

第3回 糖類(炭水化物)

日紫喜 光良

概要

- ①単糖分子の構造と性質
- ②主な単糖
- ③二糖・多糖

- ④複合糖質

イラストレイテッド生化学 第7章(糖質とは?)、ならびに、
第14章(グリコサミノグリカンと糖タンパク質)の一部に相当

糖質(炭水化物)の役割

- エネルギー源
- エネルギー貯蔵形態
 - デンプン
 - グリコーゲン
- 細胞膜成分
 - 糖タンパク質の原料
- 構造の構成要素
 - 細菌の細胞壁
 - 昆虫の外骨格
 - 植物繊維のセルロース
 - 細胞外マトリクスを構成するグリコサミノグリカンの原料

など

炭水化物の種類と例

- 多糖
 - 植物では
 - でんぷん(アミロースとアミロペクチン)
 - セルロース:ヒトは消化できない として貯蔵
 - 動物ではグリコーゲンとして貯蔵
- (オリゴ糖)
- 二糖
 - ラクトース:ガラクトースとグルコース
 - ショ糖:フルクトースとグルコース
- 単糖
 - グルコース(ブドウ糖)
 - ガラクトース

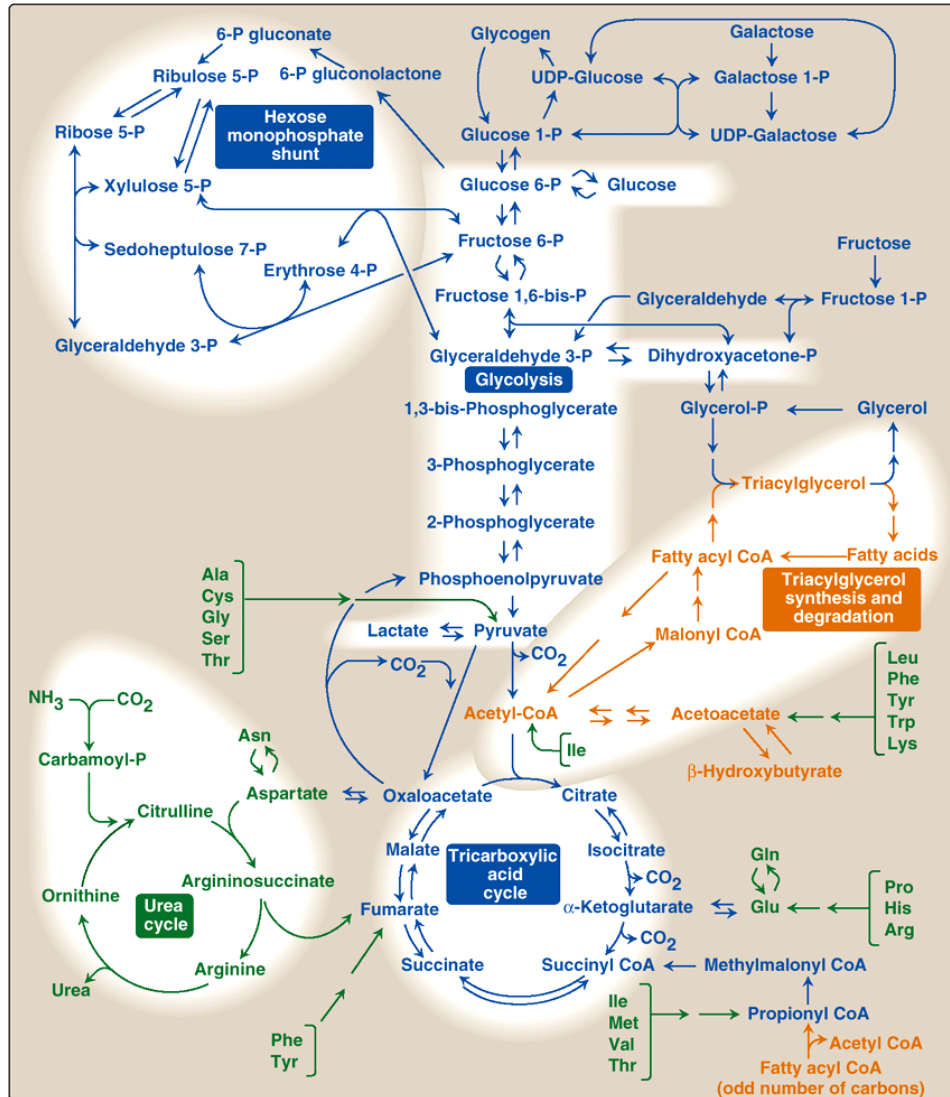
単糖の分類: 炭素数で

炭素数	一般名	例
3	トリオース	グリセルアルデヒド
4	テトロース	エリトロース
5	ペントース	リボース
6	ヘキソース	グルコース
7	ヘプトース	セドヘプツロース
9	ノノース	ノイラミン酸

何に注目して記憶するか？

- 炭素の数
- 官能基の種類、数、位置

代謝経路における炭素の数の変化



炭素数6 (グルコースなど)

炭素数3の中間代謝物

× 2分子 (以下略)

CO₂

炭素数2の中間代謝物

炭素数4の
中間代謝物

CO₂

炭素数6の
中間代謝物

炭素数5の
中間代謝物

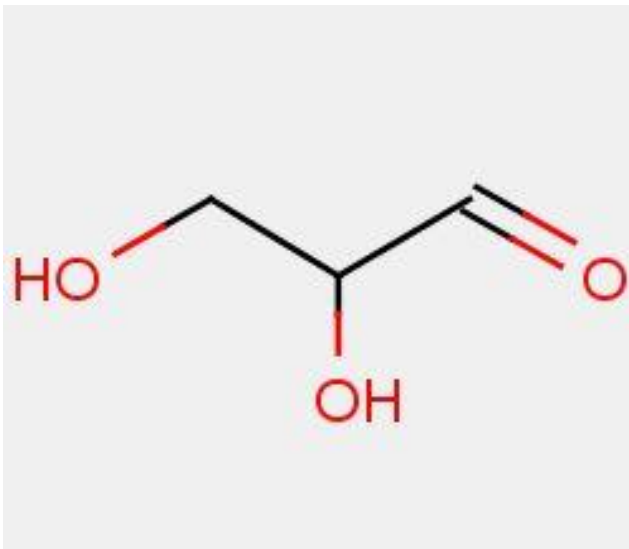
CO₂

単糖

- Cが3個以上7個まで直線状(直鎖状)に結合
 - 天然には環状構造をとることが多い
- 一番端のCがCHO-(アルデヒド基) または端から2番目のCがC=O (ケトン)
 - アルデヒド基をもつもの: アルドース
 - ケトン基をもつもの: ケトース
- その他のCには、HとOHが両方結合する。
 - 終端にはOHが1つとHが2つ

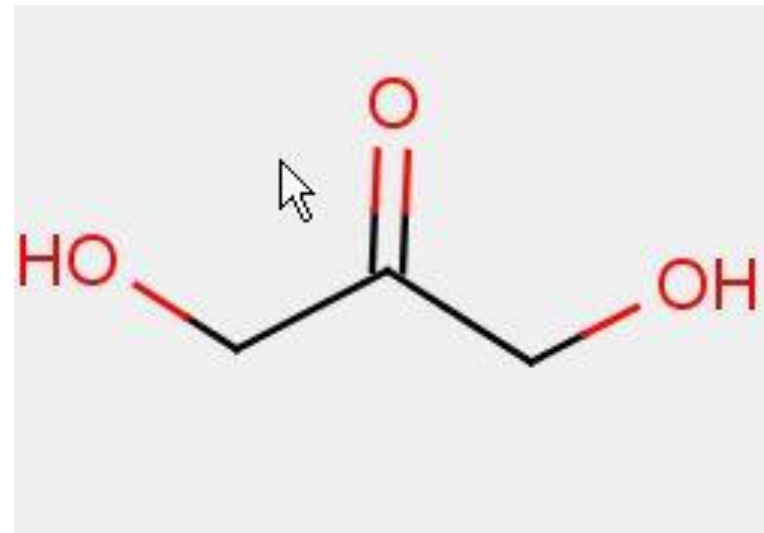
アルドースとケトース

アルドース



グリセルアルデヒド

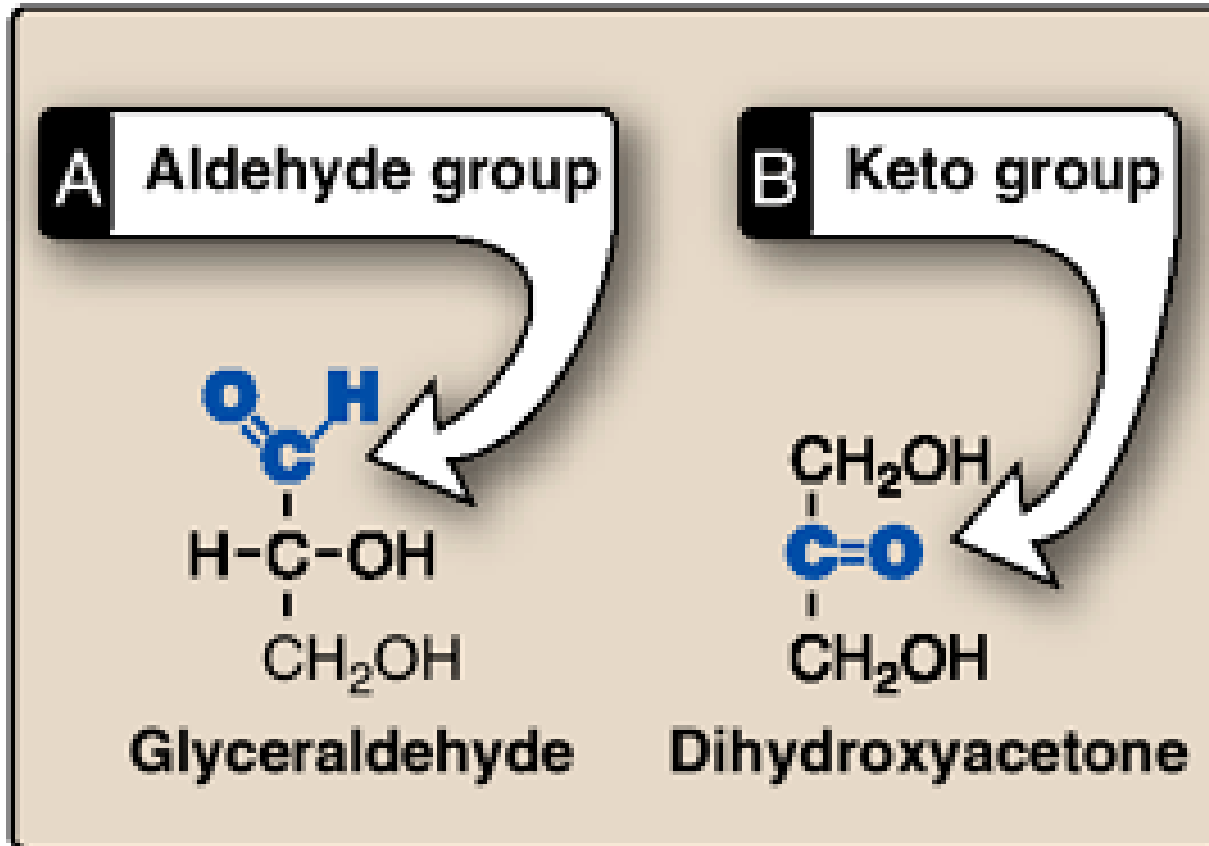
ケトース



ジヒドロキシアセトン

(上の図で、Cと、Cに結合する水素は省略している)

アルドースとケトース



グリセルアルデヒド

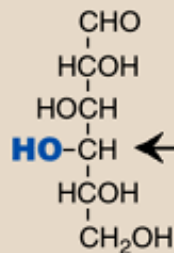
ジヒドロキシアセトン

化学式はいずれも $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$

イラストレーテッド生化学 図7. 2

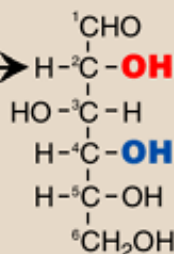
ガラクトース

Galactose



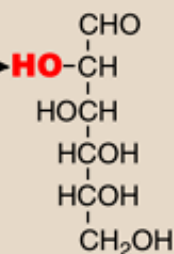
グルコース

Glucose



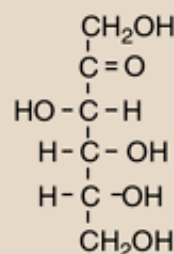
マンノース

Mannose



フルクトース

Fructose



C-4 epimers

C-2 epimers

Isomers

化学式はいずれも $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$

C-4 エピマー

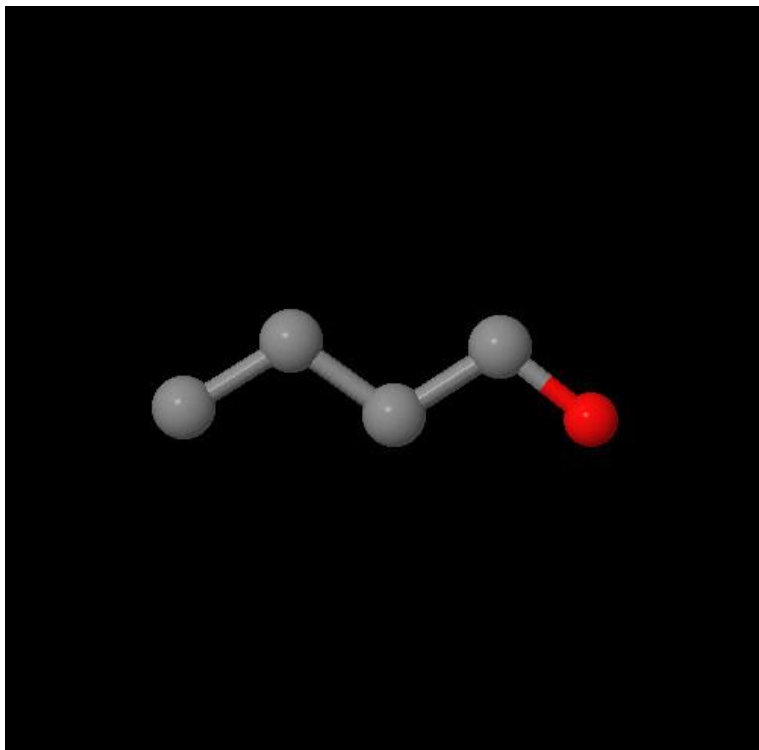
(特別な異性体)

