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

p1435–1450

(1) 糖類の表記法、表記法の相互変換
- Haworth (ハース) 投影式
- いす形立体配座

(2) 単糖類の基本的性質：
分子内ヘミアセタール化と変旋光

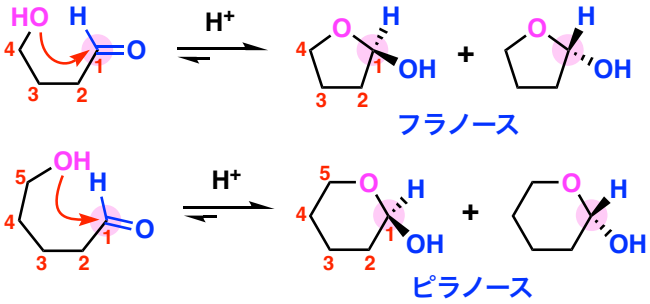
(3) 単糖の反応と変換法：
酸化反応、酸化的開裂、還元反応

(4) グリコシド(配糖体)の生成

目標：糖の表記法、糖特有の反応と変換法を理解する

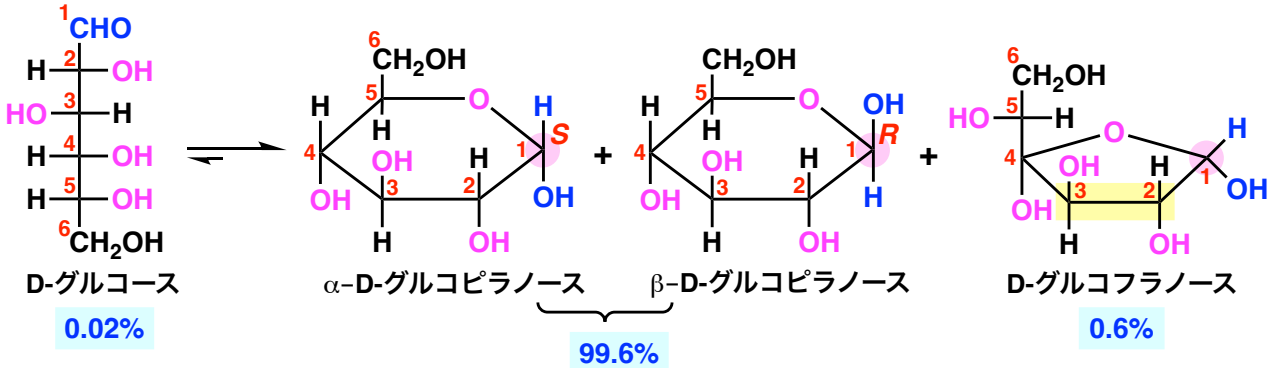
復習：単糖の環状構造(環状ヘミアセタール)

- 単糖は環状ヘミアセタール構造を取りやすい



アノマー炭素に新しい立体中心が生成する

例：D-グルコース



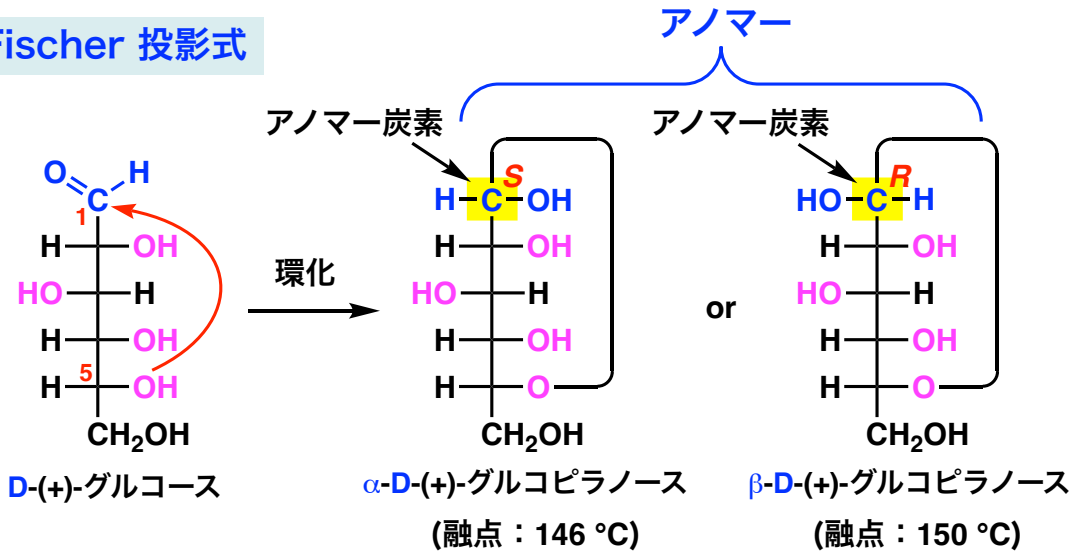
ピラノース環(6員環)が主成分

24-2 環状単糖の表記法：Fischer 投影式 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-グルコピラノースの表記

1) Fischer 投影式



α-アノマーの OH は右向き、β-アノマーのOH は左向き

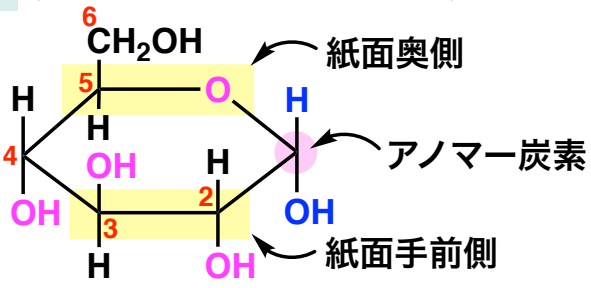
注意：ヘミアセタール構造を表す Fischer 投影式はほとんど使われない

重要：24-2 Haworth 投影式 p1435

例：D-グルコピラノースの表記

2) Haworth 投影式 (三次元構造が認識できる)

ハース



α-D-(+)-グルコピラノース

書き方のルール(D-糖)：

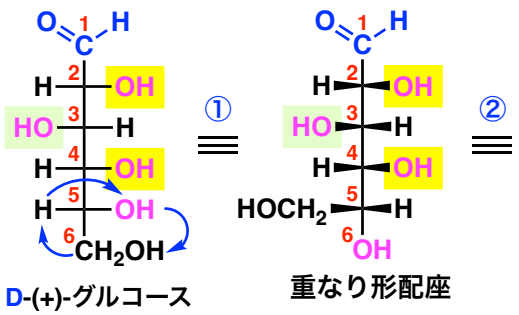
- 5員環や6員環構造を平面の環構造として表示、OH基を環の上下に書く
- エーテル炭素を右上に、アノマー炭素を右角に置く
- 下の環内結合(C2-C3)は紙面手前側、酸素を含む環内結合(C5–O)は紙面奥側と解釈
- C5位の CH_2OH 基を上向きに置く

→αアノマーは OH基が下向き、βアノマーは OH基が上向きになる
(注意：L-糖の場合、アノマー位のOH基の向きは D-糖と逆になる)

