

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

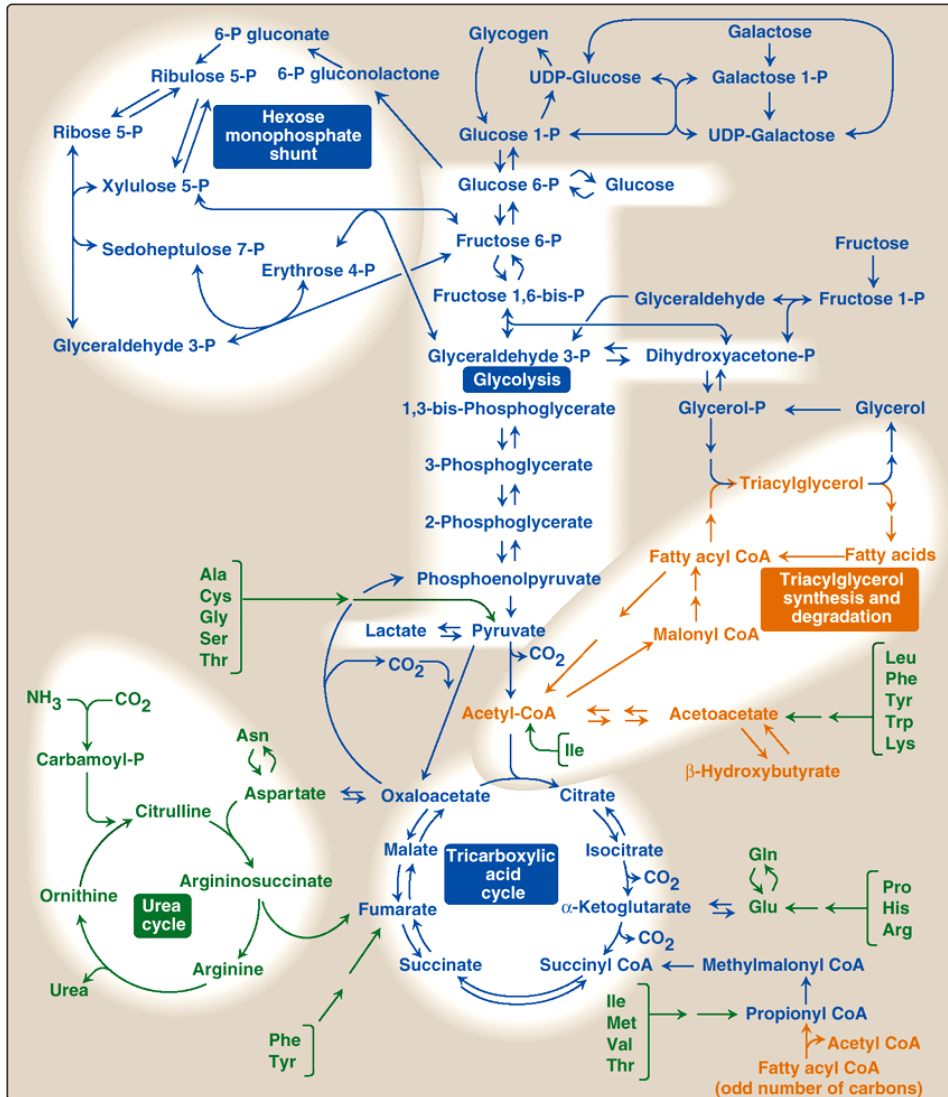
単糖の分類：炭素数で

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

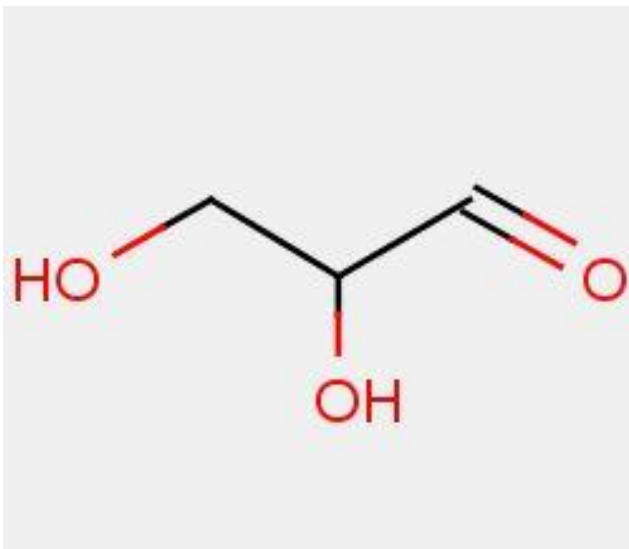
CO₂ 7

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

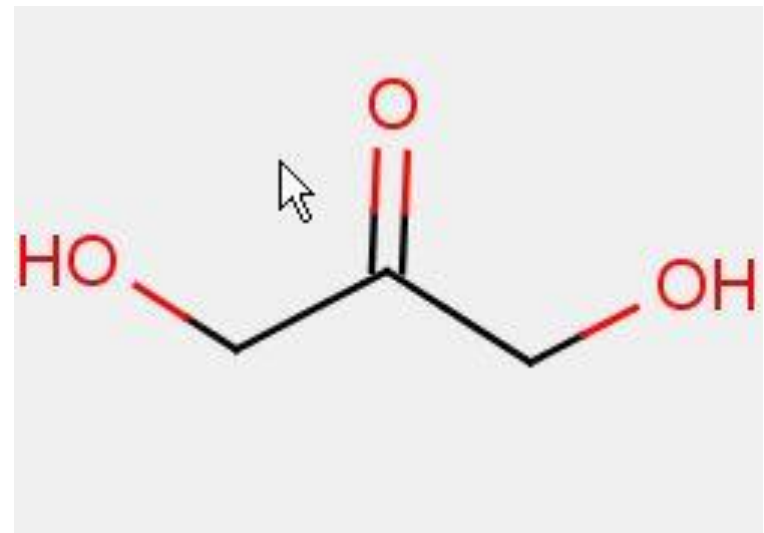
アルドースとケトース

アルドース



グリセルアルデヒド

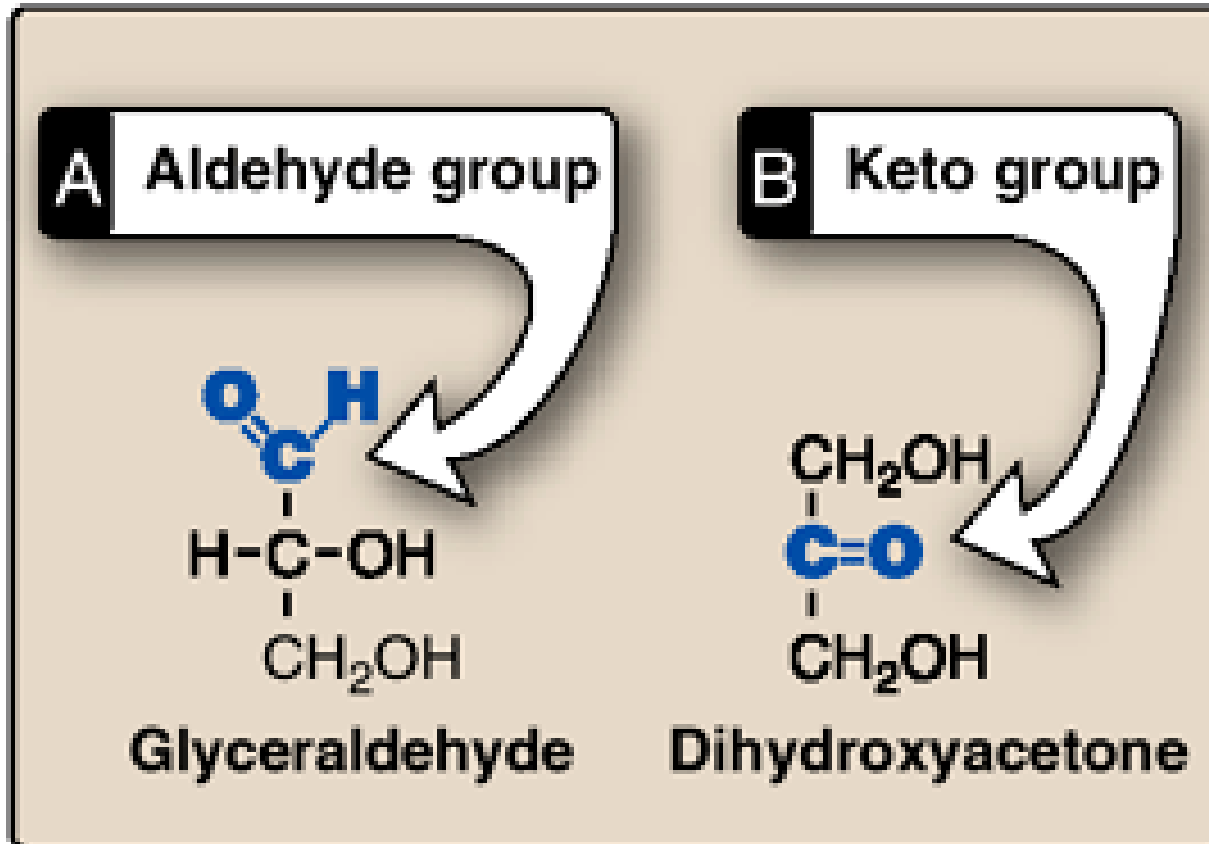
ケトース



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

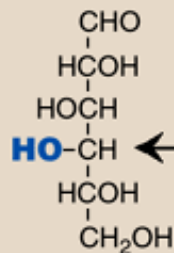
ジヒドロキシアセトン

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

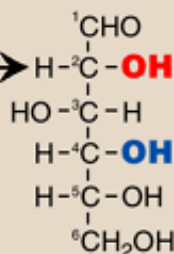
ガラクトース

Galactose



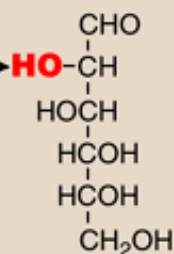
グルコース

Glucose



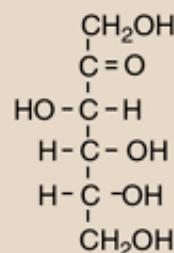
マンノース

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)