異性体

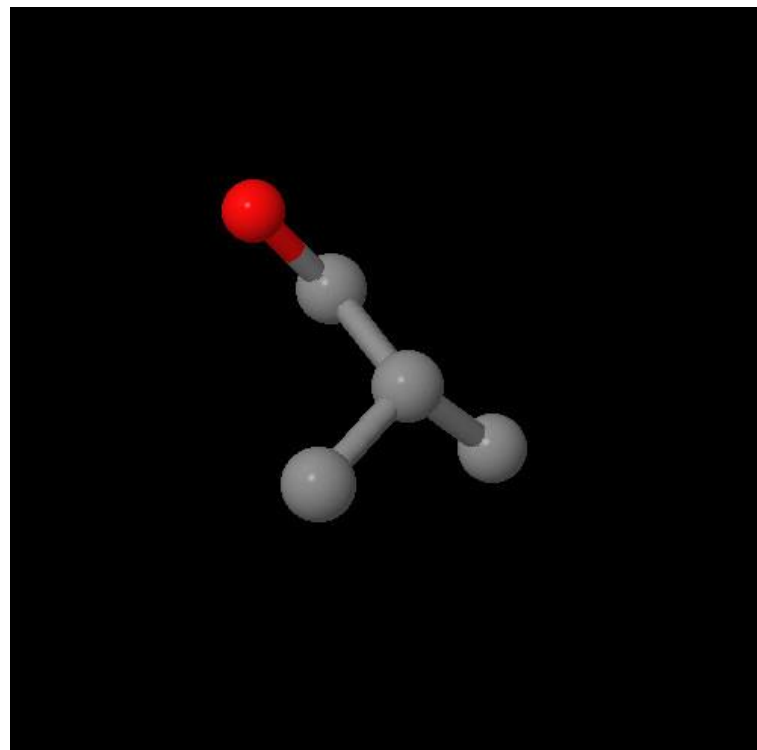
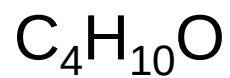
異性体とは

- 化学式は同一だが構造が異なる分子、またはそのような分子からなる化合物を異性体 (isomer) という。
 - 構造異性体
 - 立体異性体
 - エナンチオマー
 - ジアステレオマー
 - エピマー

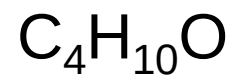
構造異性体の例



ブタノール



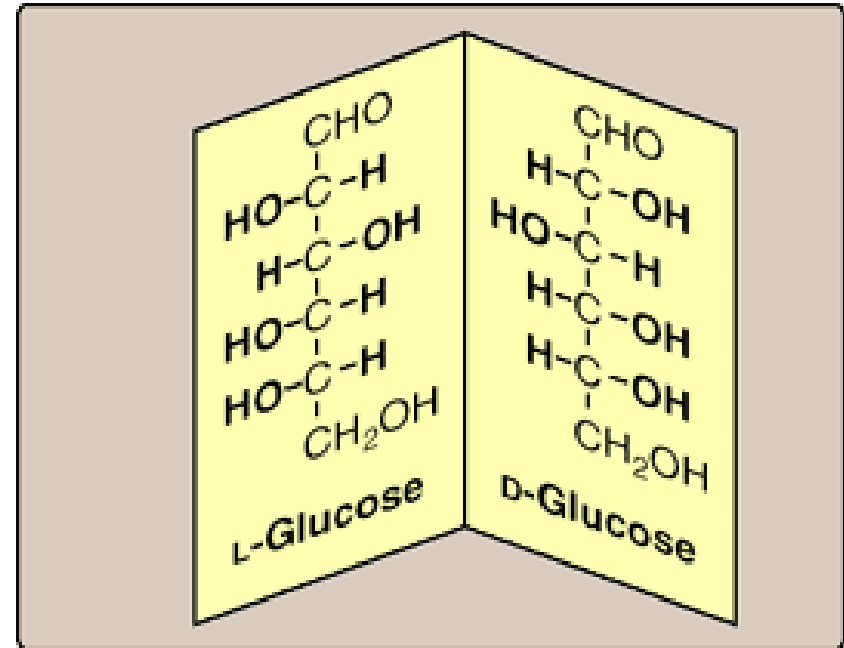
イソブタノール



エナンチオマー

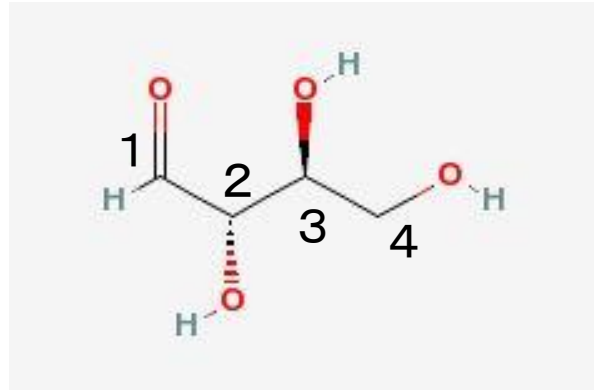
- 互いに鏡像の関係にあって、重ねあわすことのできない一対の分子種的一方
 - エナンチオ異性
 - エナンチオマーの関係

鏡像異性体ともいう

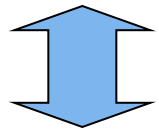


D-グルコースとL-グルコース。ヒトの場合、ほとんどの糖はD-糖。

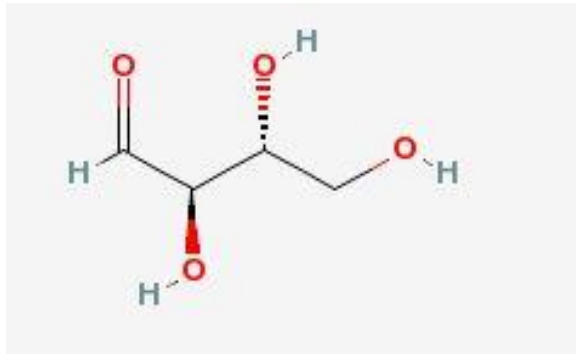
ジアステレオマー



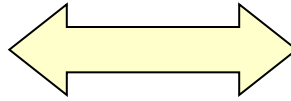
(2S,3S)-2,3,4-trihydroxybutanal
L-エリトロース



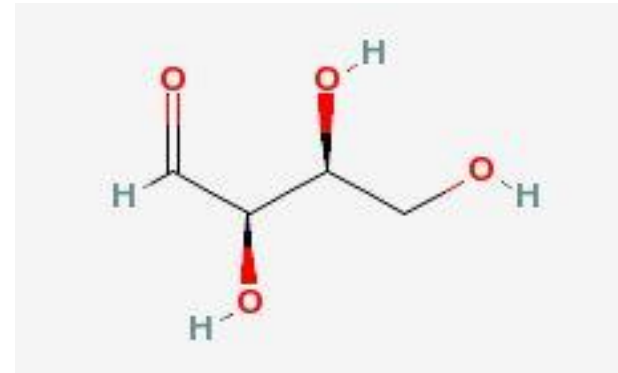
互いにエナンチオマー



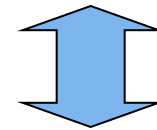
(2R,3R)-2,3,4-trihydroxybutanal
D-エリトロース



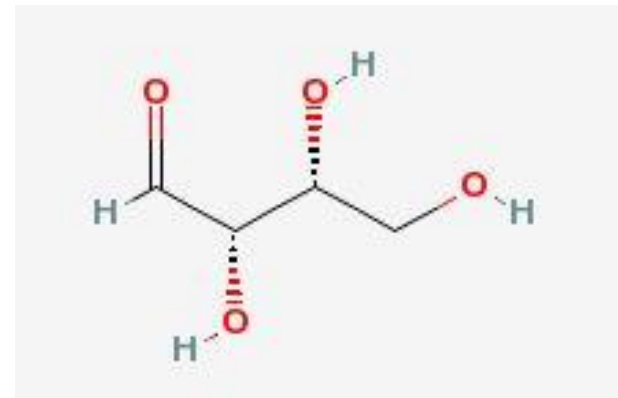
エナンチオマー
でない



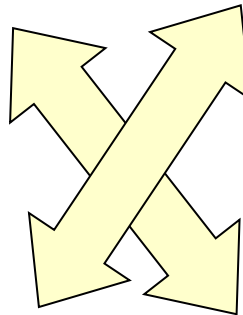
(2R,3S)-2,3,4-trihydroxybutanal
L-トレオース



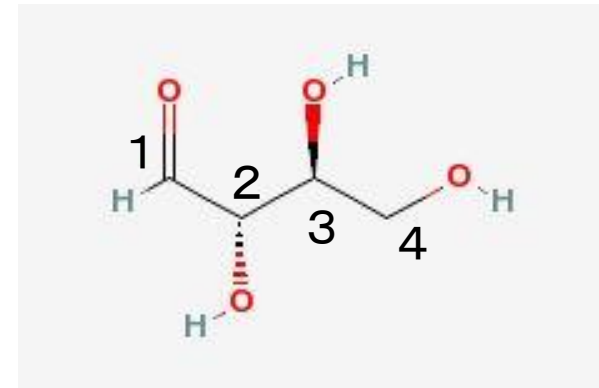
互いにエナンチオマー



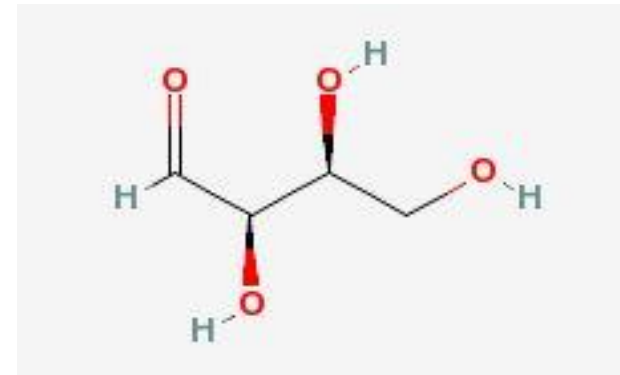
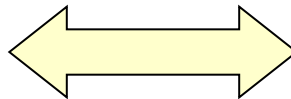
(2S,3R)-2,3,4-trihydroxybutanal
D-トレオース