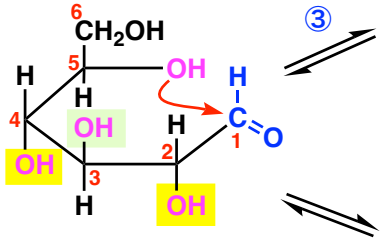
重要：24-2 糖の表記法の変換 p1435

1) Fischer投影式をHaworth投影式へ変換する方法

Fischer 投影式　①C5-OHを下向きに

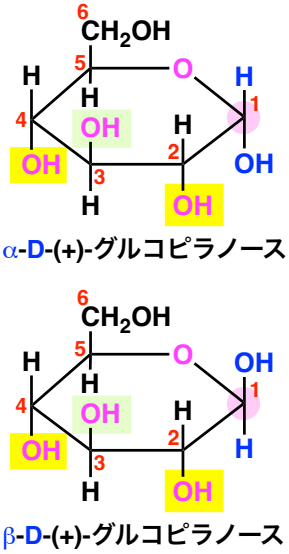


手順①：C5の3つの置換基を回転
手順②：構造を曲げて90°回転



手順③：アセタール形成

Haworth 投影式

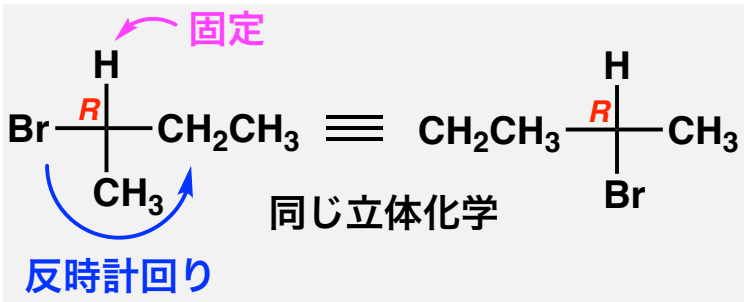


ポイント：
1) Fischer 投影式で右側の置換基は、Haworth 投影式では下向き
　一方、Fisher 投影式で左側の置換基は、Haworth 投影式では上向き
2) Haworth 投影式では、D 系列の糖では末端 CH_2OH 基が上向き
　一方、L 系列の糖では末端 CH_2OH 基が下向き

復習：Fisher 投影式

2) Fischer 投影式の動かし方(要注意)

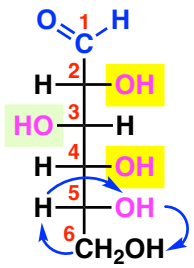
7回目の講義：
1つの基を固定しておき、他の3つの基を時計回り、
または反時計回りの方向に回転しても同じ立体化学



重要：24-2 糖の表記法の変換 p1435

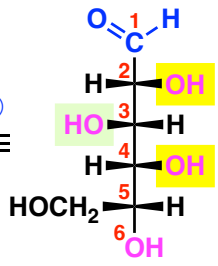
1) Fischer投影式をHaworth投影式へ変換する方法

Fischer 投影式　①C5-OHを下向きに



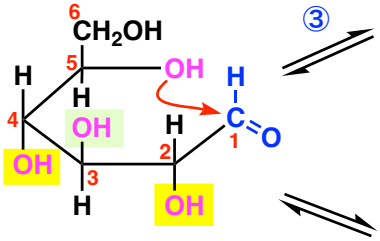
D-(+)-グルコース

①



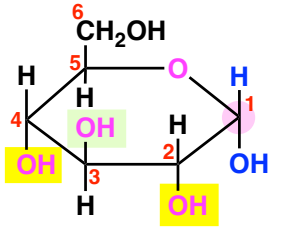
重なり形配座

②

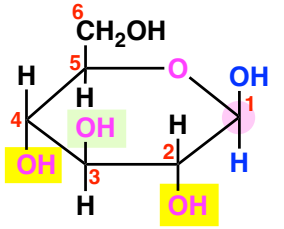


③

Haworth 投影式



α-D-(+)-グルコピラノース



β-D-(+)-グルコピラノース

手順①：C5の3つの置換基を回転

手順②：構造を曲げて90°回転

手順③：アセタール形成

ポイント：

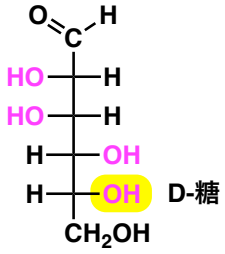
1) Fischer 投影式で右側の置換基は、Haworth 投影式では下向き
　一方、Fisher 投影式で左側の置換基は、Haworth 投影式では上向き

2) Haworth 投影式では、D 系列の糖では末端 CH_2OH 基が上向き
　一方、L 系列の糖では末端 CH_2OH 基が下向き

参考：糖の表記法の変換 p1435

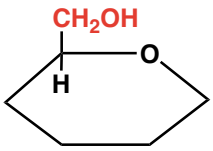
1) Fischer 投影式を Haworth 投影式へ変換する方法(別法)

Fischer 投影式



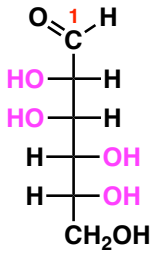
D-糖

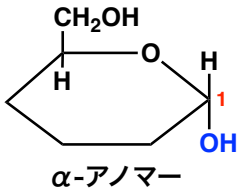
D-マンノース



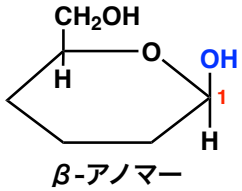
CH_2OHを上に置く

手順①：
六角形の右上角にO原子を置き、
左隣の炭素に CH_2OH 基をつける
- D-糖では CH_2OH 基は上側
- L-糖では CH_2OH 基は下側





α-アノマー



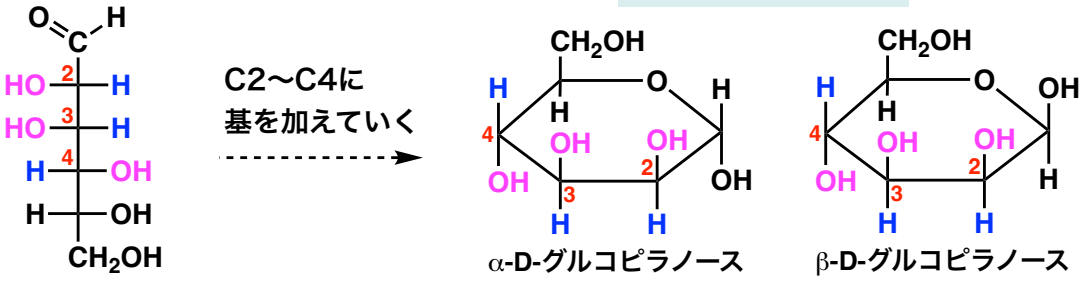
β-アノマー

カルボニル炭素(C1)がアノマー炭素
(=新しい立体中心)になる

手順②：
O原子の右隣の炭素を
アノマー炭素とする
- D-糖のα-アノマーは
  OH基を下側に書く
- D-糖のβ-アノマーは
  OH基を上側に書く

参考：糖の表記法の変換 p1435

1) Fischer 投影式を Haworth 投影式へ変換する方法(別法)



手順③：

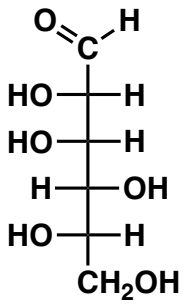
時計回りに残り3つ(C2～C4)の立体中心に置換基をつける

- Fischer 投影式で右側にある置換基を下側に書く
- Fischer 投影式で左側にある置換基を上側に書く

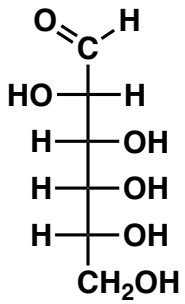
練習問題

次のアルドヘキソースの指定されたアノマーを Haworth 投影式に書き直せ。

a) α-アノマーに



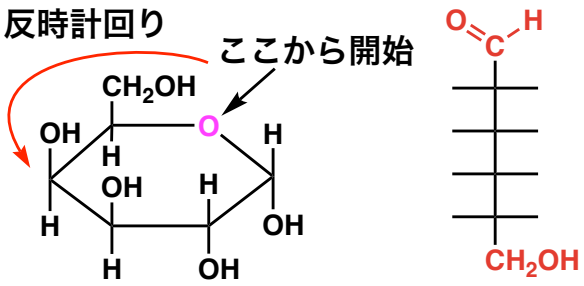
b) β-アノマーに



24-2：糖の表記法の変換 p1435

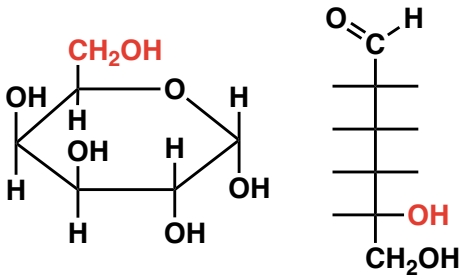
2) Haworth 投影式を鎖状形の Fischer 投影式へ変換する方法

Haworth 投影式



ピラノースのO原子から始めて
環を反時計周りに進み、
鎖を下から上に沿って考える

手順①：
CHOを上に、CH_2OHを下にして
炭素骨格を書く

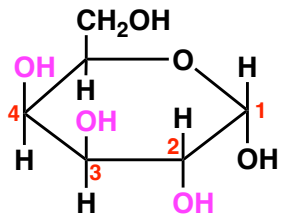


手順②：糖を D か L に分類する
- CH_2OHが上側にあるので D 糖
- D-糖では一番下の立体中心の
  OH基を右側に書く
  (なお、L-糖では左側に書く)