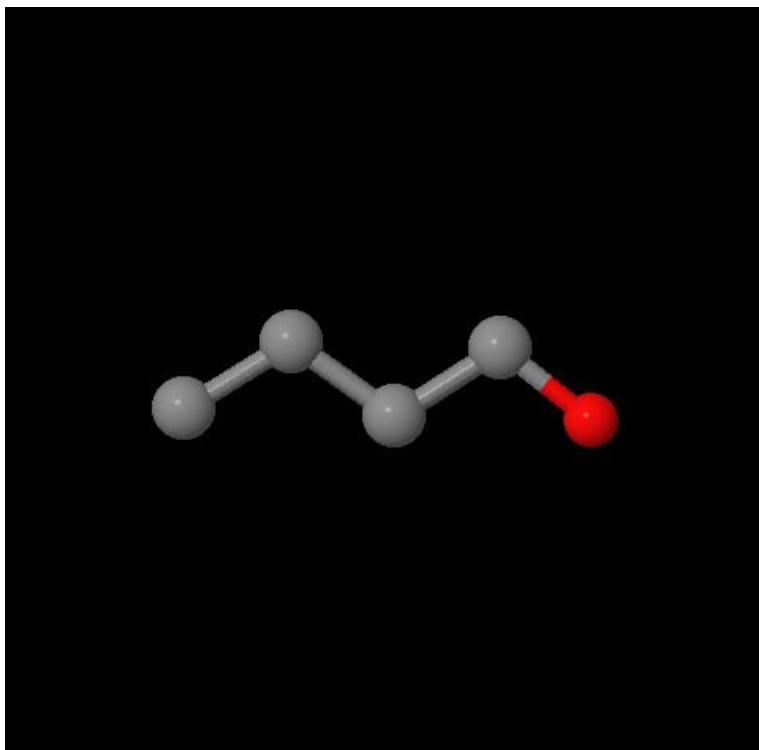
異性体

イラストレイテッド生化学102頁図7.14

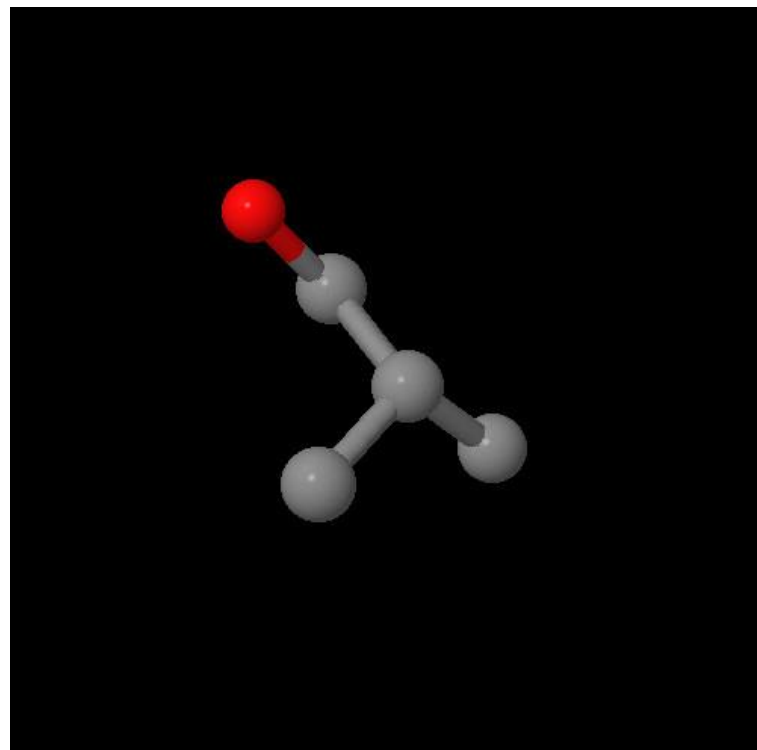
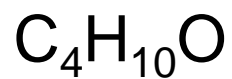
異性体とは

- 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