エピマー



(2S,3S)-2,3,4-trihydroxybutanal
L-エリトロース



(2R,3S)-2,3,4-trihydroxybutanal
L-トレオース

ジアステレオマーのうち、

ただ1つの特定の炭素原子についての空間配置
のみが異なる糖質の異性体どうし

まとめ：立体異性体の種類

立体異性体 例：グルコースの立体異性体全体

エナンチオマー（鏡像異性体）

例： D-グルコースとL-グルコース

ジアステレオマー

エピマー

例： D-グルコースとD-マンノース

その他の立体異性体

例： D-グルコースとD-フルクトース ¹⁷

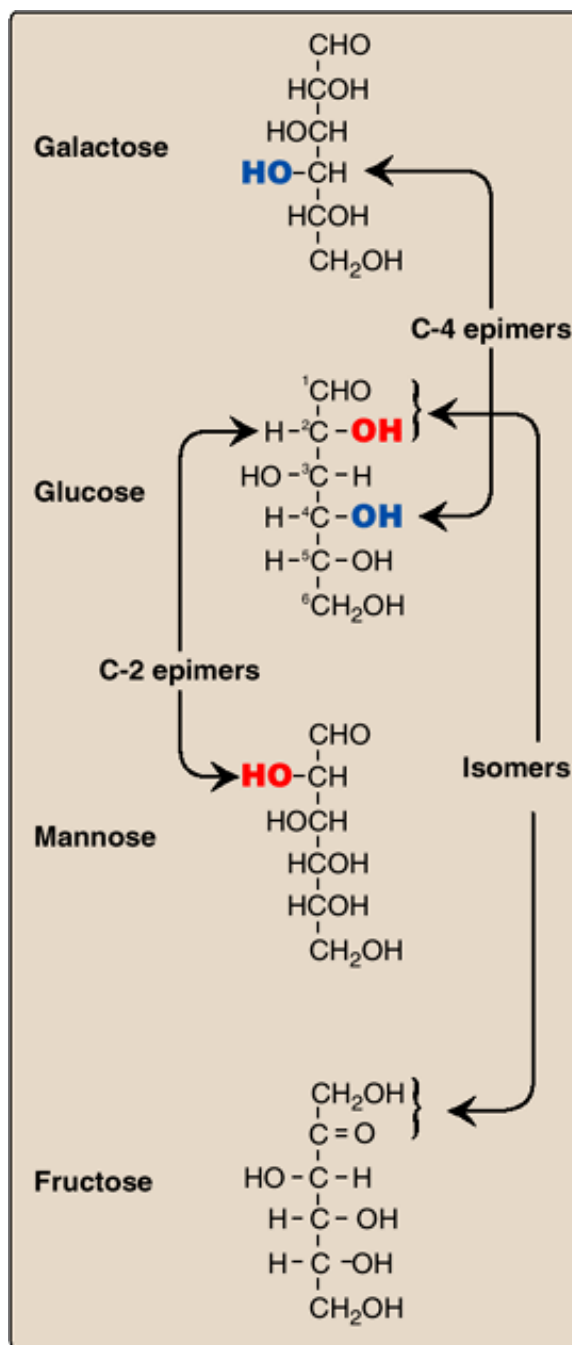
ガラクトース

D-グルコース

C-2 エピマー

マンノース

フルクトース

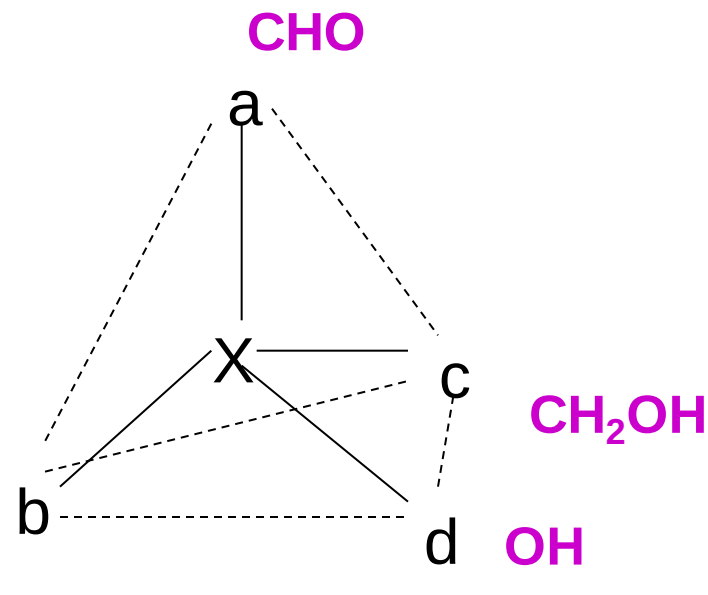
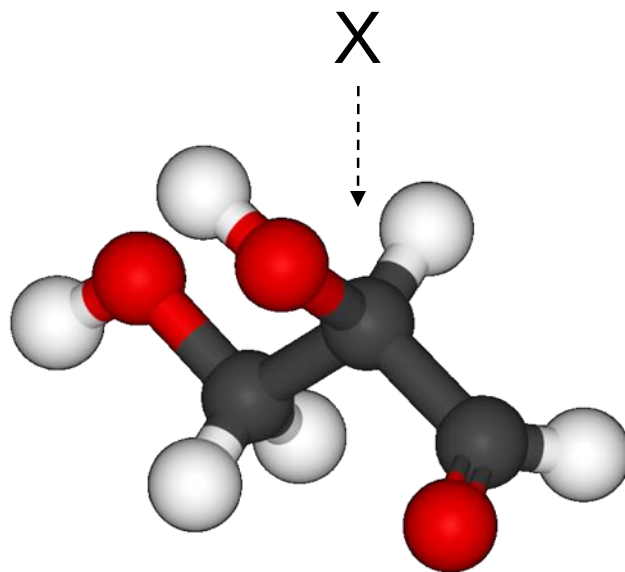
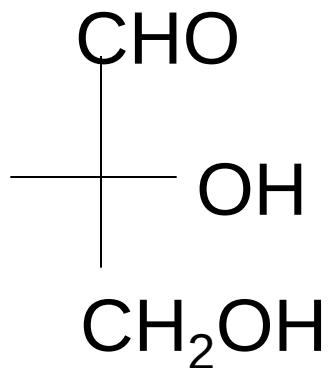


C-4 エピマー

異性体

立体異性体の表現： フィッシャー投影式(1)

C3糖



D-グリセルアルデヒド
(フィッシャー投影式)

どうしてOHが右か？

Xが2番目のCの
とき、a~dに何が
はいるか？

ここまでのまとめ(1)

- アルデヒド基をもつ単糖をアルドースと呼び、ケト基をもつ単糖をケトースと呼ぶ。
- 単糖がグリコシド結合でつながったものが二糖、オリゴ糖、多糖である。

ここまでのまとめ(2)

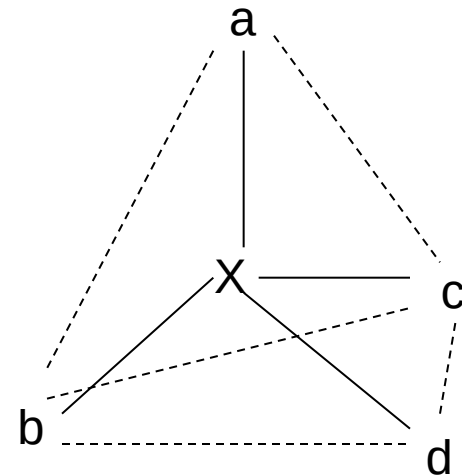
- 同じ化学式を持ちながら異なる構造を持つ化合物を異性体と呼ぶ。
- もし2つの単糖の異性体間でただ1つの特定の炭素原子についての空間配置のみが異なる場合は(カルボニル炭素を例外として)、互いにエピマーの関係にあると定義する。
- もしも1対の単糖が互いに鏡像の関係にある場合(エナンチオマー)は、それぞれD-糖、L-糖と呼ばれる。
 - グリセルアルデヒドで、中心になる炭素原子についている水酸基(-OH)が、フィッシャー投影式で右(D)か左(L)か。
 - 問題とする単糖はどちらのグリセルアルデヒドと「同じ構造」か？

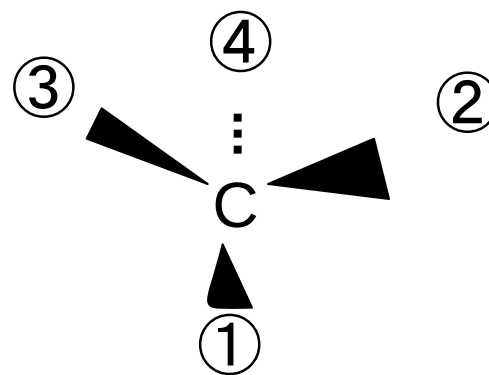
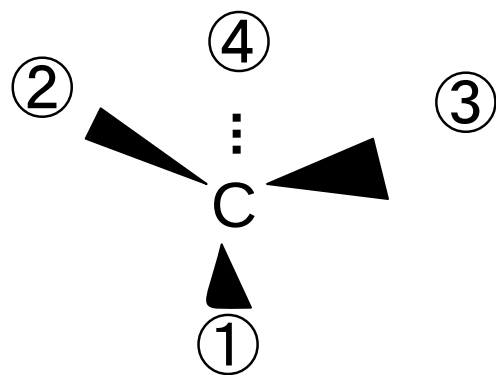
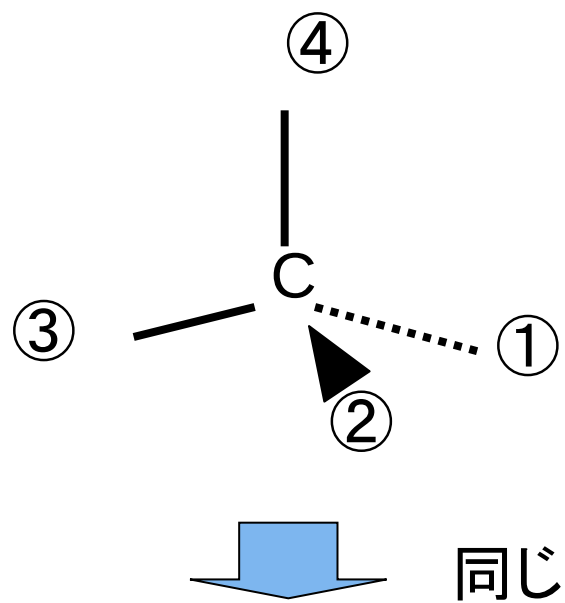
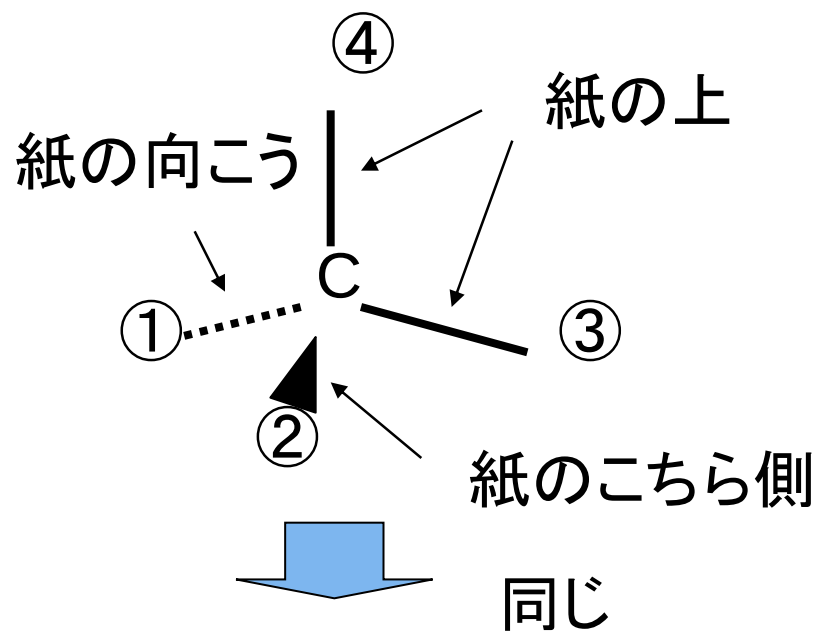
キラリティ

- 実像とそれ自身の鏡像とが重ね合わせられない物質のことを、キラルである、または、キラリティをもつ、という。
 - 右手と左手の関係
 - 重ねられる物質は、アキラルである、という

キラル中心

- 中心となる原子をXとして、
- そのまわりに4つの異なる構造a, b, c, dが結合し、正四面体構造をつくっているとき、
- Xをキラル中心という。
- Xは炭素原子であることが多い。



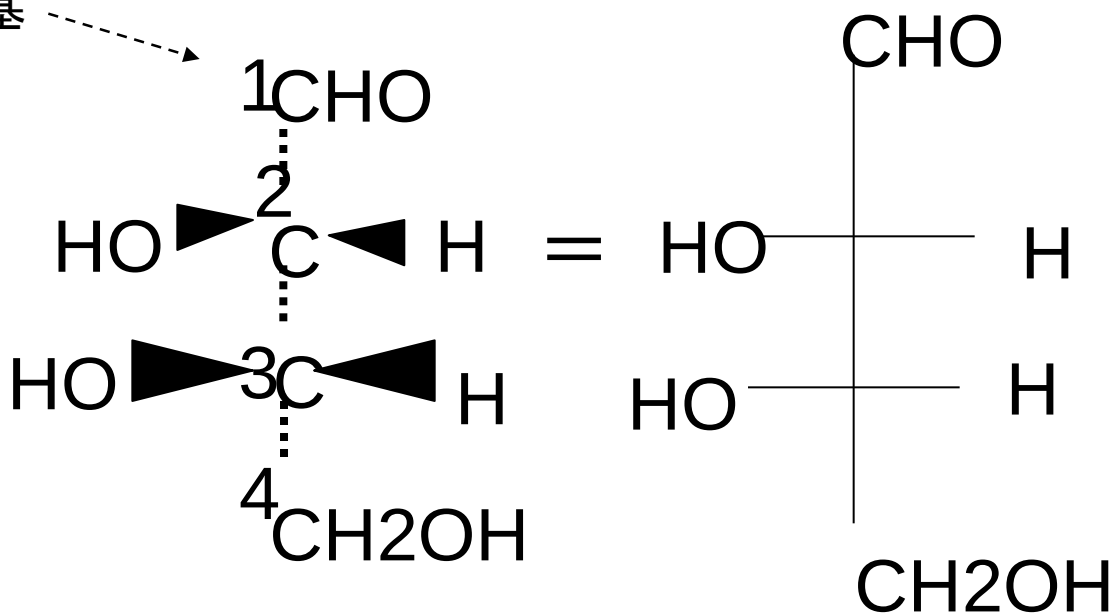


フィッシャー投影式：要点

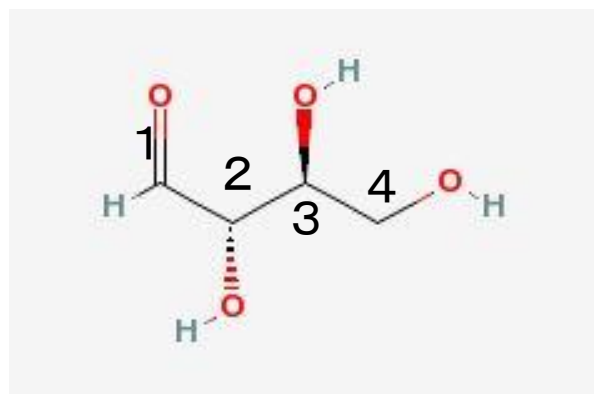
縦棒：カルボニル基の炭素が上になるように炭素を並べる。

横棒：キラル中心の炭素に結合した原子は紙の手前に向かっていている。

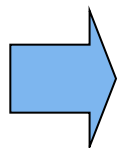
カルボニル基



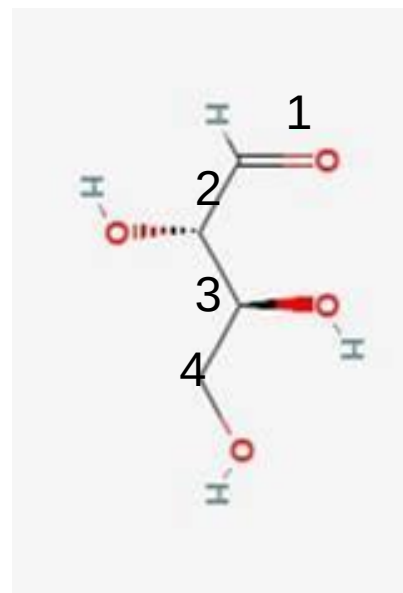
フィッシャー投影式への変換(1)