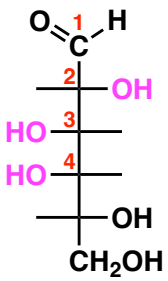
24-2：糖の表記法の変換 p1435

2) Haworth 投影式を鎖状形の Fischer 投影式へ変換する方法

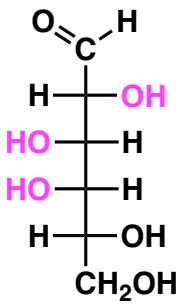
手順③：残りの3つの立体中心(C2～C4)を書き加える
- 上側の置換基は左側に書く
- 下側の置換基は右側に書く



アノマー炭素がC1位の
C=Oになる



Fischer 投影式

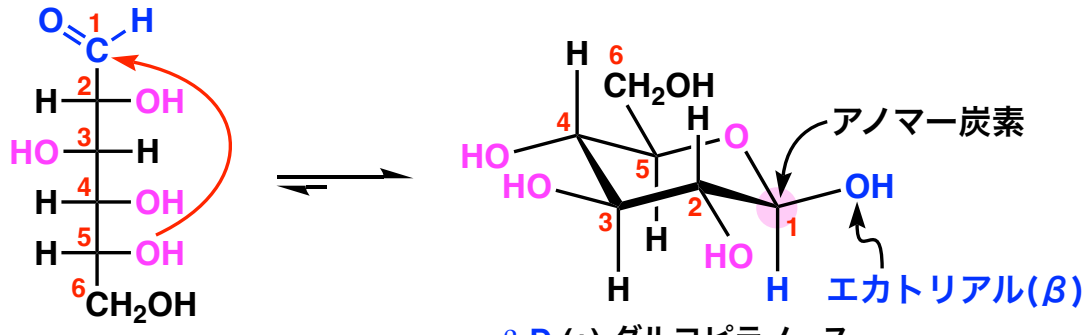


D-ガラクトース

重要：24-2 いす形立体配座 p1435

例：D-グルコピラノースの表記

3) いす形立体配座 (正確な三次元的立体配座が認識できる、4章-3参照)