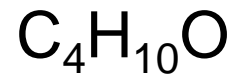
構造異性体の例



ブタノール



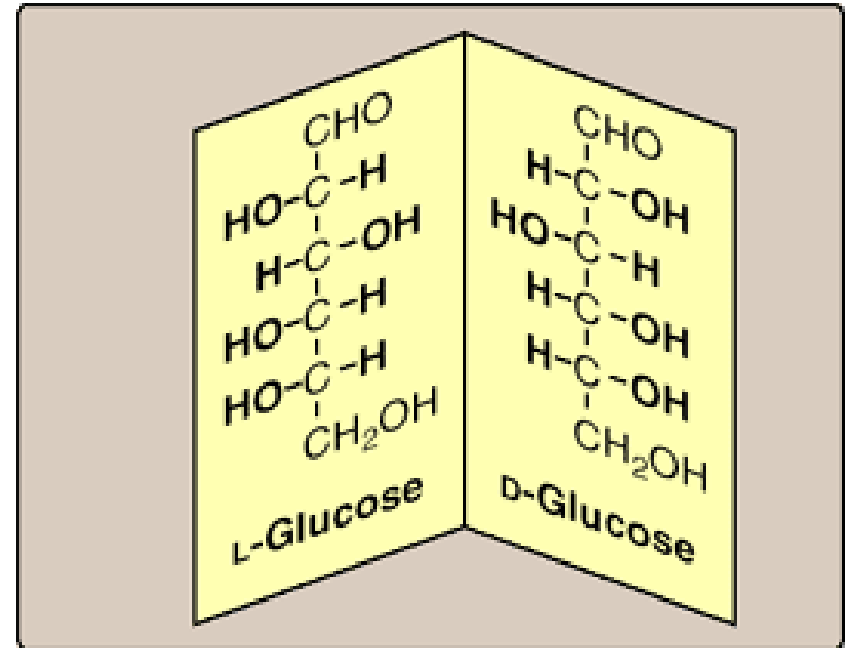
イソブタノール



エナンチオマー

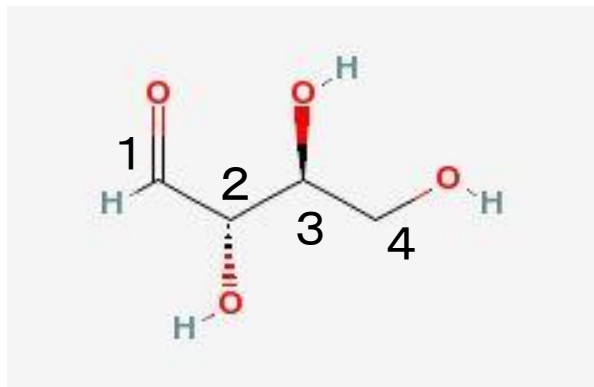
- 互いに鏡像の関係にあつて、重ねあわすことのできない一対の分子種的一方
 - エナンチオ異性
 - エナンチオマーの関係