(2S,3S)-2,3,4-trihydroxybutanal
L-エリトロース



カルボニル基のついで
る炭素(1番)を上におい、
番号をふる。

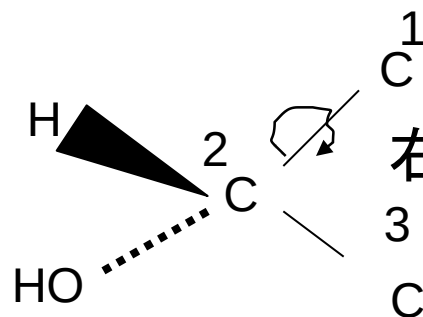


フィッシャー投影式への変換(2)

2番の炭素についているOHとHが、
上向きになるように1-2間のC-C
結合を回す。

#1~3のCは
平面上

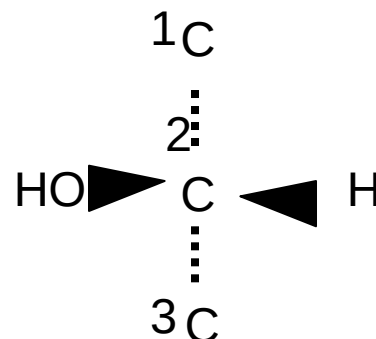
図では



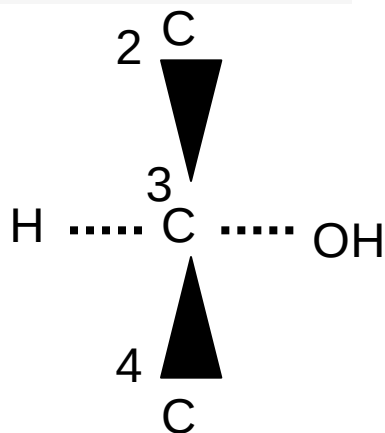
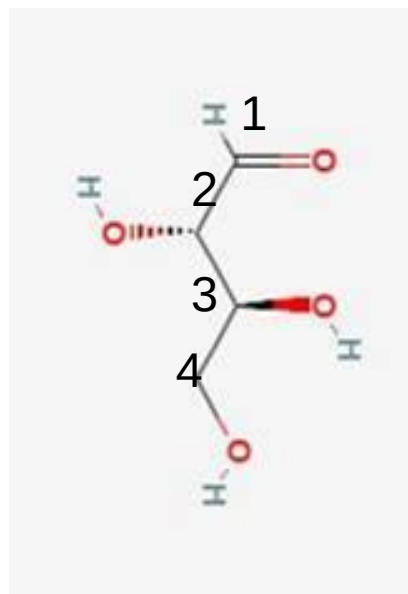
右90度回転



このとき3
番目のC
のまわりは

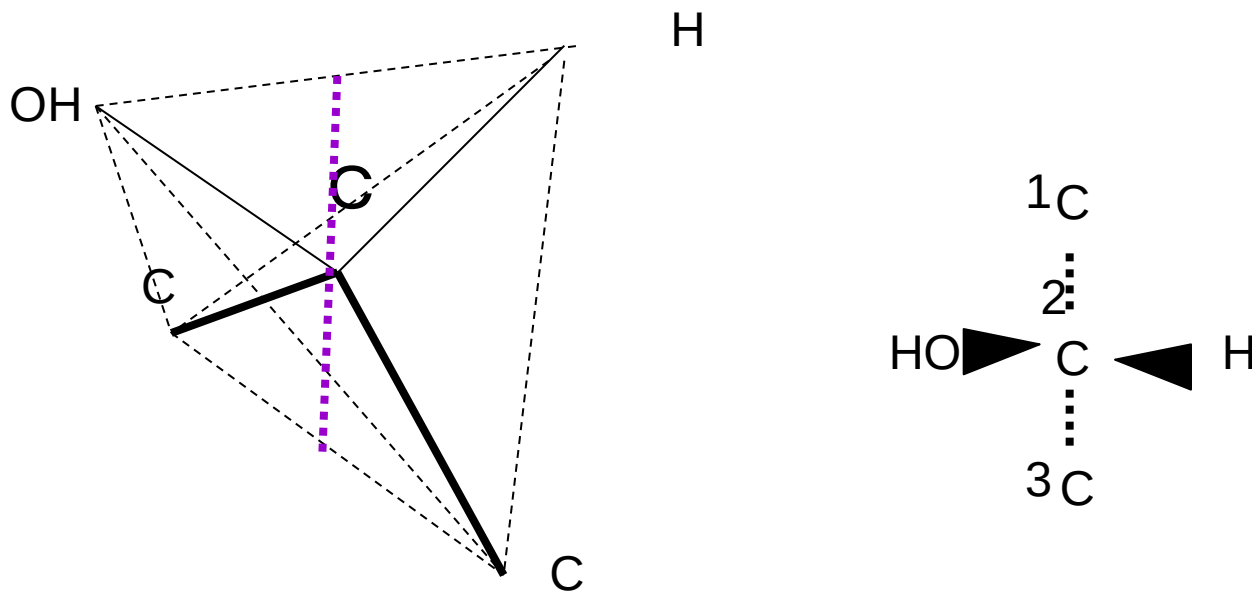


#1, 3のCは
平面の向こ
う側



(注) 正四面体の構造

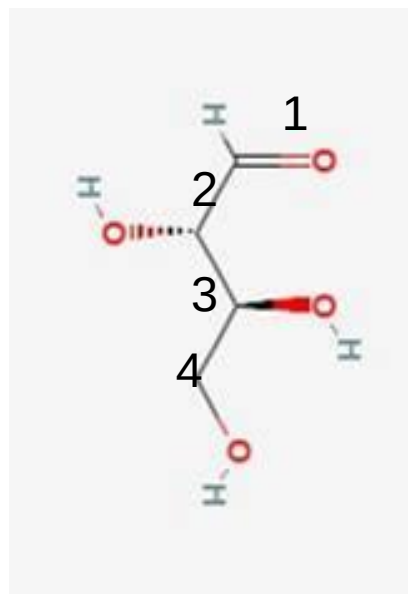
正四面体の向かい合う2本の辺と正四面体の中心とでできる2つの平面は互いに直交する



中心のCはOH-H, C-Cのそれぞれ中点を結ぶ線(紫色)上にある。

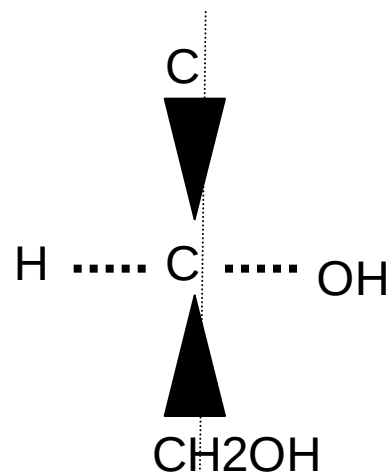
フィッシャー投影式への変換(3)

もとの構造式



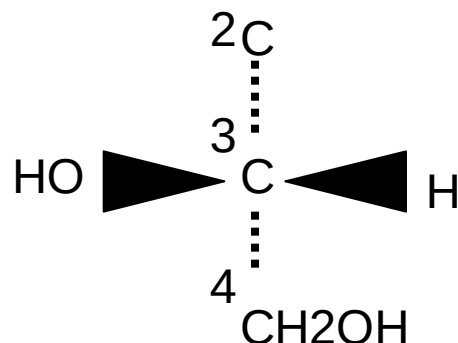
3番の炭素についているOHとHが、
上向きになるように2-3間のC-C
結合を軸として回す。

今の状態では



右90度回転

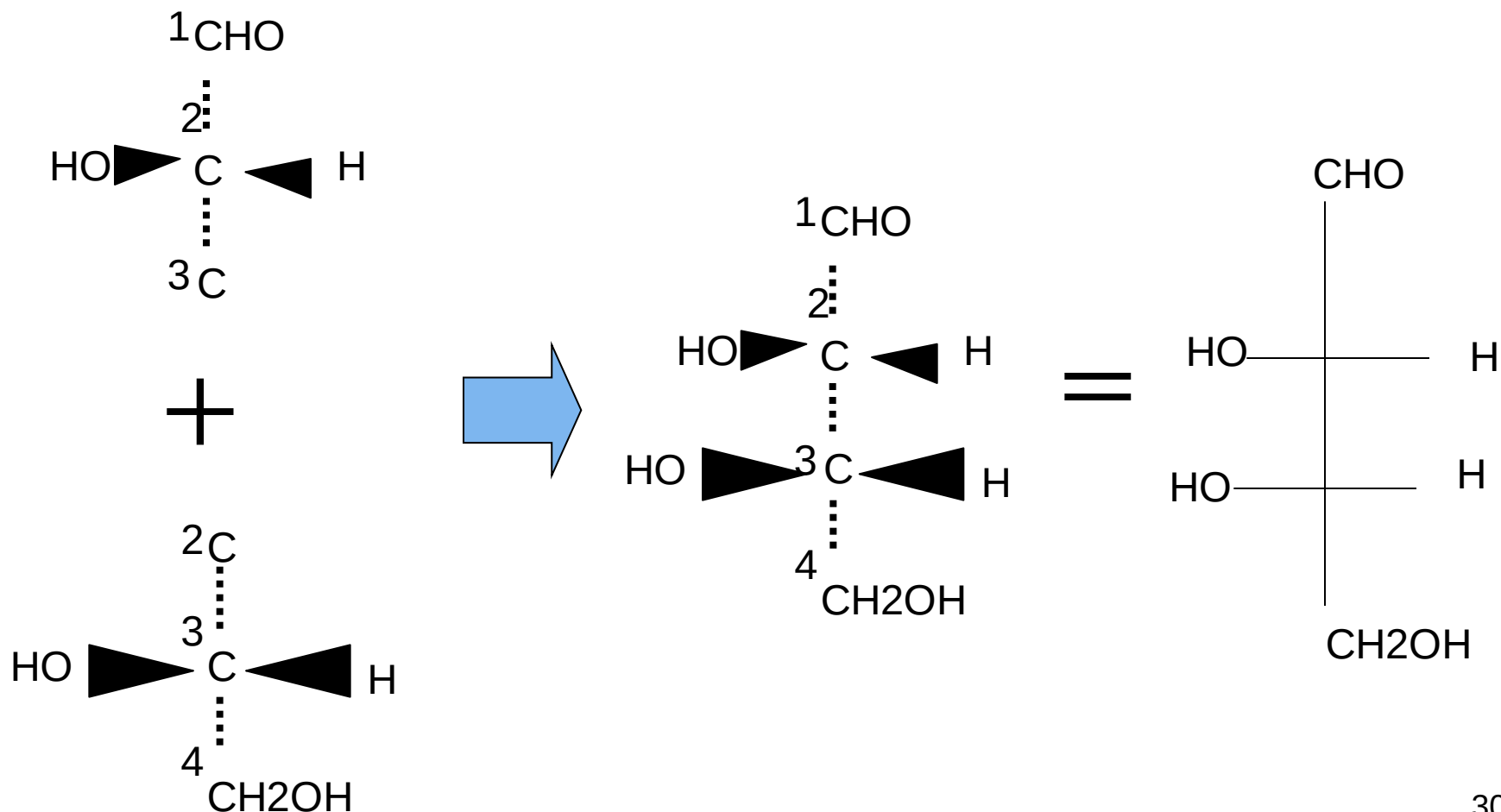
回転後



このとき、2番の炭素のまわりの位置
関係はかわらない

フィッシャー投影式への変換(4)