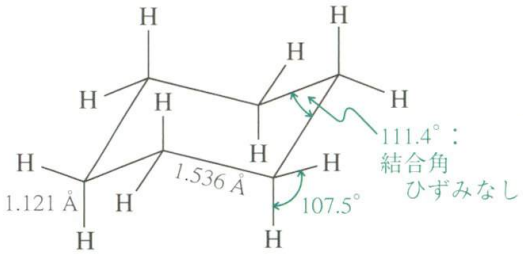


いす形立体配座

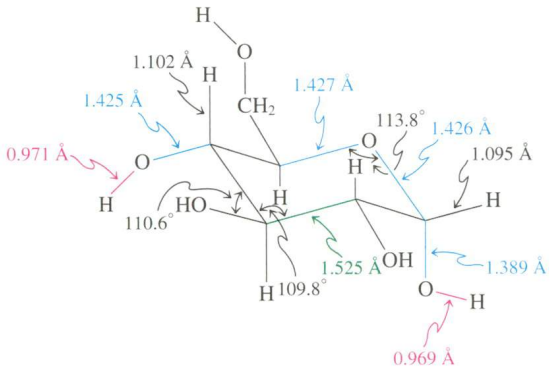
書き方のルール：

- 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_2OH 基はエカトリアル位を占める

参考：結合距離と結合角の比較 p1438



いす形のシクロヘキサン

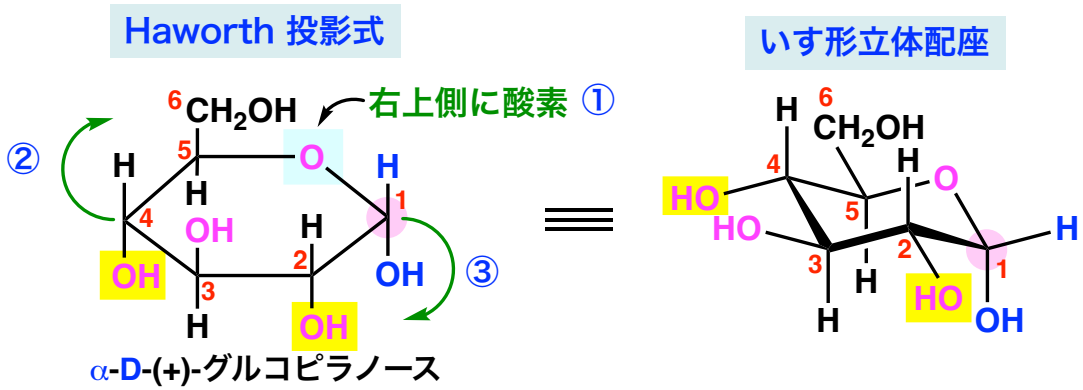


α-D-グルコピラノース

- C–O結合はC–C結合よりもやや短い(結合角も若干異なる)
- ピラノース環は「いす形シクロヘキサン」と同様の立体配座をとる

重要：24-2 糖の表記法の変換 p1435

3) Haworth 投影式をいす形立体配座へ変換する方法



ポイント： Haworth 投影式での**置換基の向き(上下)**は、
いす形立体配座でも**変わらない**

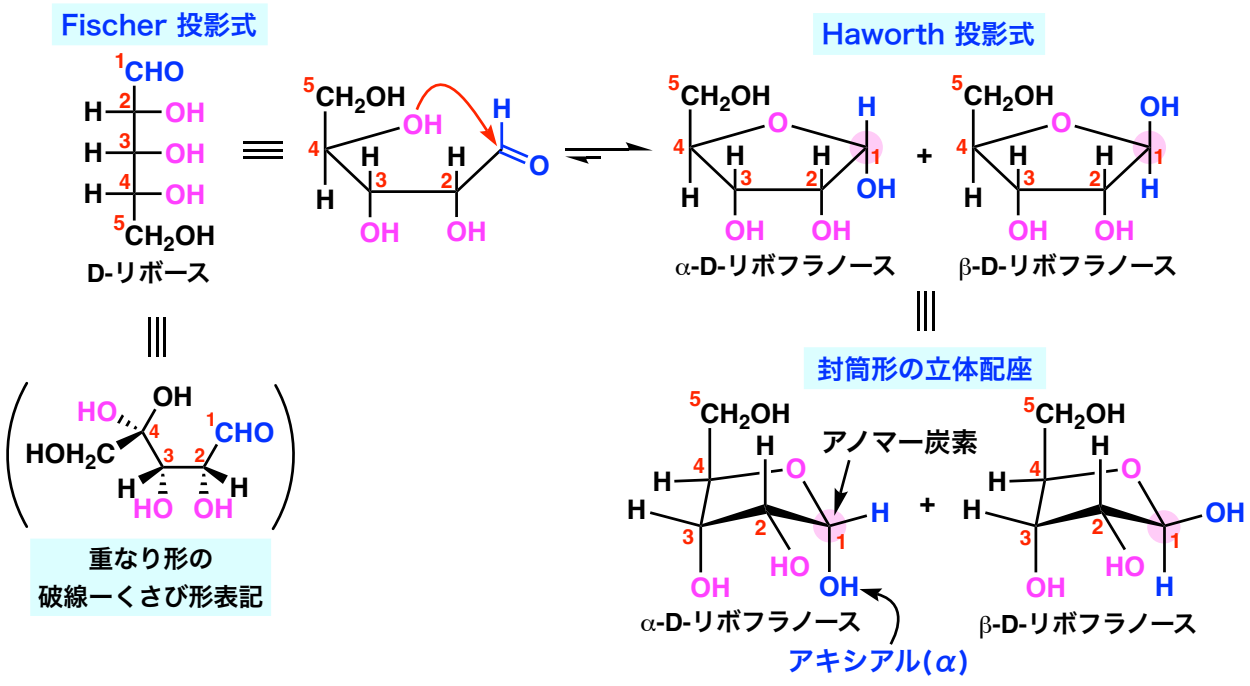
手順①：環内の酸素原子を右上にくるように Haworth 投影式を書く

手順②：一番左側の酸素原子(C4)を環の面より上にあげる

手順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

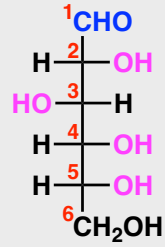


5員環ヘミアセタールの**フラノース環は封筒形**の立体配座をとる

糖の表記法のまとめ

D-グルコースの表記

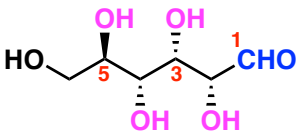
Fischer 投影式



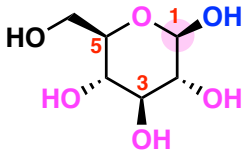
D-グルコース

≡

破線ーくさび形表記



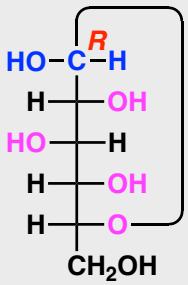
破線ーくさび形表記



≡

環化 ↓

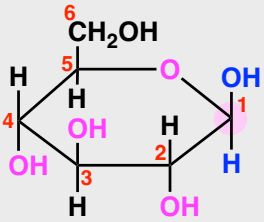
Fischer 投影式



β-D-グルコピラノース

≡

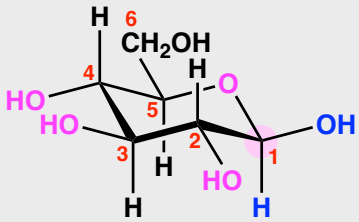
Haworth 投影式



β-D-グルコピラノース

≡

いす形立体配座



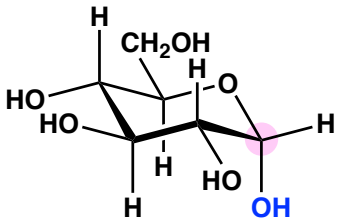
β-D-グルコピラノース

各表記法とそれぞれの相互変換は、**手で書いて習得する**

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

α

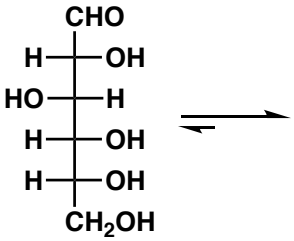


α-D-(+)-グルコピラノース

(36.4%)

$[\alpha]_D$ = +112

⇌



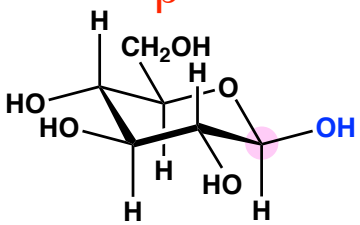
アルデヒド形

(0.003%)

比旋光度

⇌

β



β-D-(+)-グルコピラノース

(63.6%)

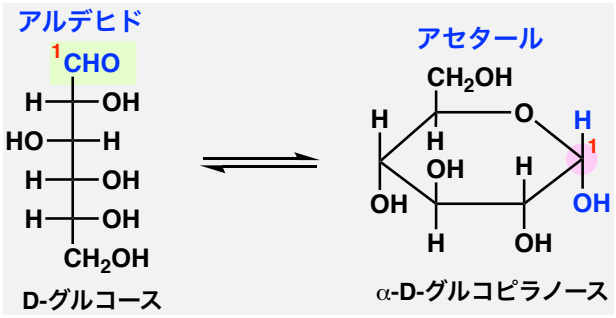
$[\alpha]_D$ = +18.7

- 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、
  αアノマーとβ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 $[\alpha]_D$ = +52.7

