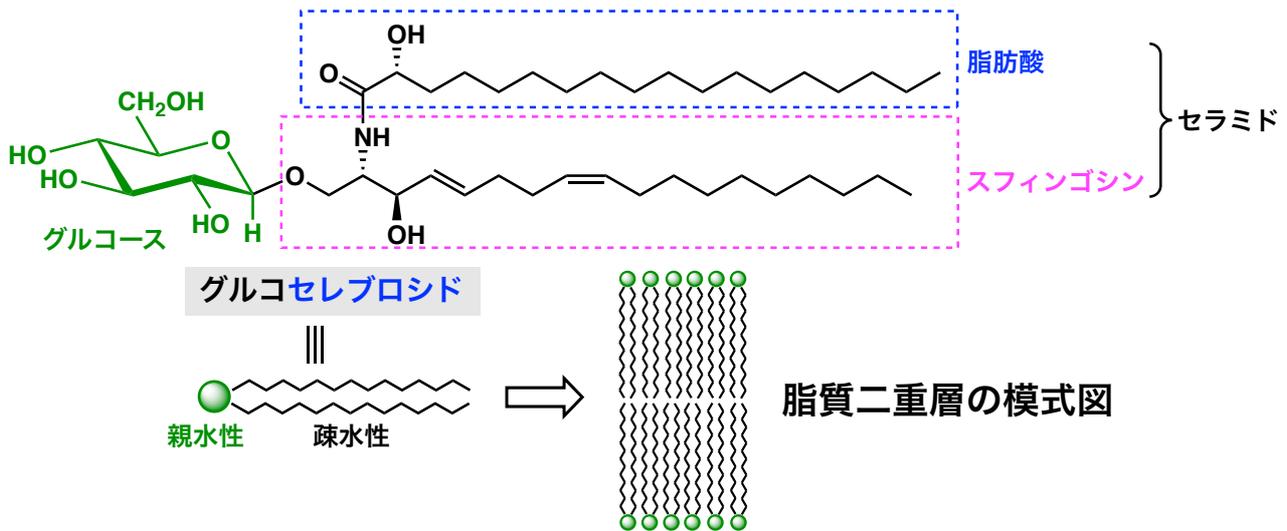
特徴：

- 分枝構造をとる(アミロペクチンよりも分枝割合大)
- 食物として摂取された炭水化物のうち、直ちに消費されないものが、体内で長期保存用のグリコーゲンに変換される

24-12：細胞表面上の炭水化物 p1467

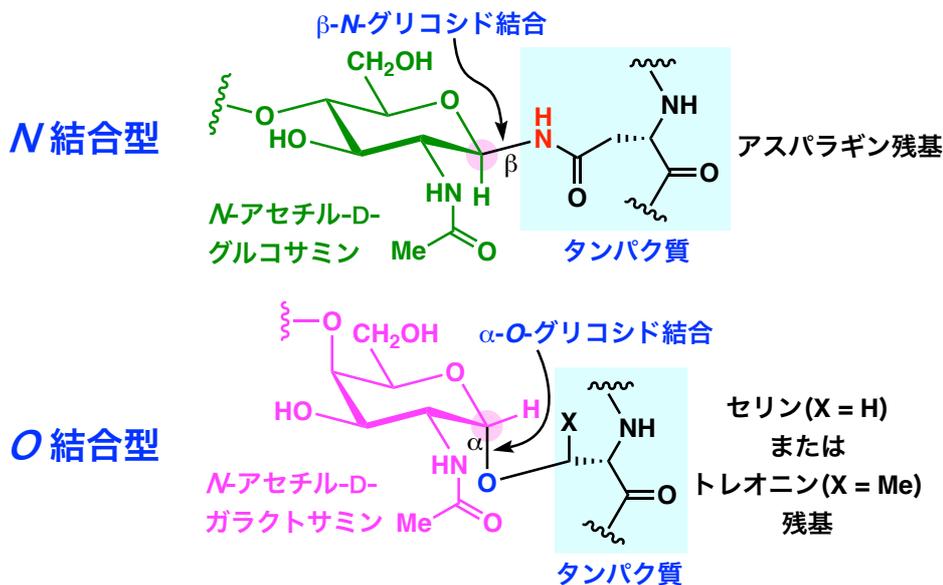
- 細胞表面上に存在する糖鎖は細胞間の認識機構にシグナル分子として重要な役割を果たす
- 細胞膜内の脂質に結合した糖鎖を**糖脂質**とよび、細胞膜内のタンパク質に結合した糖鎖を**糖タンパク質**とよぶ