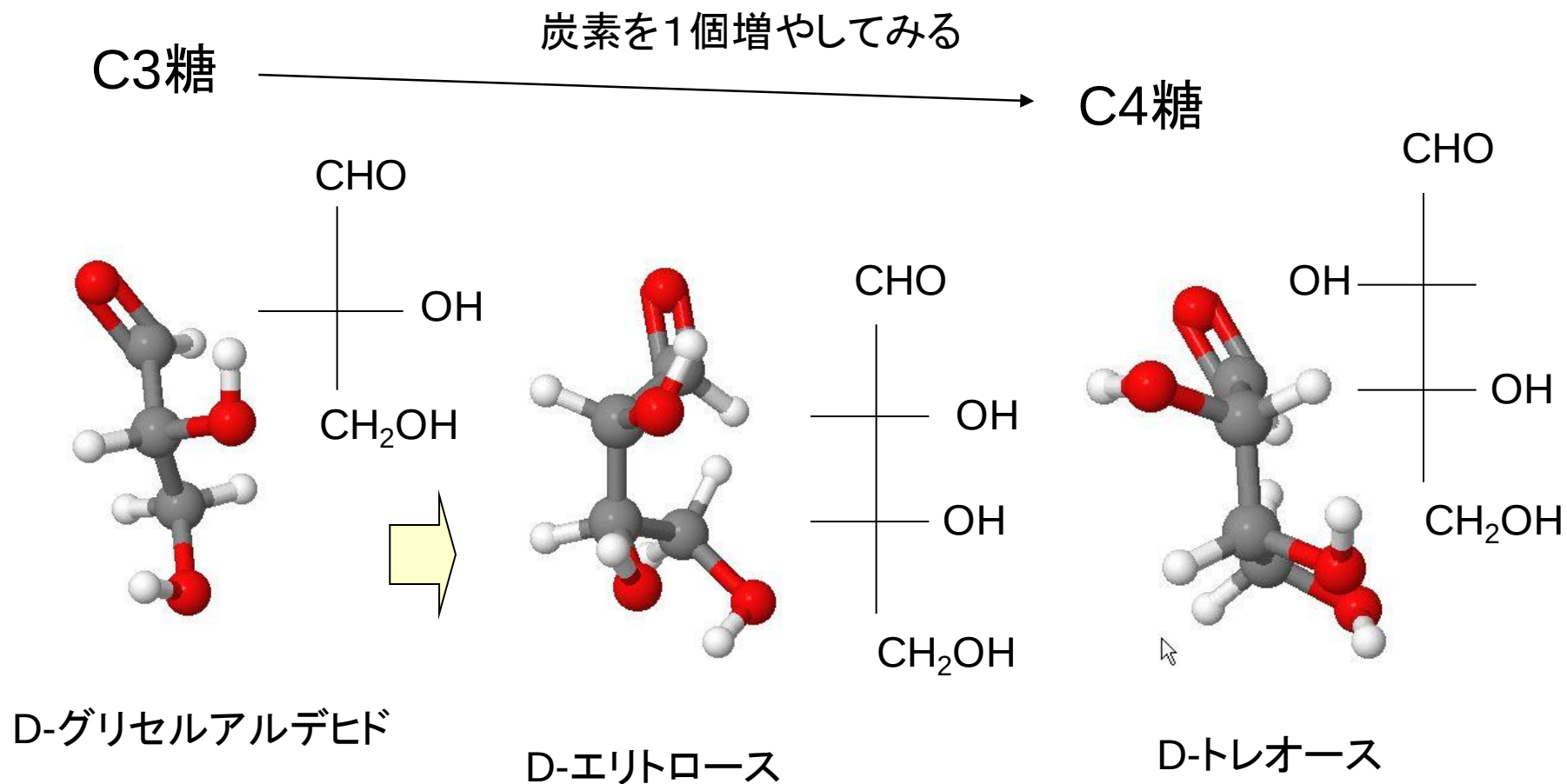
以上をまとめると、



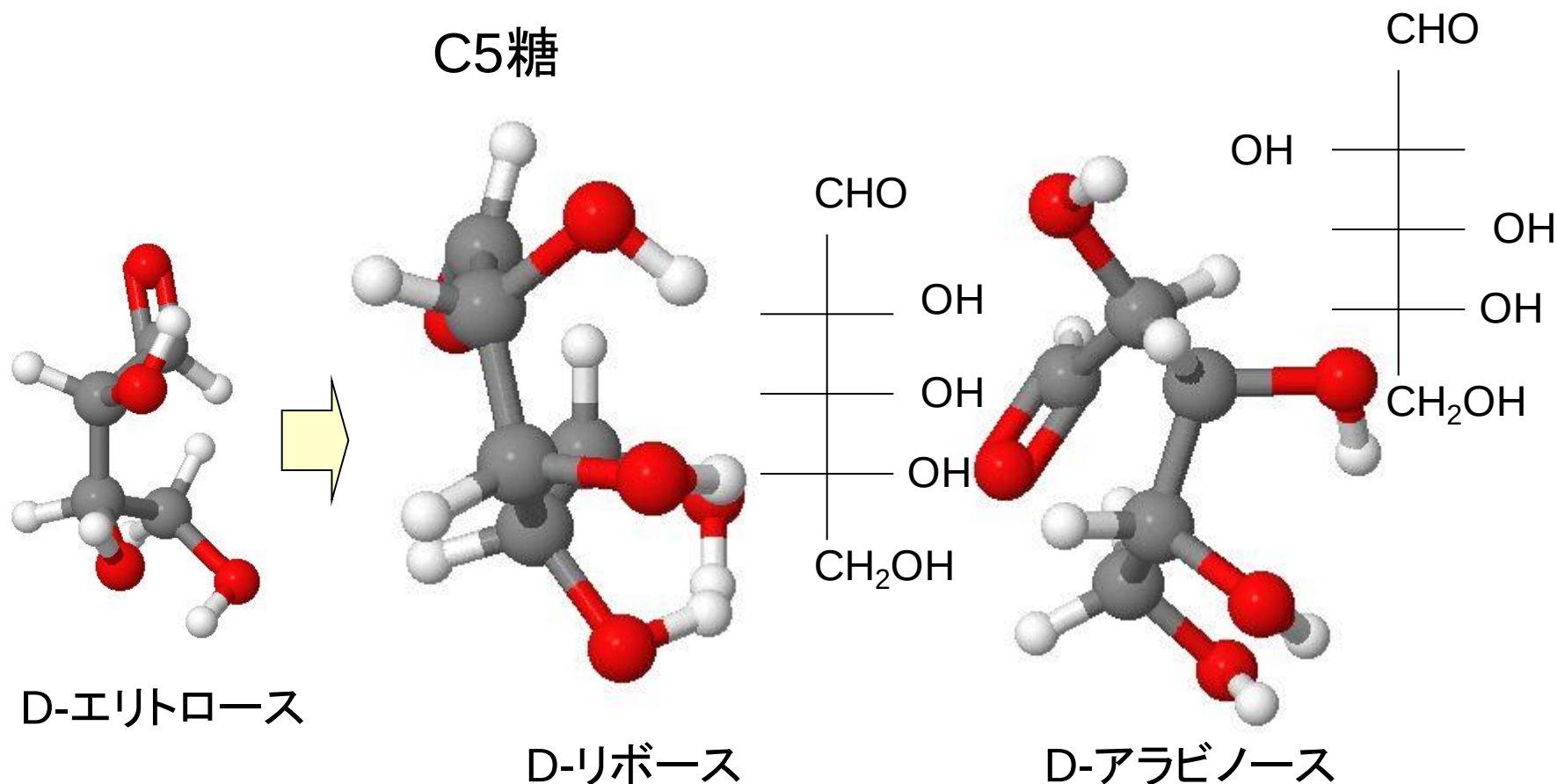
フィッシャー投影式への変換(5)

- 実際の理解に際しては、
 - 物質の名称はフィッシャー投影式とセットで覚える。
 - フィッシャー投影式だけで説明できるが、構造との関係がわかれば理解の助けになる。

単糖（アルドース）の例



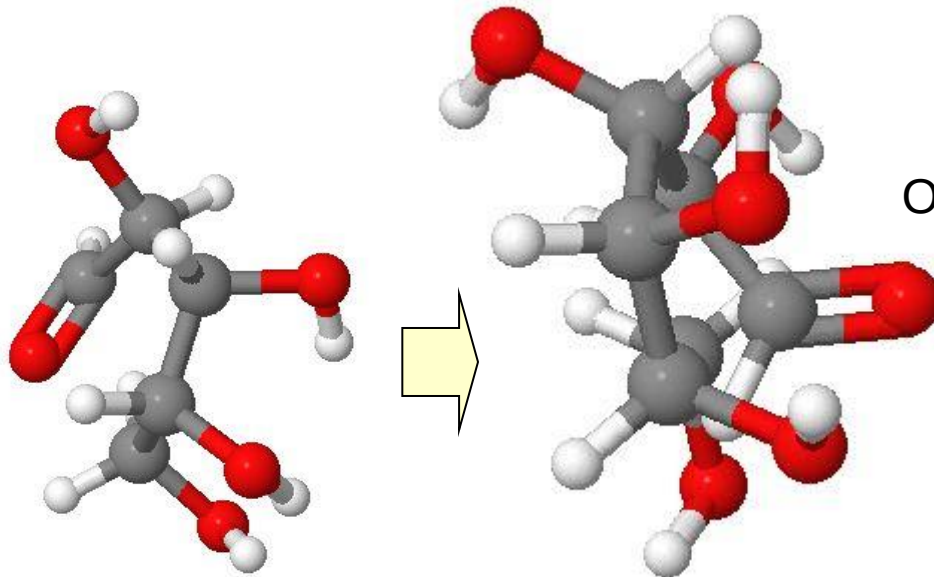
単糖(アルドース)の例(2)



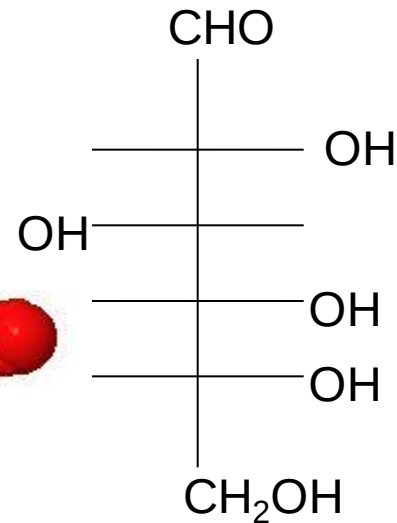
フィッシャーの投影式にあわせて原子間の結合をねじった。実際の分子がこのような形をしているわけではない。

単糖(アルドース)の例(3)

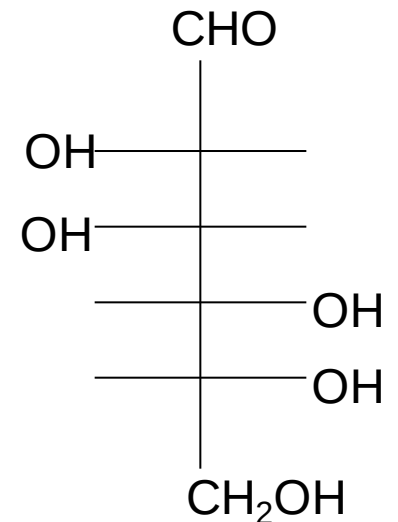
C6糖



D-アラビノース D-グルコース



D-グルコース



D-マンノース

D-グルコースの
C-2エピマー

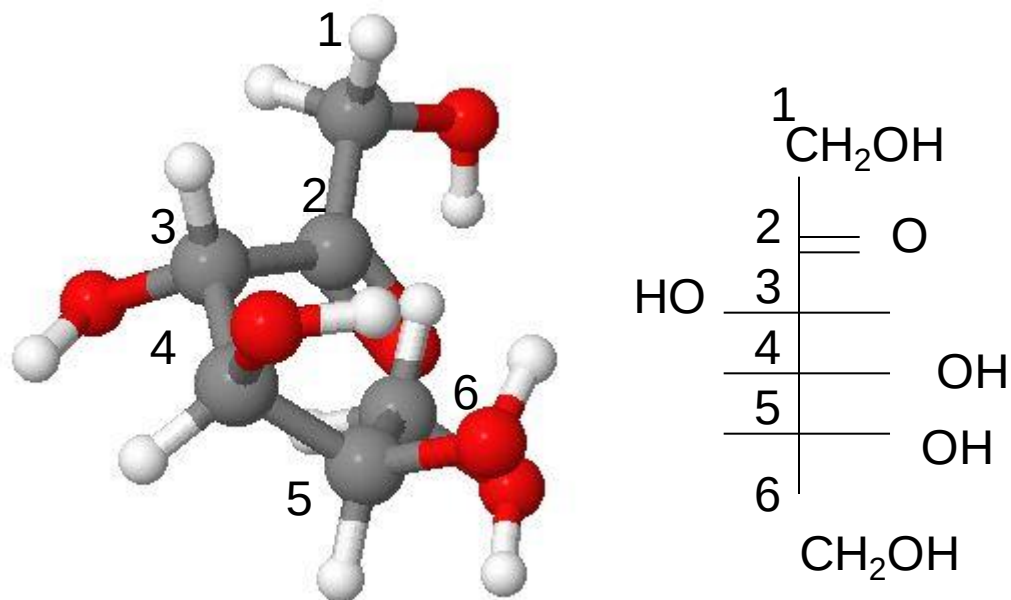
フィッシャーの投影式にあわせて原子間の結合をねじった。実際の分子がこのような形をしているわけではない。

D-アルドース一覧

$ \begin{array}{c} \text{H}-\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} $ D-グリセルアルデヒド							
$ \begin{array}{c} \text{H}-\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} $ D-エリトース				$ \begin{array}{c} \text{H}-\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} $ D-トレオース			
$ \begin{array}{c} \text{H}-\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} $ D-リボース		$ \begin{array}{c} \text{H}-\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} $ D-アラビノース		$ \begin{array}{c} \text{H}-\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} $ D-キシロース		$ \begin{array}{c} \text{H}-\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} $ D-リキノース	
$ \begin{array}{c} \text{H}-\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} $ D-アロース	$ \begin{array}{c} \text{H}-\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} $ D-アルトース	$ \begin{array}{c} \text{H}-\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} $ D-グルコース	$ \begin{array}{c} \text{H}-\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} $ D-マンノース	$ \begin{array}{c} \text{H}-\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} $ D-グルース	$ \begin{array}{c} \text{H}-\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} $ D-イドース	$ \begin{array}{c} \text{H}-\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} $ D-ガラクトース	$ \begin{array}{c} \text{H}-\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} $ D-タロース

Wikipedia「アルドース」より

単糖(ケトース)の例

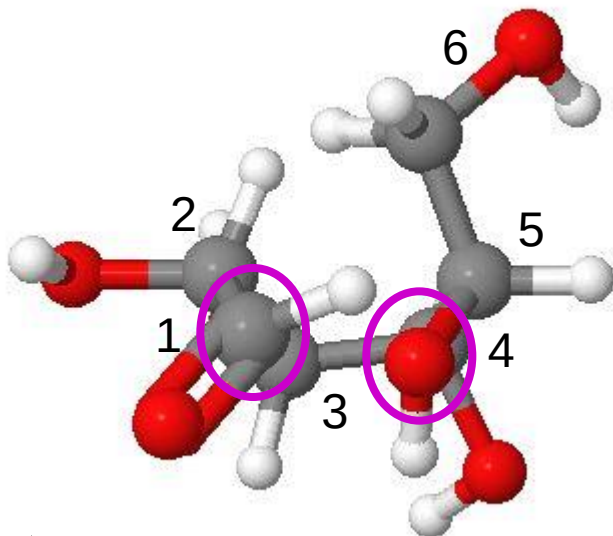


D-フルクトース

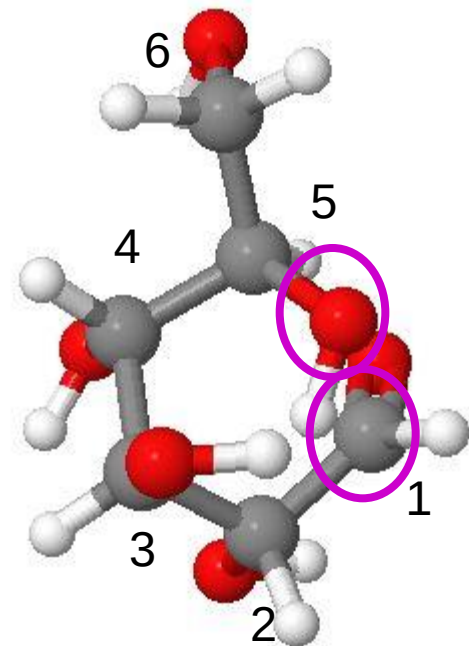
フィッシャーの投影式にあわせて原子間の結合を回転させた。
実際の分子がこのような形をしているわけではない。