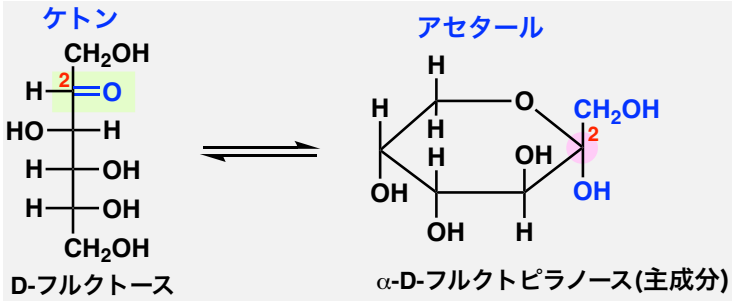
24-4：単糖の反応 p1440

重要：単糖の反応は、単糖に含まれる官能基であるアルコール、アルデヒド、ケトン、アセタールに関する反応の延長

アルドース



ケトース

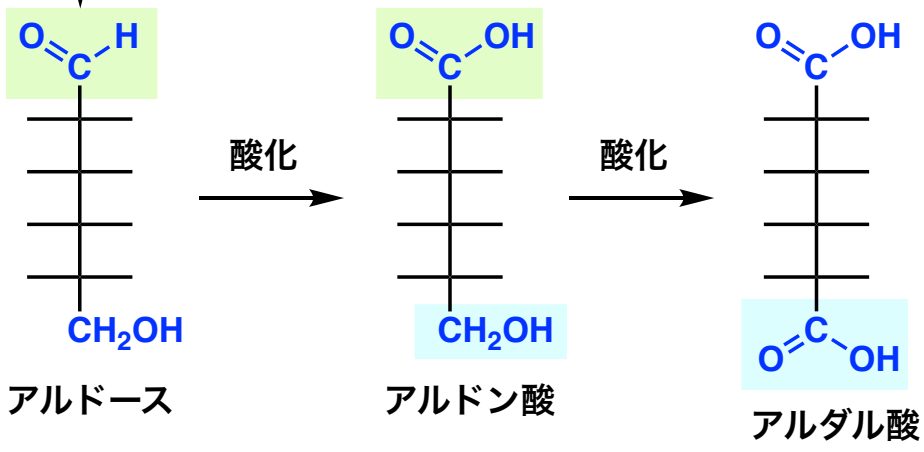


また、単糖の反応は、鎖状体の反応と環状体の反応に分けられる

アルドースの酸化反応の形式

アルドースに含まれる官能基：
第一級アルコール、第二級アルコール、アルデヒド

より酸化されやすい

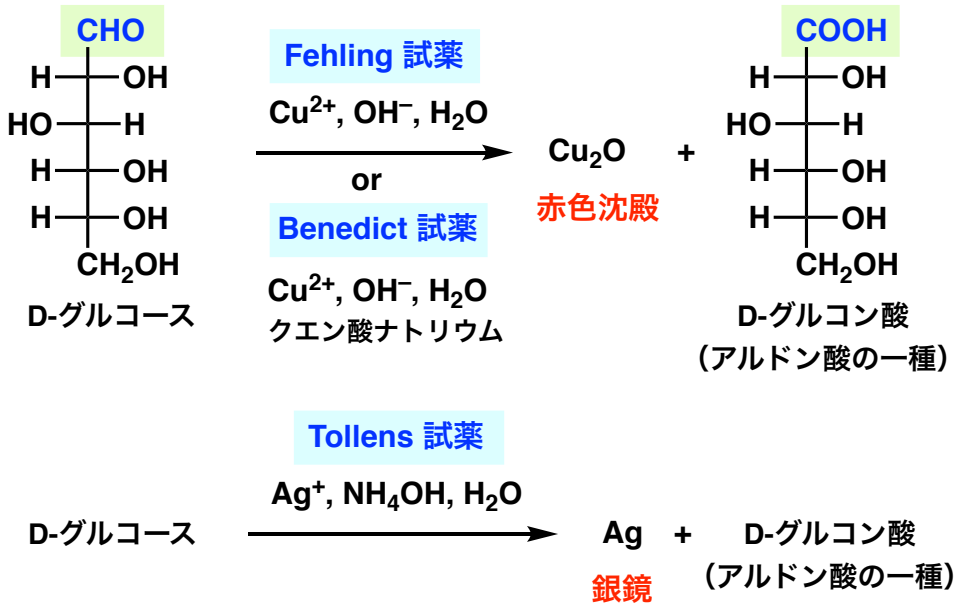


アルデヒドと第一級アルコールの酸化反応が特に有用

24-4：アルドースの酸化反応 p1440

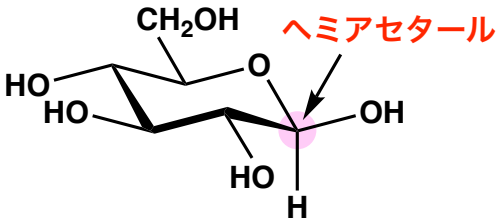
1) アルデヒドのカルボン酸への酸化(アルドン酸を生成)

還元糖の試験法

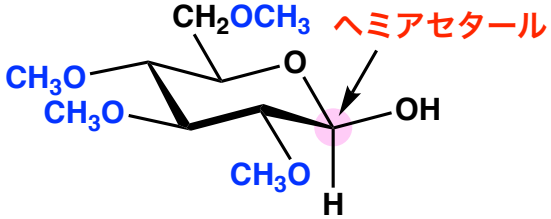


3つの試薬で酸化される糖は**還元糖**(糖が酸化剤を還元するため)、
酸化されない糖は**非還元糖**と呼ばれる

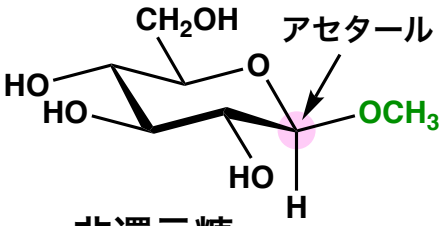
参考：還元糖と非還元糖



還元糖



還元糖

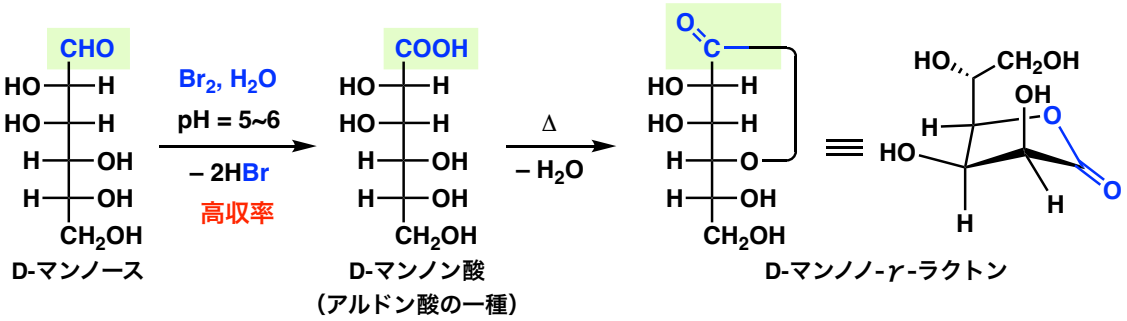


非還元糖

- **ヘミアセタール**をもつ糖は
  非環状アルデヒドと平衡にあるので、**還元糖**
- グリコシドはアセタールであり、非環状アルデヒドと
  平衡にないので非還元糖

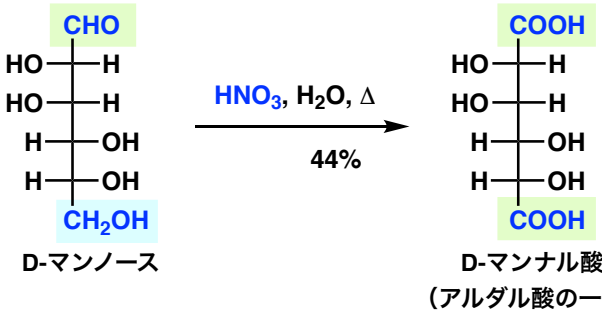
24-4：アルドースの酸化反応 p1441

1) アルデヒドのカルボン酸への酸化(アルドン酸の生成)



pHを調節した臭素水による酸化の方が高収率(合成目的で汎用)

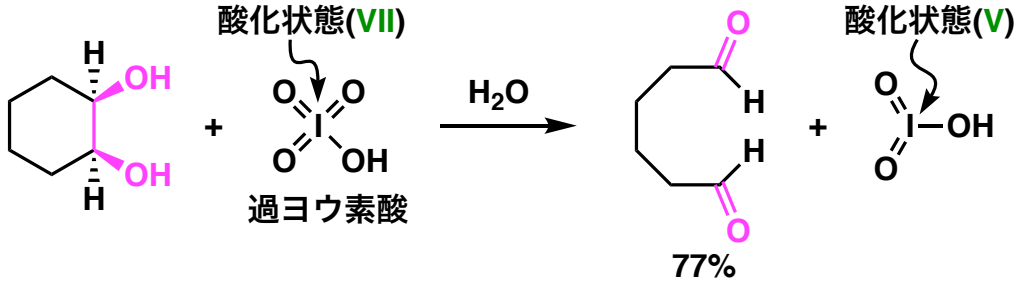
2) アルデヒドと第一級アルコールの二酸への酸化(アルダル酸の生成)