鏡像異性体ともいう

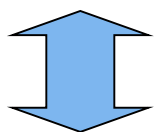


D-グルコースとL-グルコース。ヒトの場合、ほとんどの糖はD-糖。

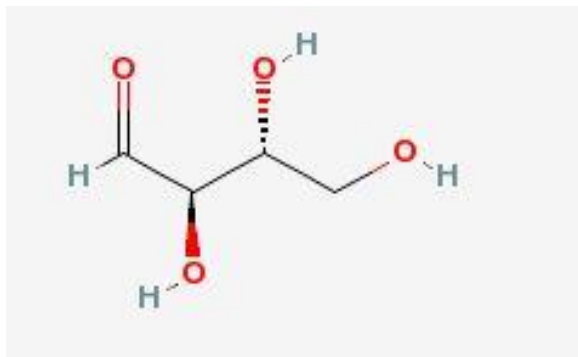
ジアステレオマー



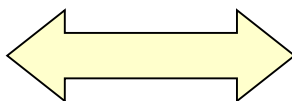
(2S,3S)-2,3,4-trihydroxybutanal
L-エリトロース



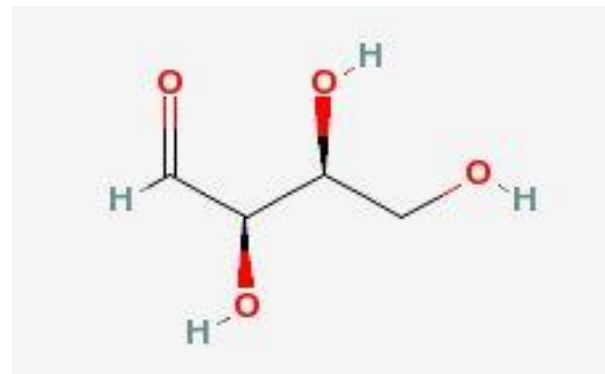
互いにエナンチオマー



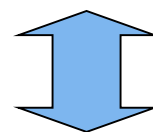
(2R,3R)-2,3,4-trihydroxybutanal
D-エリトロース



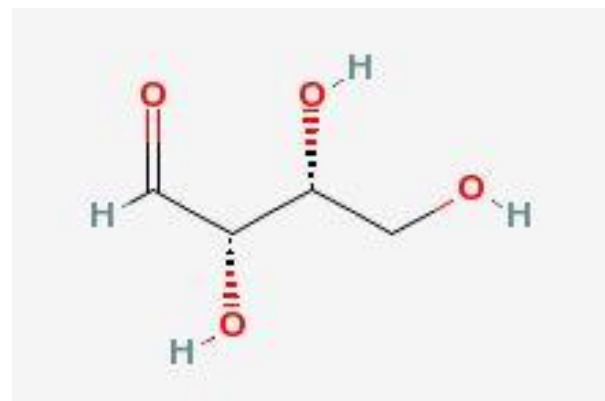
エナンチオマー
でない



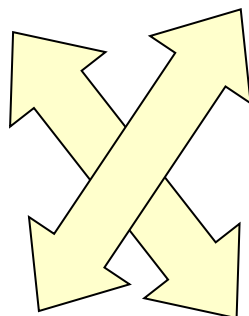
(2R,3S)-2,3,4-trihydroxybutanal
L-トレオース



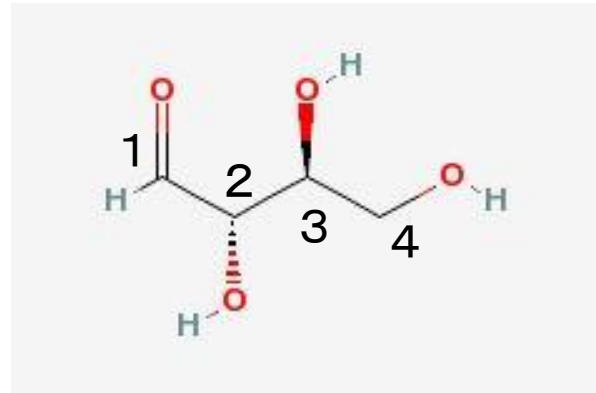
互いにエナンチオマー



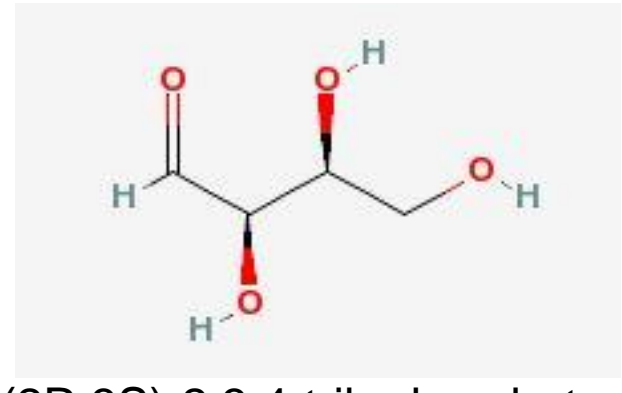
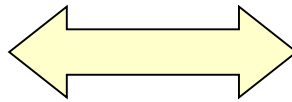
(2S,3R)-2,3,4-trihydroxybutanal
D-トレオース