単糖の環化

- アルドースのもっとも末端のキラル中心炭素（つまり、端から2番目のヒドロキシ基）についているヒドロキシ基は、アルデヒド炭素に接近しやすい位置にある。

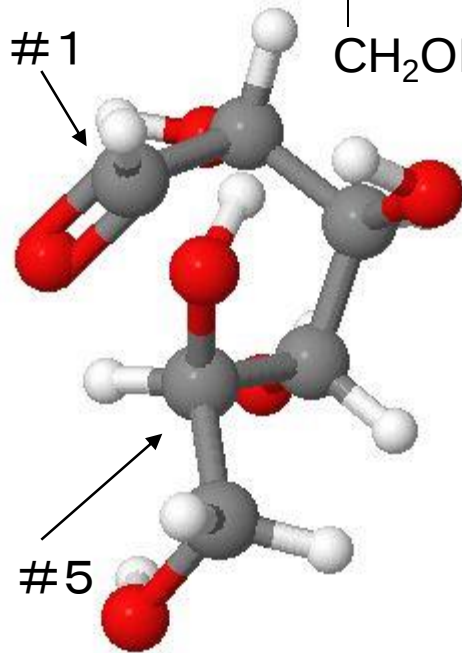
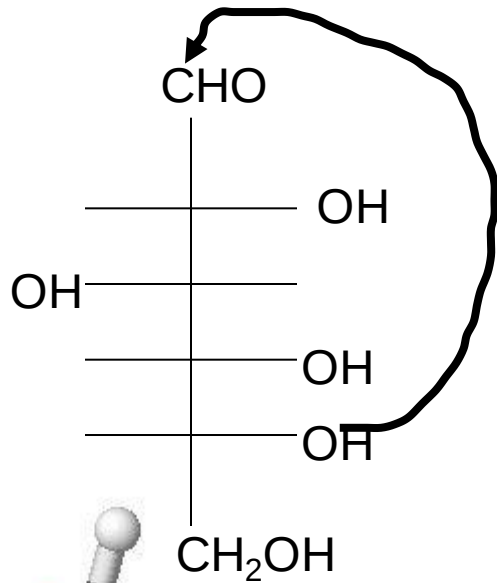


違う視点から見ると

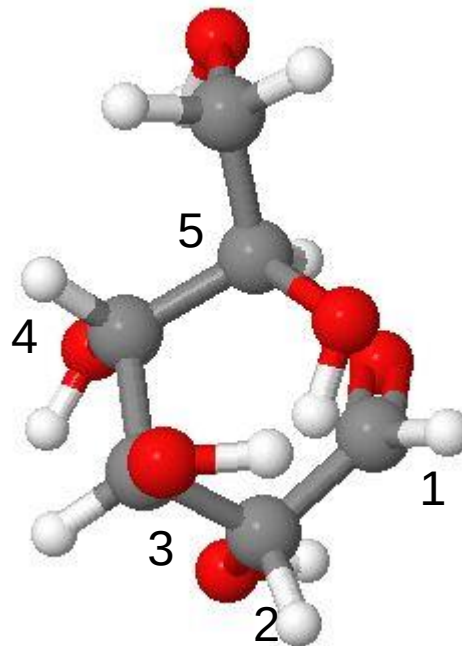


D-グルコースの場合、#5の-OHが#1のアルデヒド炭素にもっとも接近しやすい

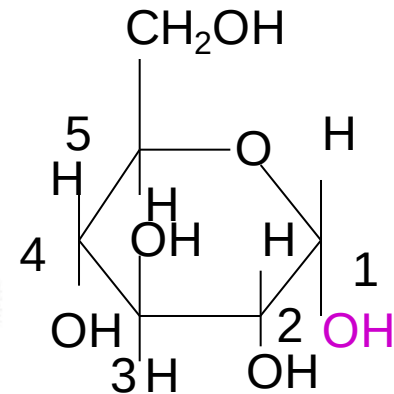
単糖の環化



D-グルコースの場合、#5の-OHが#1のアルデヒド炭素にもっとも接近しやすい



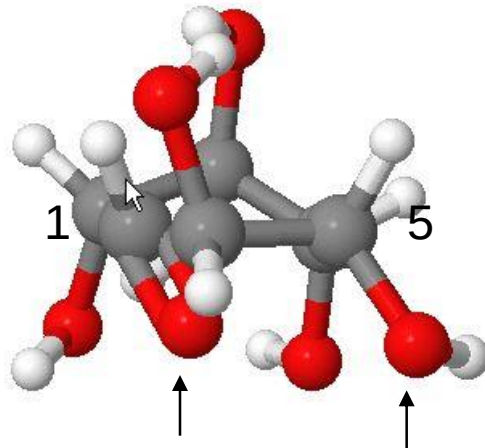
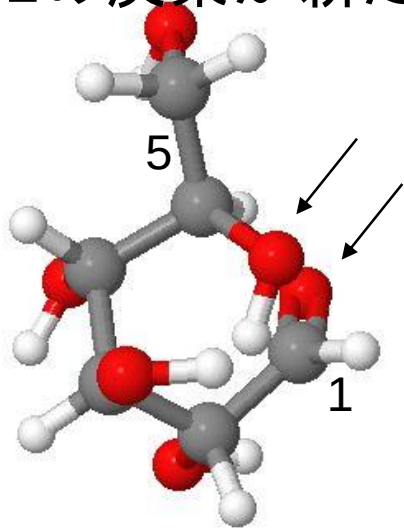
別の角度から見ると



環状化後の投影式は

環状化により、新たに#1の=Oが-OHになる。

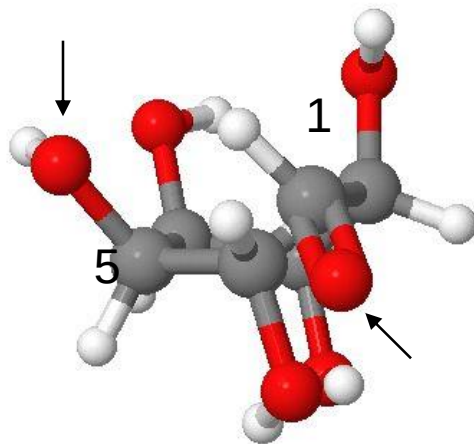
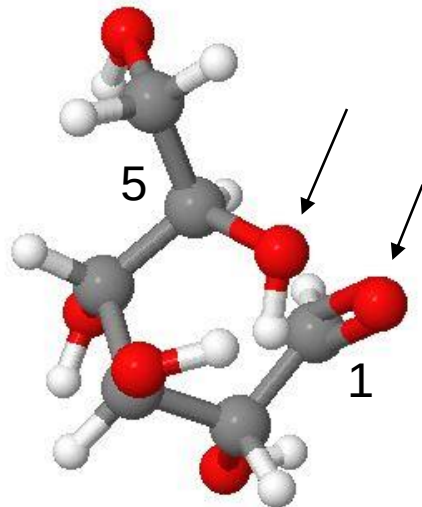
#1の炭素が新たなキラル中心になる。



環状化： α と β

新たな-OHが環状面に対してどちらにできるか？

-HC=Oと同じ側で
結合(新たな-OHは
下にできる)
 α アノマー



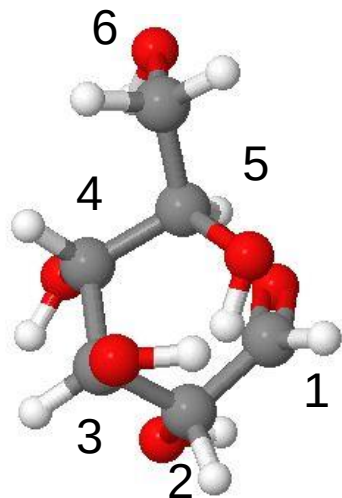
-HC=Oと反対側か
ら結合(新たな-OH
は上にできる)
 β アノマー

α アノマーと β アノマー

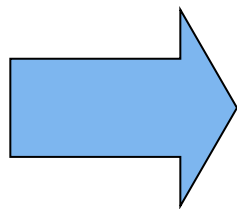
- 単糖の閉環によって新たに生じたキラル中心をアノマー中心という。
 - #1の炭素がアノマー炭素になる
- カルボニル炭素から生じた水酸基が、カルボニル炭素から最も遠いキラルな炭素の水酸基と、平面に対して同じ側(シス)なら α アノマー、違う側(トランス)なら β アノマー

2種類のD-グルコピラノース

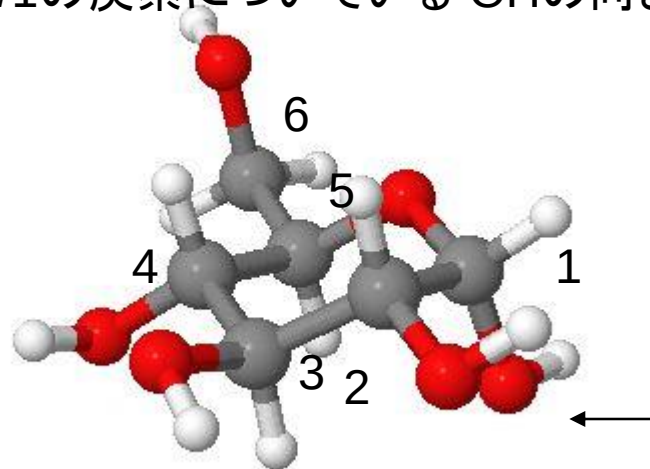
(環状のD-グルコース)



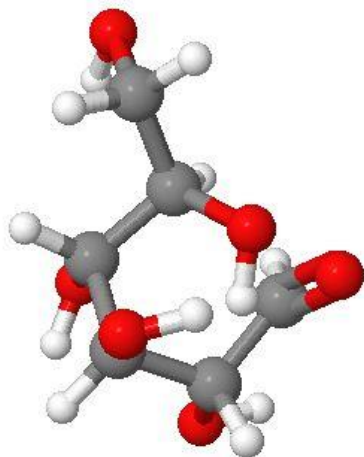
#1と#5の酸素がcis(同じ側)



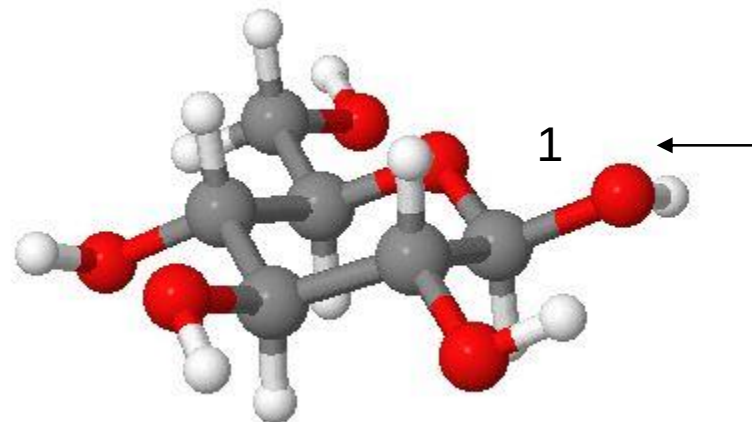
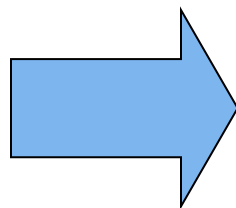
#1の炭素についている-OHの向きが違う



α -D-グルコース

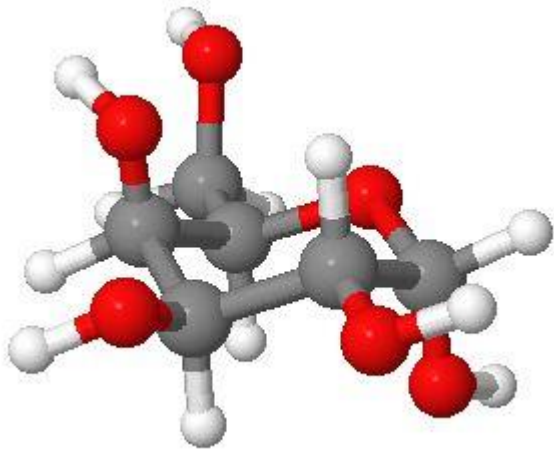


trans(反対側)