第二級アルコールは
酸化されない

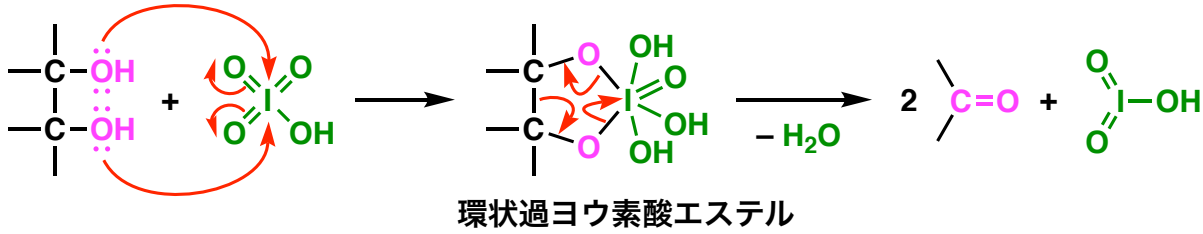
24-5：過ヨウ素酸による酸化的開裂 p1442

重要：過ヨウ素酸による1,2-ジオール(グリコール類)の酸化的開裂



過ヨウ素酸ナトリウム($NaIO_4$)も酸化開裂を起こす

反応機構

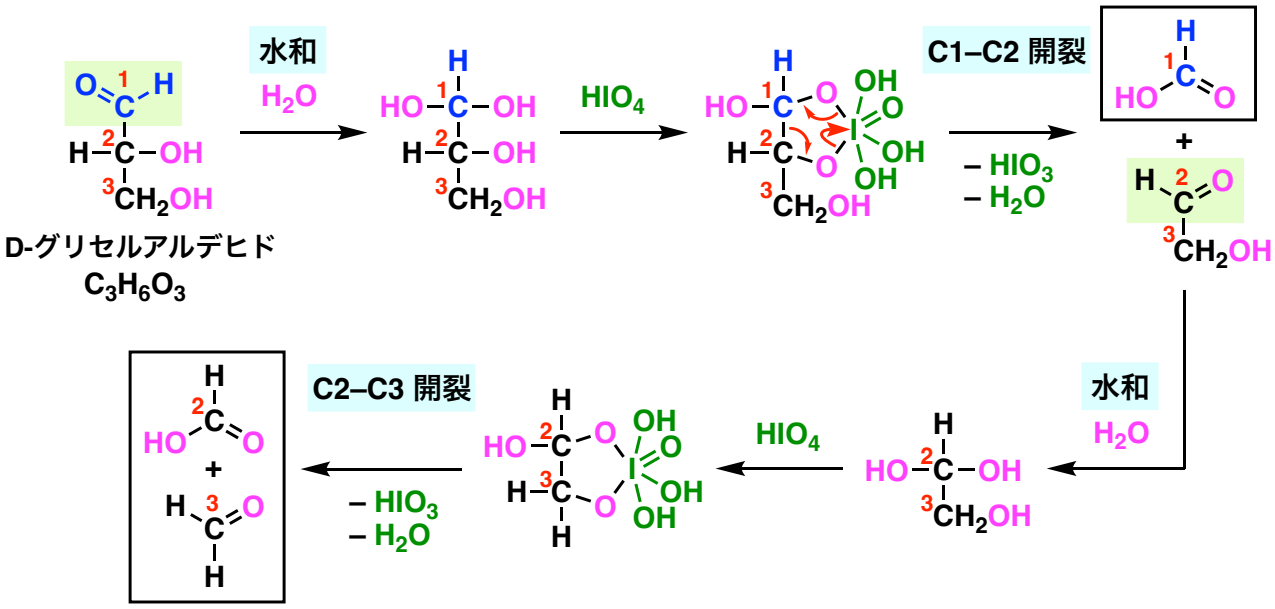


環状過ヨウ素酸エステル

24-5：糖の酸化的開裂 p1443

隣接ジオール構造を多数もつ糖は、C—C結合の開裂を伴う酸化を起こす

1) アルドースの酸化的分解

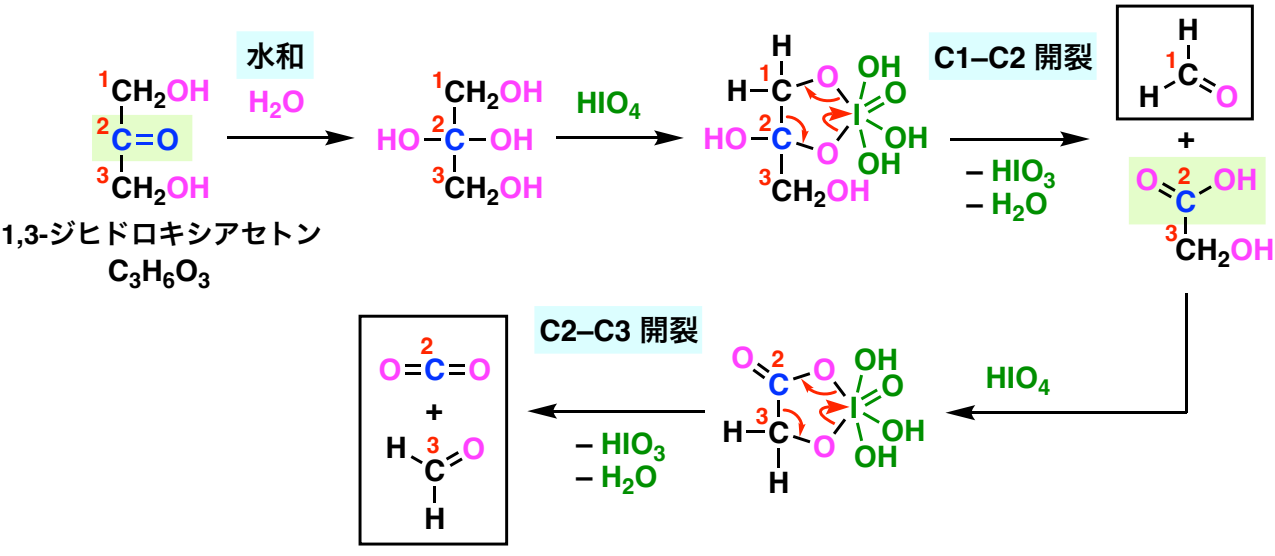


D-グリセルアルデヒド
$C_3H_6O_3$

最終分解物：2 × HCO_2H (ギ酸) + HCHO (ホルムアルデヒド)

24-5：糖の酸化的開裂 p1443

2) ケトースの酸化的分解

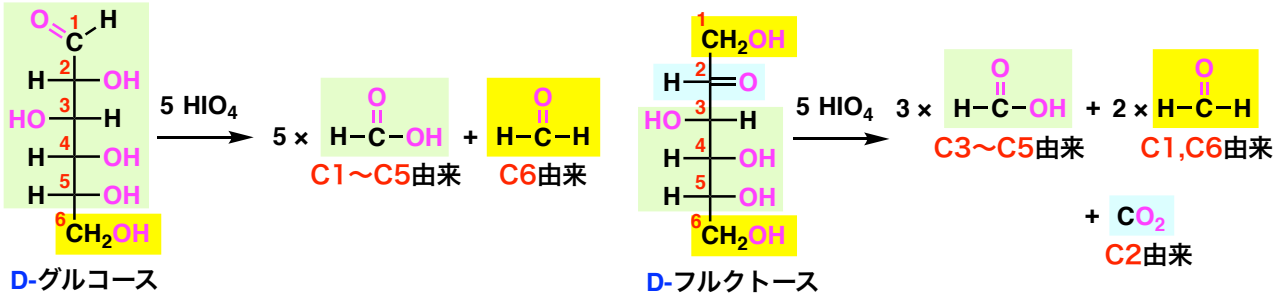


1,3-ジヒドロキシアセトン
$C_3H_6O_3$

最終分解物：2 × HCHO + CO_2

発展：24-5 糖の酸化的開裂の法則 p1444

1,2-ジオールの酸化的開裂は、糖の構造解明にも用いられてきた



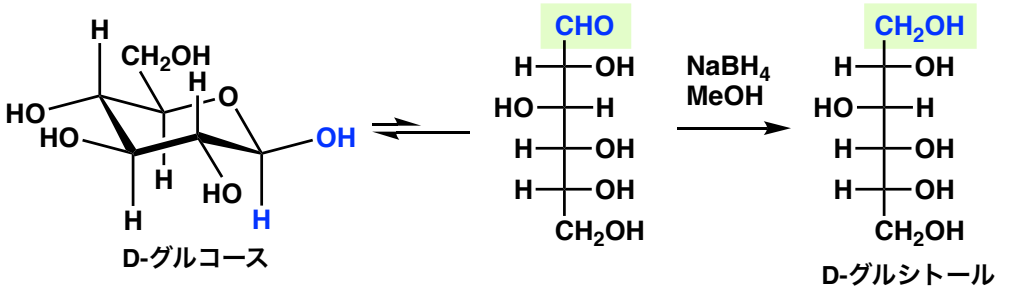
1）1つの C—C 結合切断に、1当量の HIO_4 が必要
2）アルデヒド部および第二級アルコール部位は、等量のギ酸を与える
3）第一級アルコール部位は、ホルムアルデヒドを与える
4）ケトースのカルボニル基は CO_2 を与える

- 消費された HIO_4 の当量から炭素数がわかる
- 生成物とその比が、OH基およびカルボニル基の数と配列を決める手がかり
  （∵ 分解物は、もとの糖の部位と同じ水素数をもつ）