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）

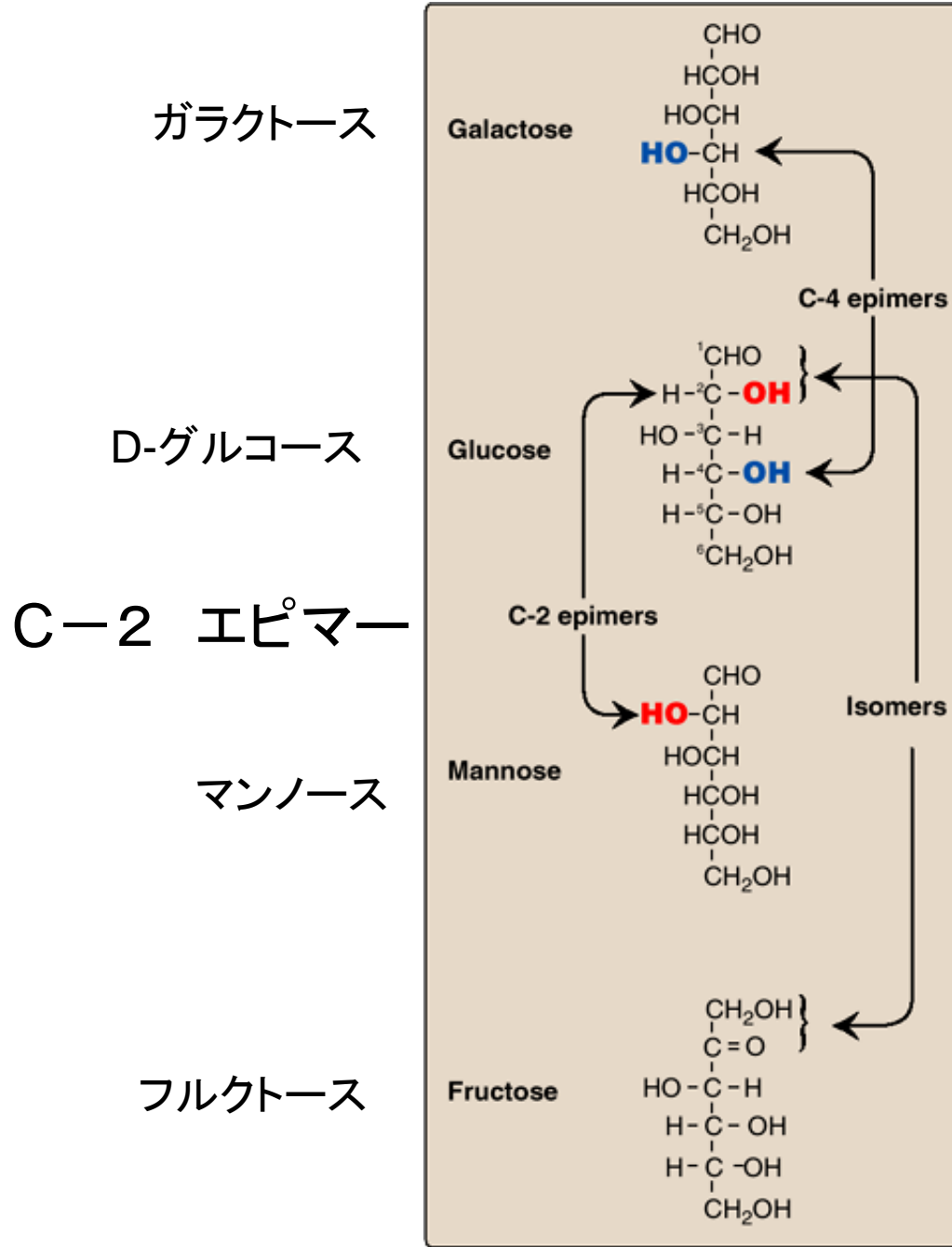
例： D-グルコースとL-グルコース

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

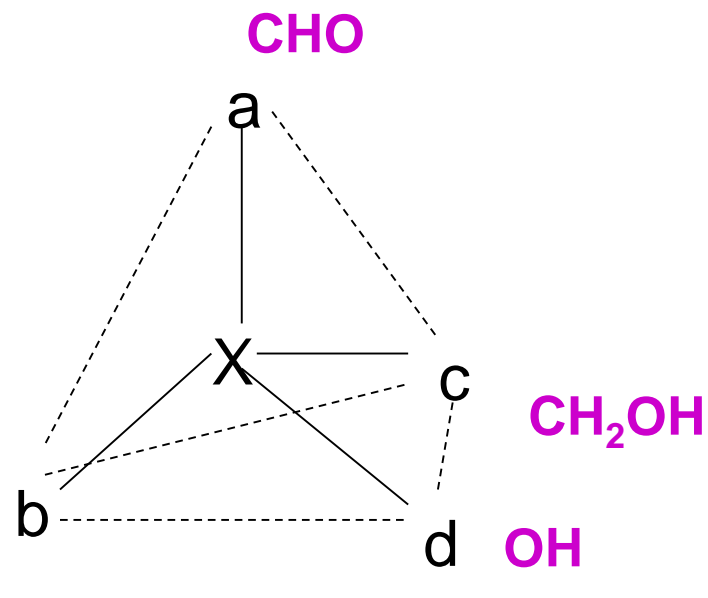
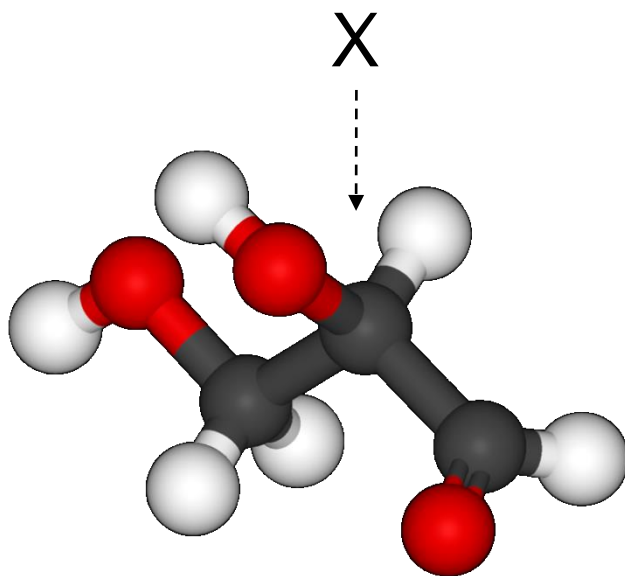
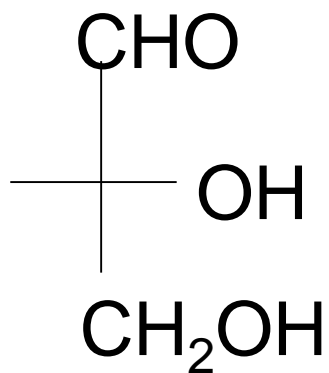
フルクトース

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)