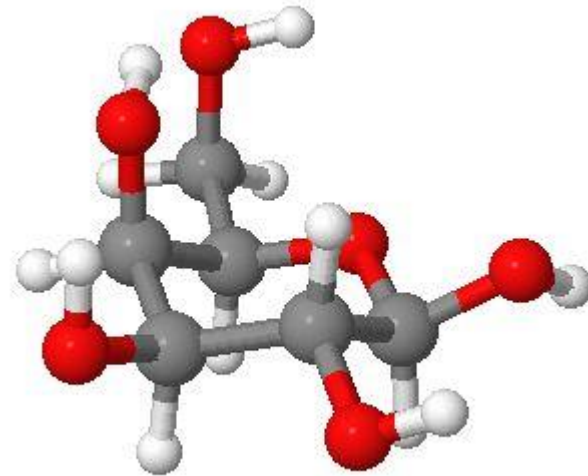


β -D-グルコース

ガラクトースの場合



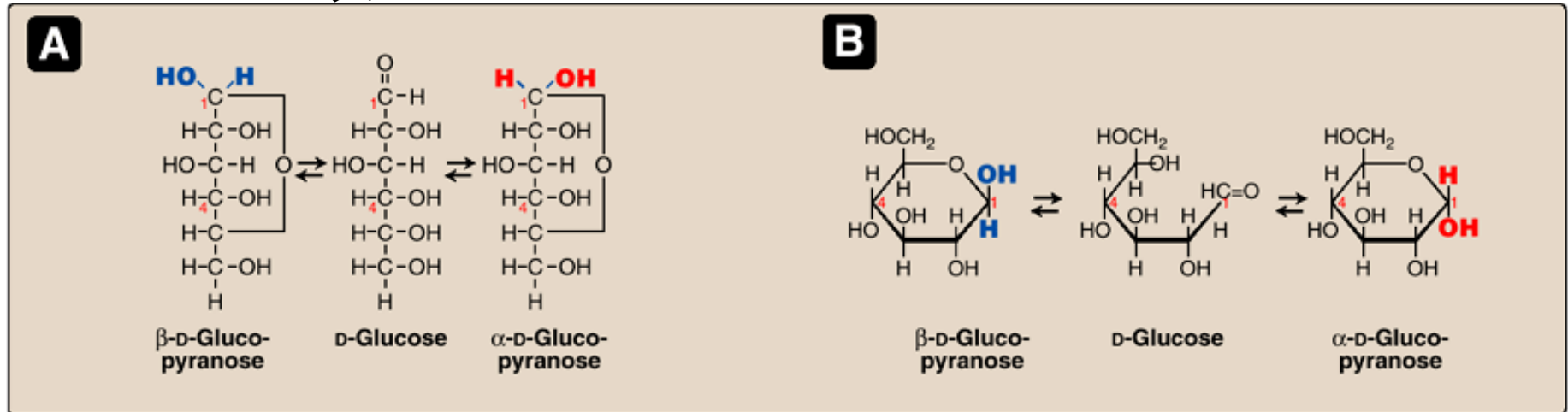
α -D-ガラクトース



β -D-ガラクトース

α アノマーと β アノマー間の相互変換

D-グルコース



β -D-グルコピラノース

α -D-グルコピラノース

溶液中の糖の α アノマーと β アノマーは互いに平衡状態にあり、自発的に相互変換可能。

還元糖

- 糖のアノマー炭素に結合している酸素が他の構造と結合していない場合、その糖は還元剤としてはたらく還元糖と呼ばれる。
 - アルカリ性水溶液中で重金属を析出させる（銀鏡反応など）
- 還元糖は発色試薬（例えばベネディクト試薬やフェーリング溶液）と反応して試薬を還元し発色させ、自らのアノマー炭素は酸化される。
- 比色試験：尿中に還元糖が存在するかどうかの検査（正常では尿中に糖は存在しない）
 - 陽性の場合、還元糖を同定するためのより特異的な試験をおこなう。

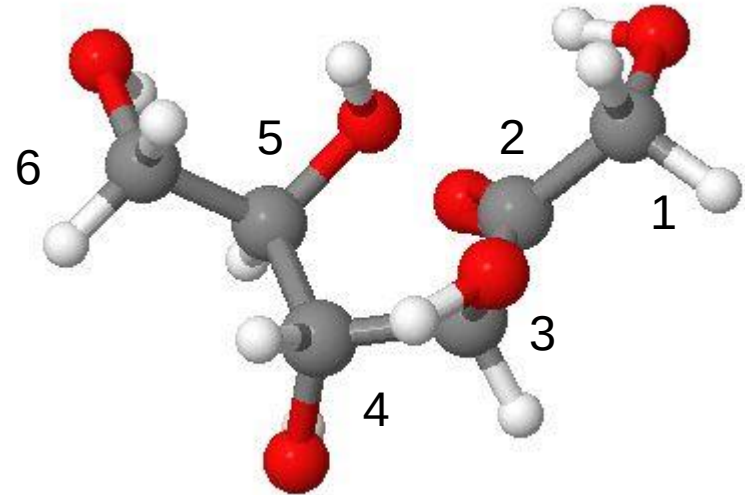
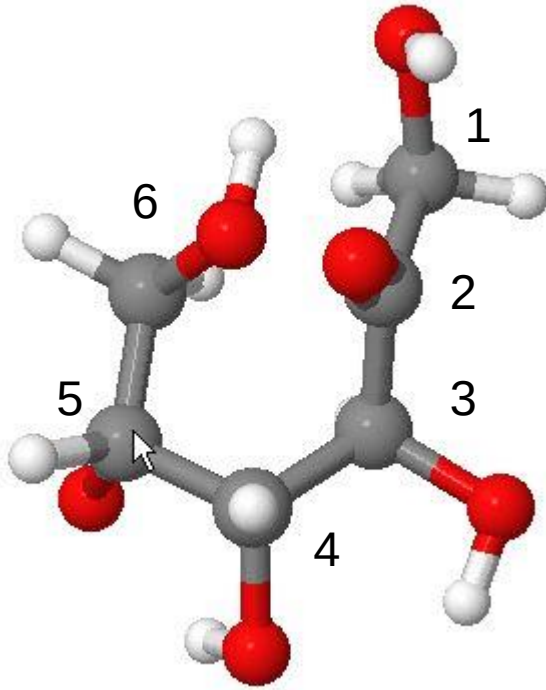
還元糖の例

- すべての単糖
- ラクトース、アラビノース、マルトースなどの二糖

ここまでのまとめ(3)

- 単糖が環化すると、アルドースの場合はアルデヒド基から、ケトースの場合はケト基から、アノマー炭素が生じる。
- アノマー炭素は α ないし β という2つの立体配置のうちいずれかをとる。
- もしアノマー炭素の酸素が他の構造に結合していなければ、その糖は還元糖である。

フルクトースの環状構造

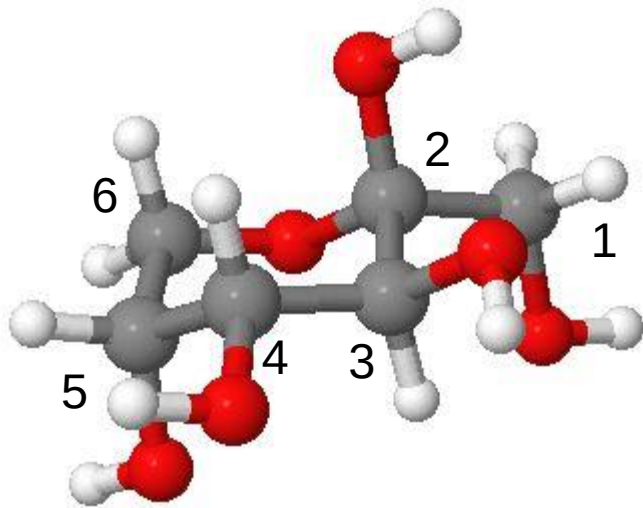


ケトン基となっている#2の炭素に対して接近しやすいのは、
#5の炭素についている-OH(右図)または
#6の炭素についている-OH(左図)

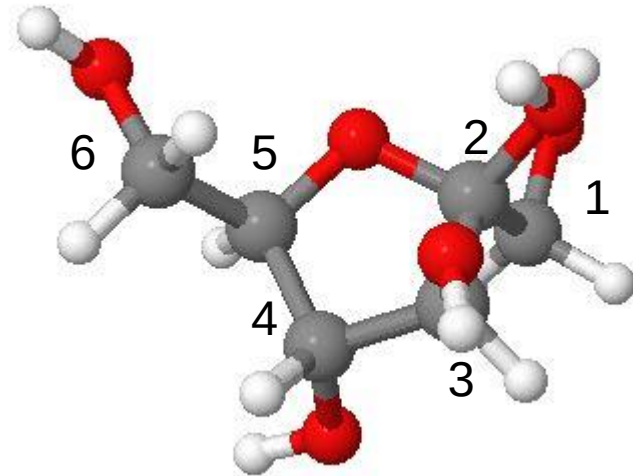


2通りの環状構造

ピラノース⇔フラノース構造



β-D-フルクトース(ピラノース構造)



β-D-フルクトース(フラノース構造)

二糖の例

- スクロース＝グルコース＋フルクトース
- ラクトース＝ガラクトース＋グルコース
- マルトース＝グルコース＋グルコース

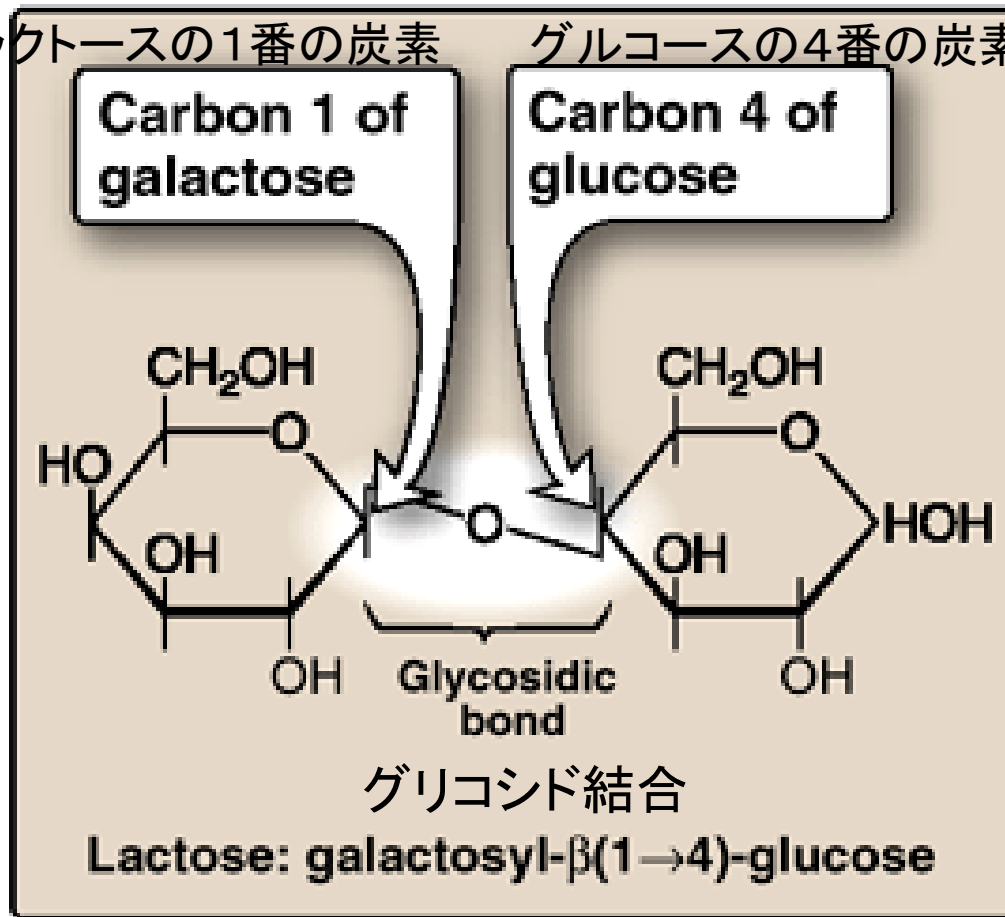
単糖が2個「グリコシド結合」してできる。

グリコシド結合

(こちらはアノマー炭素)