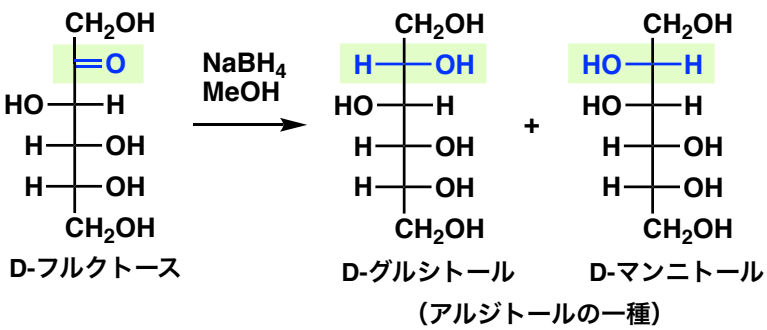
24-6：単糖の還元反応 p1444

アルドースとケトースのカルボニル基は還元剤で還元され、アルジトールとよばれるポリアルコールを与える(参照：8章-5, p377)

1) アルドースの還元

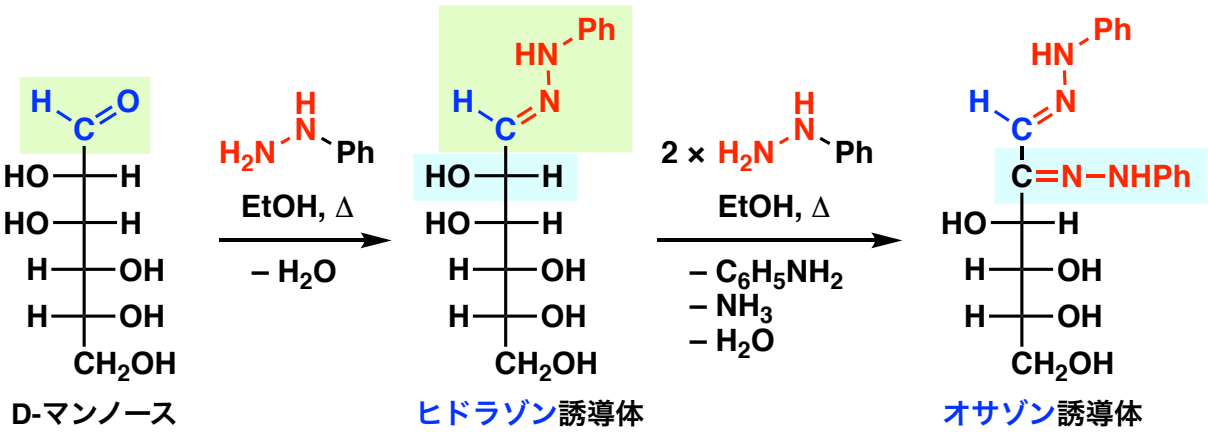


2) ケトースの還元

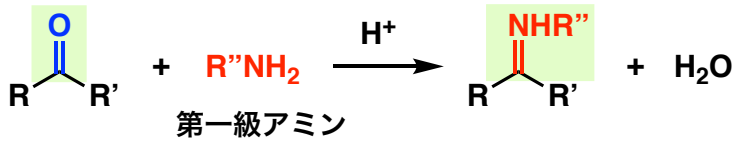


24-7：単糖とアミンの縮合 p1445

アルドースとケトースのカルボニル基はアミン誘導体と縮合反応を起こす

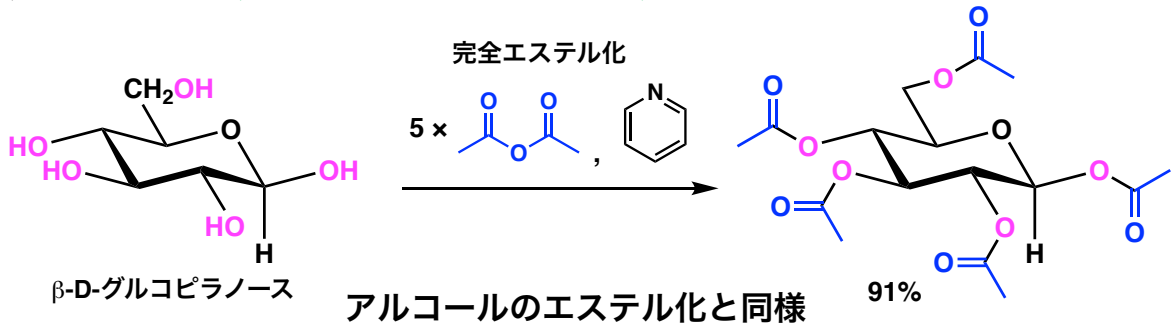


復習：アミン誘導体のカルボニル基への付加反応(17章-9)



24-8：単糖の OH 基の反応 p1446

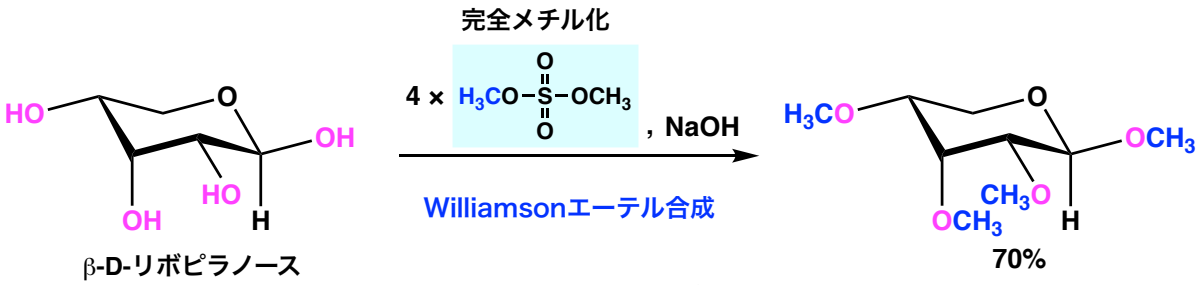
1) エステル化 (復習：19章-9, 20章-2)



アルコールのエステル化と同様

---

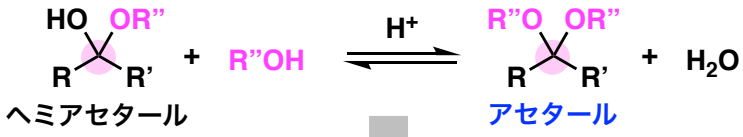
2) アルコールのエーテル化 (復習：9章-6)



アルコールのエーテル化と同様

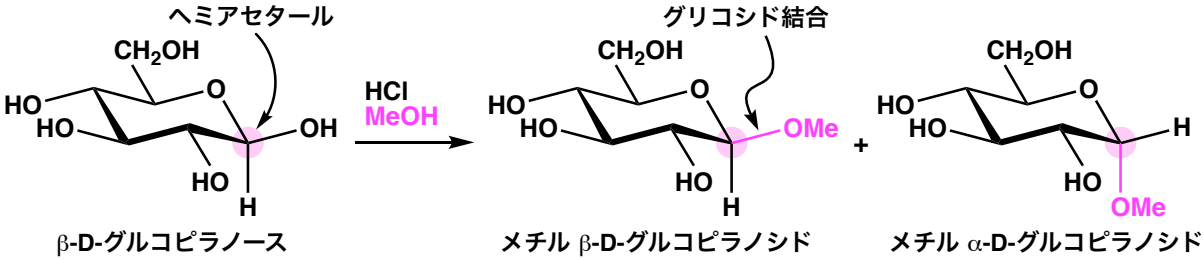
重要：24-8 グリコシド(配糖体)の生成 p1447

復習：ヘミアセタールとアルコールを酸触媒で処理すると
アセタールが生成する(p1028)