糖脂質(スフィンゴ糖脂質) 極性基に糖を含む極性脂質で**両親媒性分子**集合体を形成して脂質二重膜を形成する



24-12：細胞表面上の炭水化物 p1467

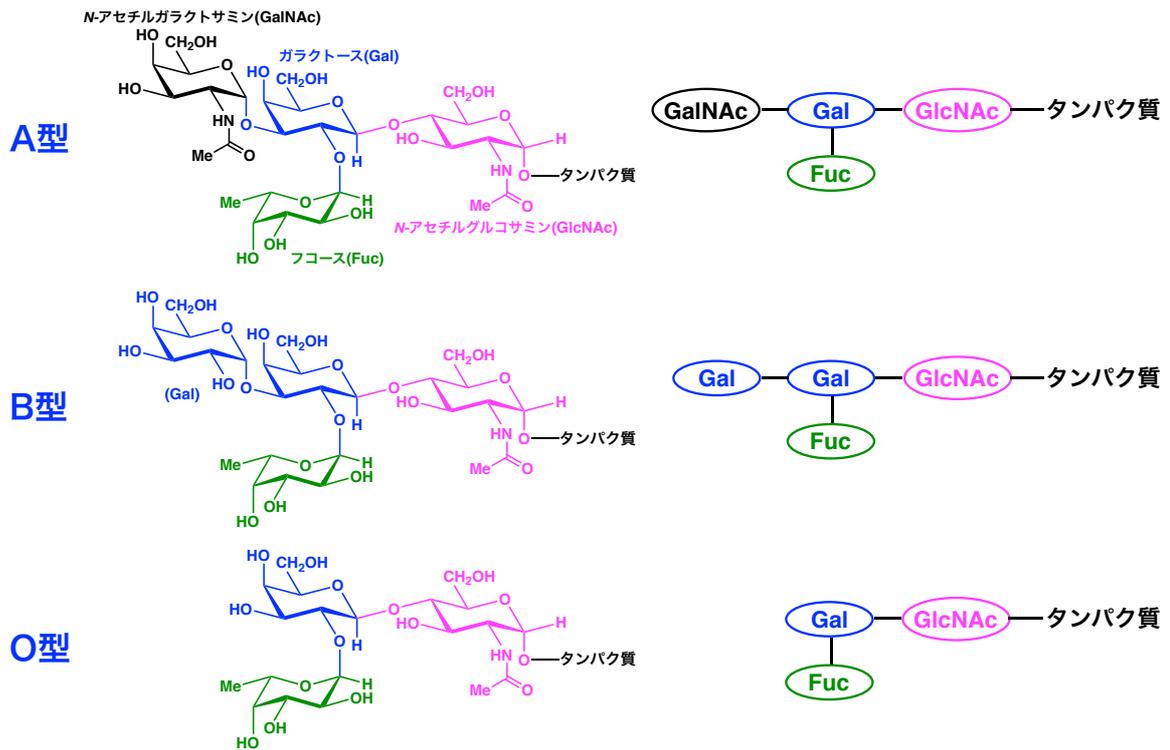
糖タンパク質 糖のアノマー炭素がタンパク質側鎖とグリコシド結合を形成
N結合型：窒素原子を介した **N-グリコシド結合**
O結合型：酸素原子を介した **O-グリコシド結合**



糖タンパク質の糖成分は、タンパク質選別、免疫・受容体認識、がん転移などの細胞内プロセスにおいて、重要な生物学的機能を果たす

発展：24-12 ABO式血液型と糖鎖 p1468

ABO式血液型は赤血球表面に存在する糖の種類により決定される



AB型の血液は、A型とB型の両方の構造をもつ