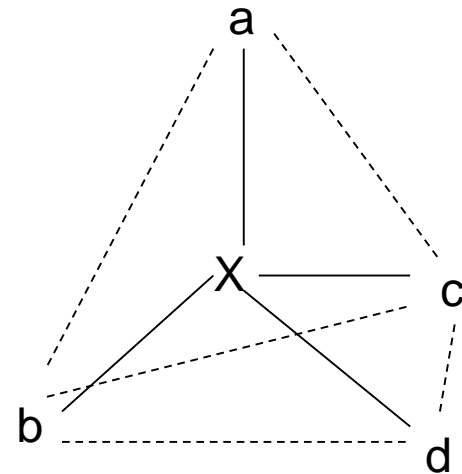
- 同じ化学式を持ちながら異なる構造を持つ化合物を異性体と呼ぶ。
- もし2つの単糖の異性体間でただ1つの特定の炭素原子についての空間配置のみが異なる場合は(カルボニル炭素を例外として)、互いにエピマーの関係にあると定義する。
- もしも1対の単糖が互いに鏡像の関係にある場合(エナンチオマー)は、それぞれD-糖、L-糖と呼ばれる。
 - グリセルアルデヒドで、中心になる炭素原子についている水酸基(-OH)が、フィッシャー投影式で右(D)か左(L)か。
 - 問題とする単糖はどちらのグリセルアルデヒドと「同じ構造」か？