グリコシドの生成

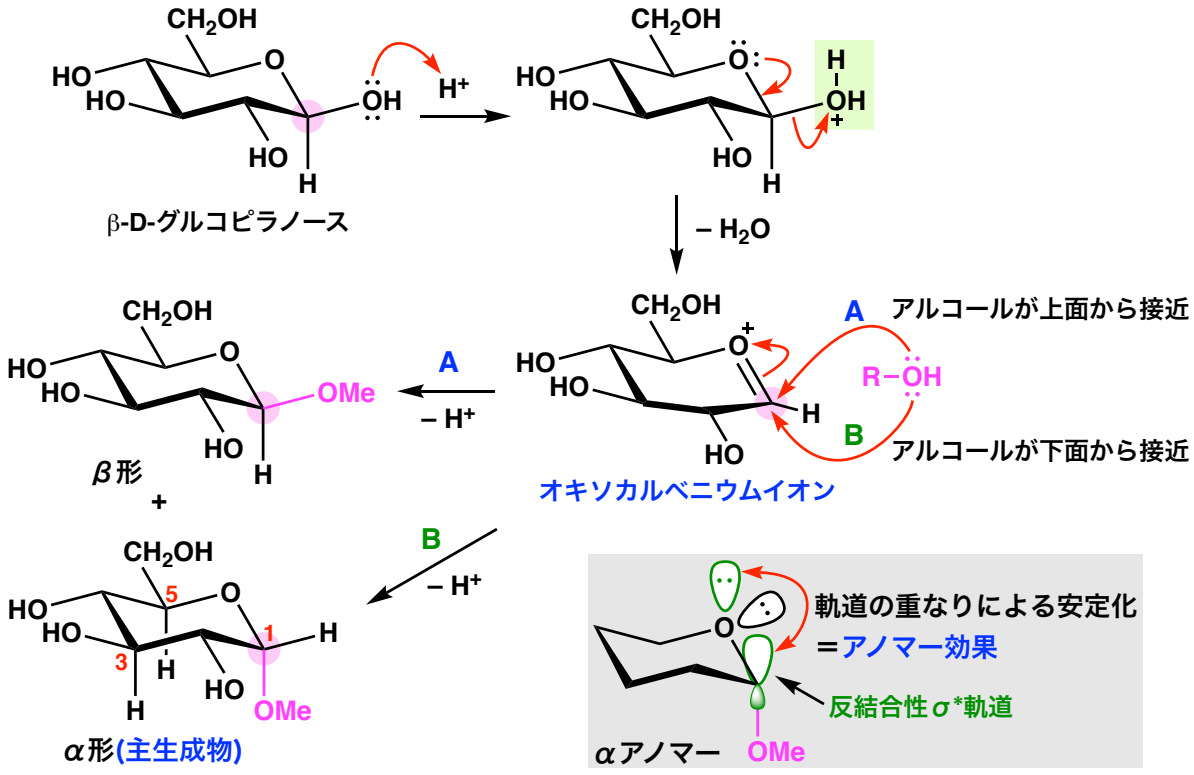
αおよびβ-アノマーの混合物が生成



- 糖のアセタールをグリコシド(glycoside)または配糖体とよぶ
- グリコシドは非還元糖

命名法：糖の名称の最後の”e”を”ide”に置き換える
→グルコース(glucose)の配糖体はグルコシド(glucoside)

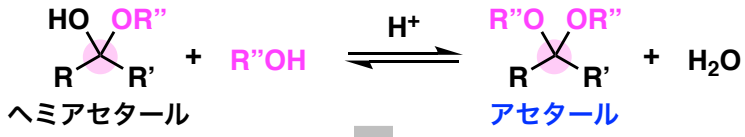
24-8：グリコシド生成の反応機構 p1447



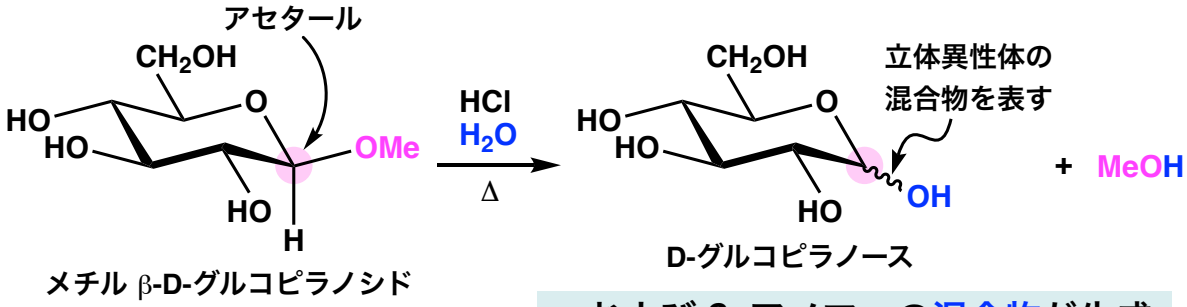
アノマー効果と呼ばれる安定化のため、αアノマーが優先して生成

24-8：グリコシド(配糖体)の加水分解 p1447

復習：ヘミアセタールとアルコールを酸触媒で処理すると
アセタールが生成する(p1028)



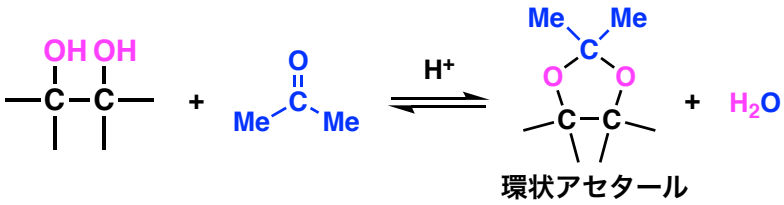
グリコシドの加水分解



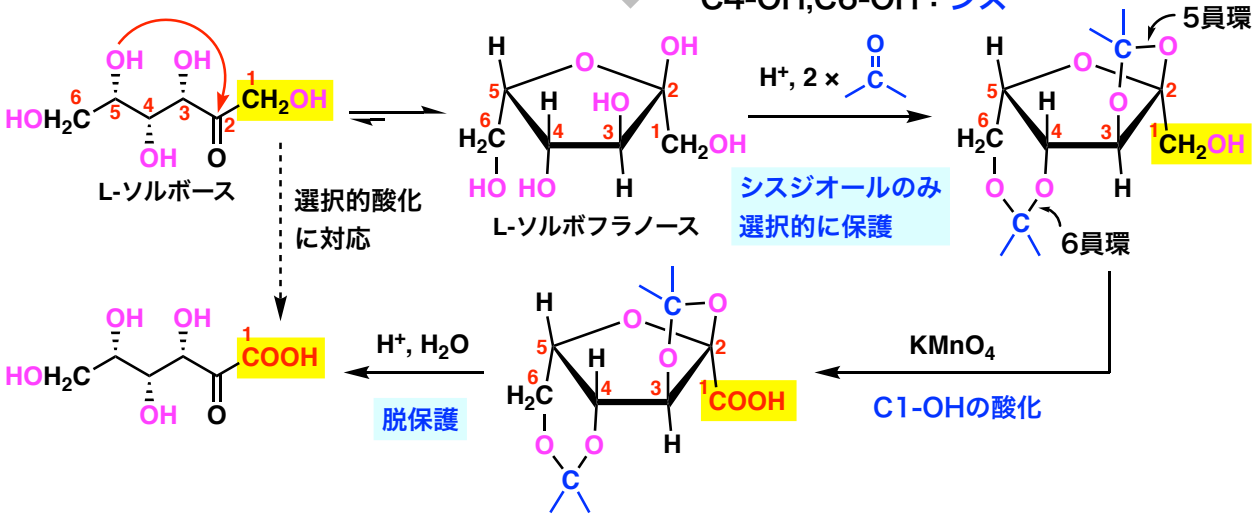
αおよびβ-アノマーの混合物が生成

グリコシドは酸加水分解によって選択的にヘミアセタールに変換できる

24-8：環状アセタールの生成 p1449



シス配置のジオールに対する 5または6員環アセタールは生成しやすい

保護基として利用

C2-OH,C3-OH：シス
C3-OH,C4-OH：トランス
C4-OH,C6-OH：シス