ガラクトースの1番の炭素

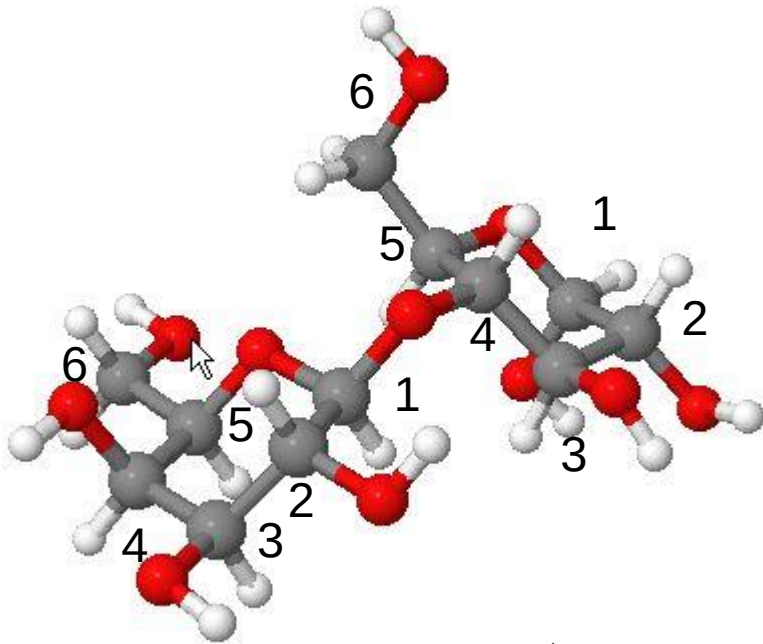
グルコースの4番の炭素



アノマー炭素に結合した水酸基と、相手の水酸基またはアミノ基との結合

結合によって水(H_2O)分子が抜ける

グリコシド結合の例

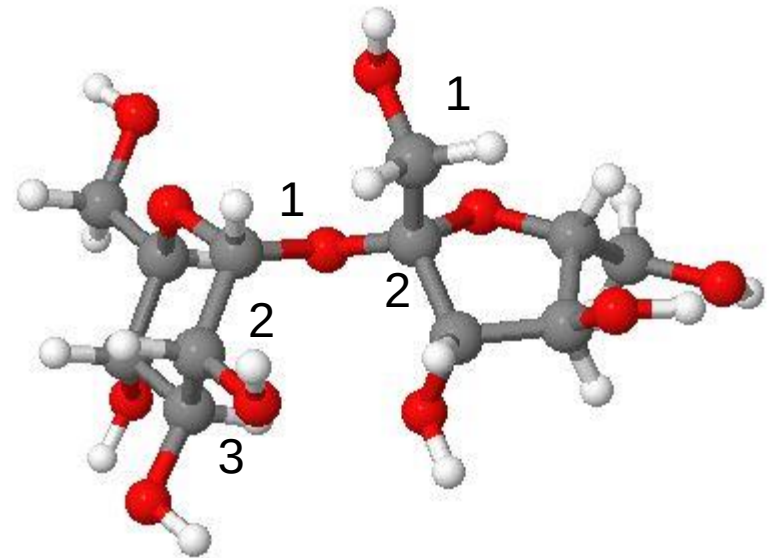


α -グルコース

β -ガラクトース

β -(1 $\rightarrow$ 4')グリコシド結合

ラクトース



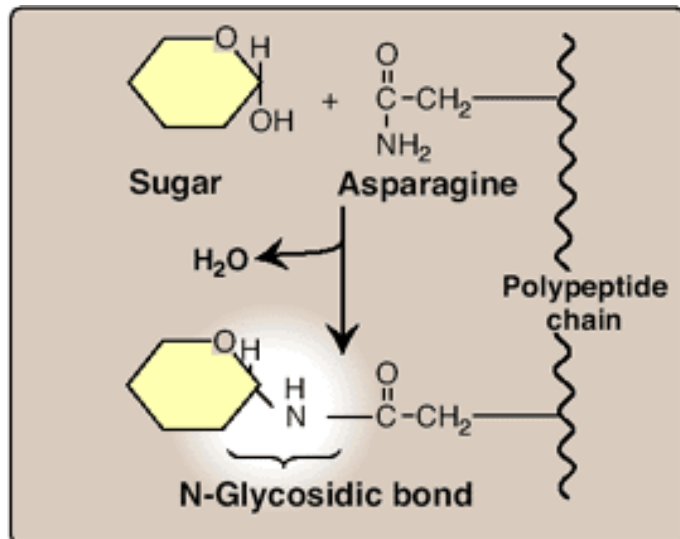
α -グルコース

β -フルクトース

(1 α $\rightarrow$ 2' β)グリコシド結合

スクロース

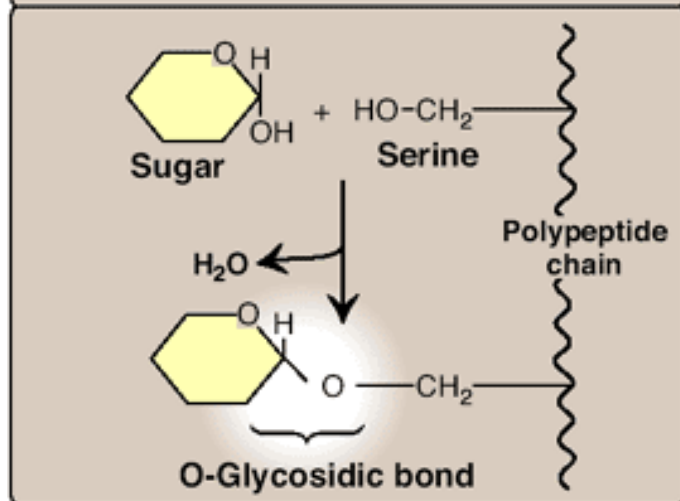
グリコシド結合による複合糖質の形成



N-グリコシドの形成

N-グリコシド結合

-NH₂基に結合



O-グリコシドの形成

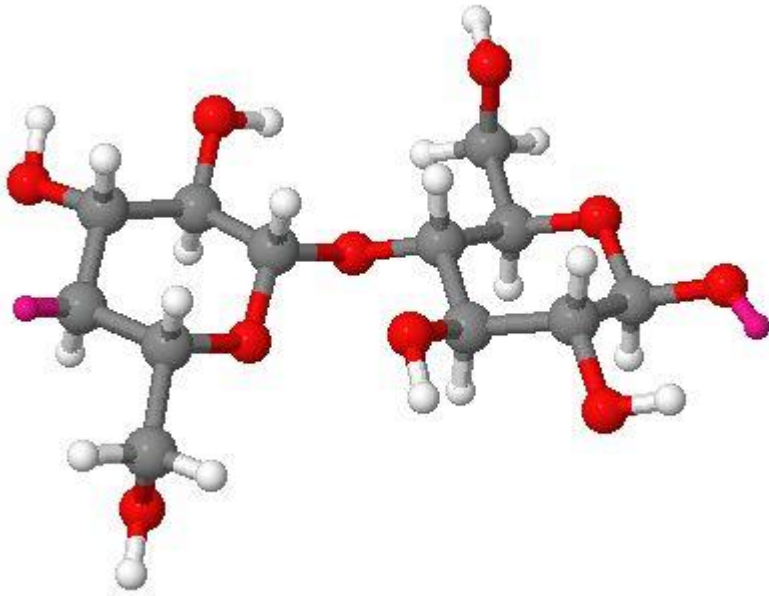
O-グリコシド結合

-OH基に結合

ここまでのまとめ(4)

- アノマー炭素が他の構造に結合している場合、その単糖をグリコシル基とよぶ。
- 単糖が -NH_2 基に結合した場合、N-グリコシドが生じ、 -OH 基に結合した場合O-グリコシドが生じる。

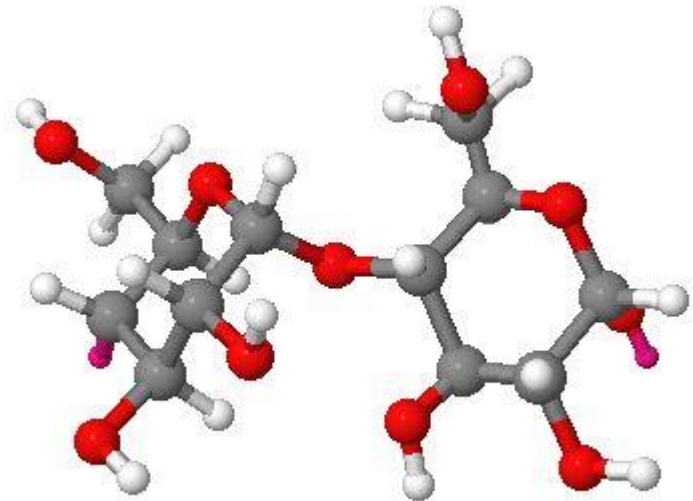
多糖におけるグリコシド結合



β -(1 $\rightarrow$ 4')グリコシド結合

セルロースの繰り返し単位

β -グルコピラノース



α -(1 $\rightarrow$ 4')グリコシド結合

アミロースの繰り返し単位

α -グルコピラノース

複合糖質

- 複合糖質

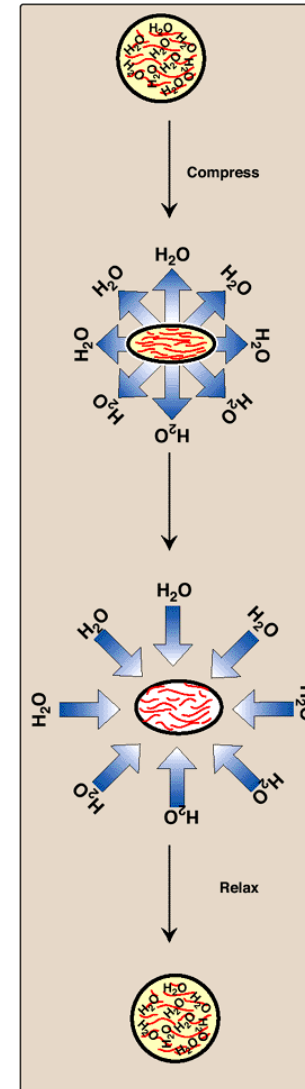
- グリコシド結合により、

- プリン・ピリミジン —————→ 核酸
 - 芳香環 —————→ ステロイドやビリルビン
 - タンパク質 —————→ 糖タンパク
 - 脂質 —————→ 糖脂質

等と結合したもの。

グリコサミノグリカンとは？

- グリコサミノグリカン (GAG)
 - マイナスに荷電した複合多糖鎖の複合体
 - 少量のタンパク質と結合し、プロテオグリカンを形成。
 - 95%以上が糖質
 - 弾性をもつ



圧縮

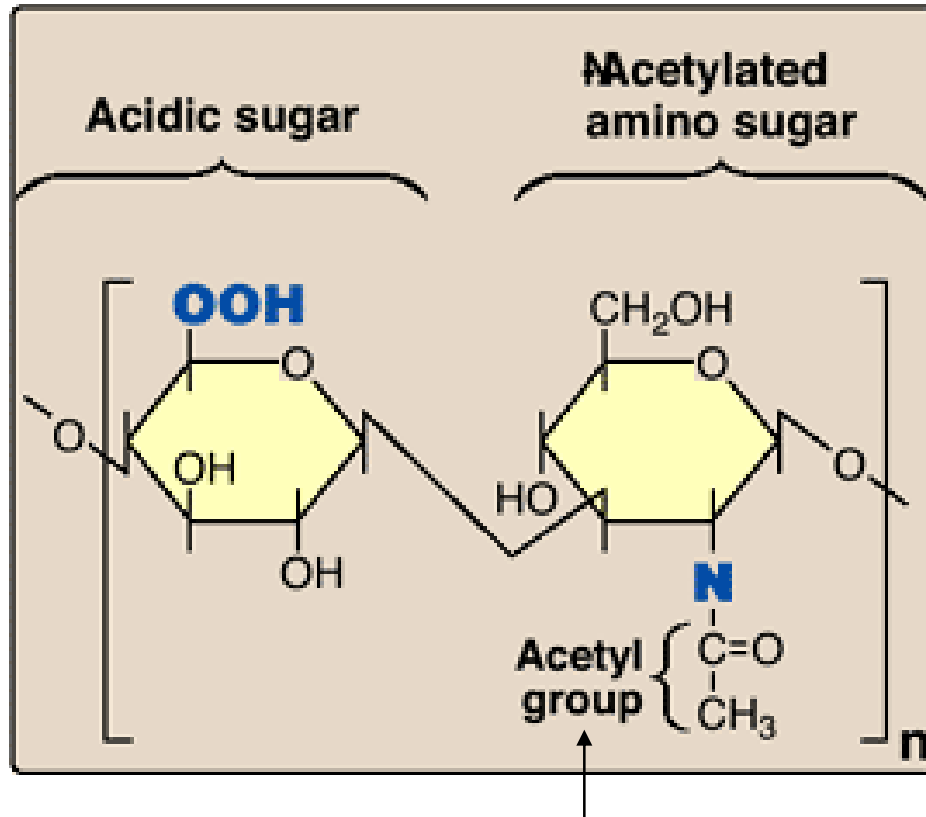
互いに反発しながら水分を搾り出す

圧を除くと、負電化が互いに反発するので間に水分子が入り込む

弛緩

図14. 3

グリコサミノグルカンの繰り返し構造



二糖の繰り返し構造

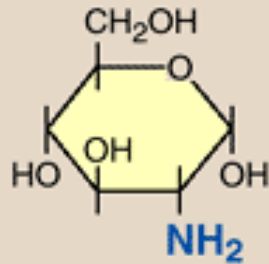
分岐しない

酸性糖

アセチル基

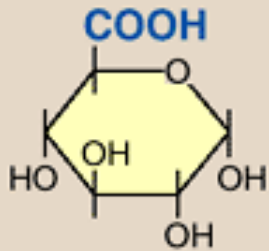
N-アセチル化アミノ糖

主な酸性糖



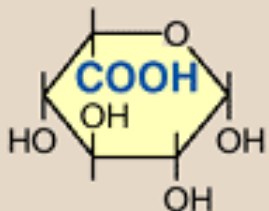
Glucosamine

グルコサミン



D-Glucuronic acid

D-グルクロン酸



L-Iduronic acid

L-イズロン酸

コンドロイチン4-硫酸とコンドロイチン6-硫酸

- 二糖単位 : D-グルクロン酸 (GlcA) と N-アセチル-D-ガラクトサミン (GalNAc)
 - GalNAcに硫酸基が結合する位置が異なる
- 体にもっとも豊富に存在するGAG
- 軟骨、腱、靱帯、大動脈
- ヒアルロン酸と非共有結合を形成

ケラタン硫酸(KS)IおよびII

- 二糖単位 : D-ガラクトース(Gal)とN-アセチル-D-グルコサミン (GlcNAc)
- もっとも多様性に富むグリコサミノグリカンである。
- KSIIは疎結合組織に、KSIは角膜に存在する。

ヒアルロン酸

- 二糖単位: N-アセチル-D-グルコサミン (GlcNAc)とグルクロン酸 (GlcA)
- 他のGAGとの相違点
 - 硫酸基と結合しない
 - 核となるタンパク質とも結合しない
- 潤滑材および衝撃吸収材としての役割
- 関節滑液、目のガラス体、臍帯、疎性結合組織、軟骨に存在。

デルマタン硫酸

- 二糖単位：イズロン酸とN-アセチル-D-ガラクトサミン
- 皮膚、血管、心臓弁

ヘパリン

- 二糖単位：イズロン酸とグルコサミン
- α 結合
- 細胞外化合物でなく、肥満細胞（マスト細胞）内に存在する
 - 動脈に沿って存在する（特に肝臓、肺、皮膚）
- 抗凝固作用

ヘパラン硫酸

- 二糖単位：グルクロン酸とグルコサミン
- 細胞外GAG。細胞基底膜に局在し、さまざまな細胞の表面に存在する。