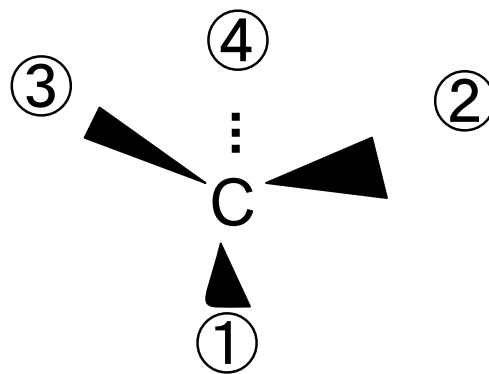
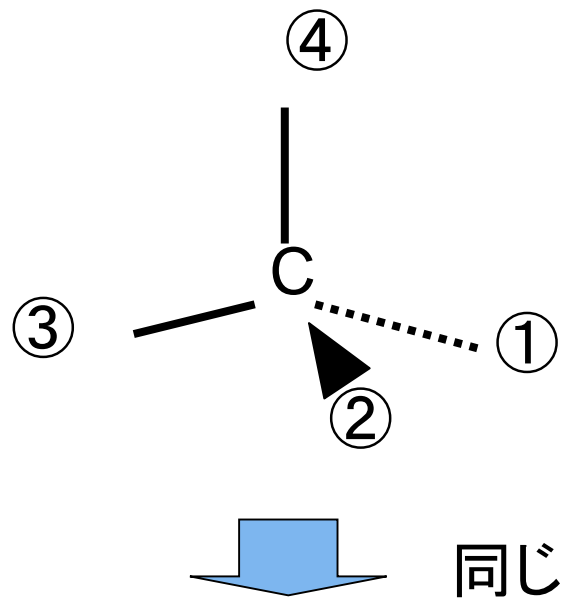
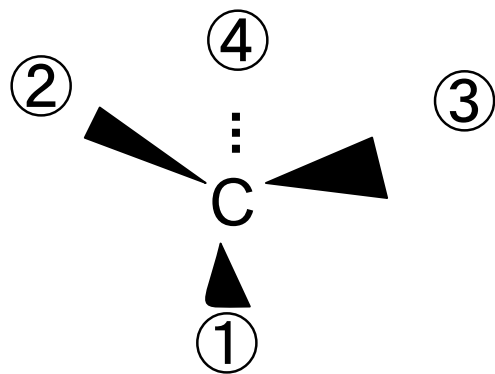
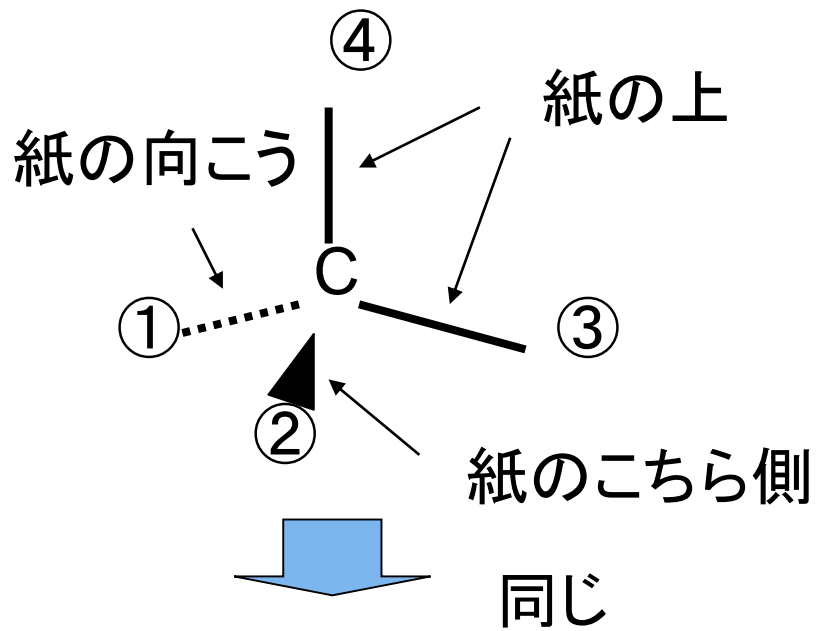
キラリティ

- 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。



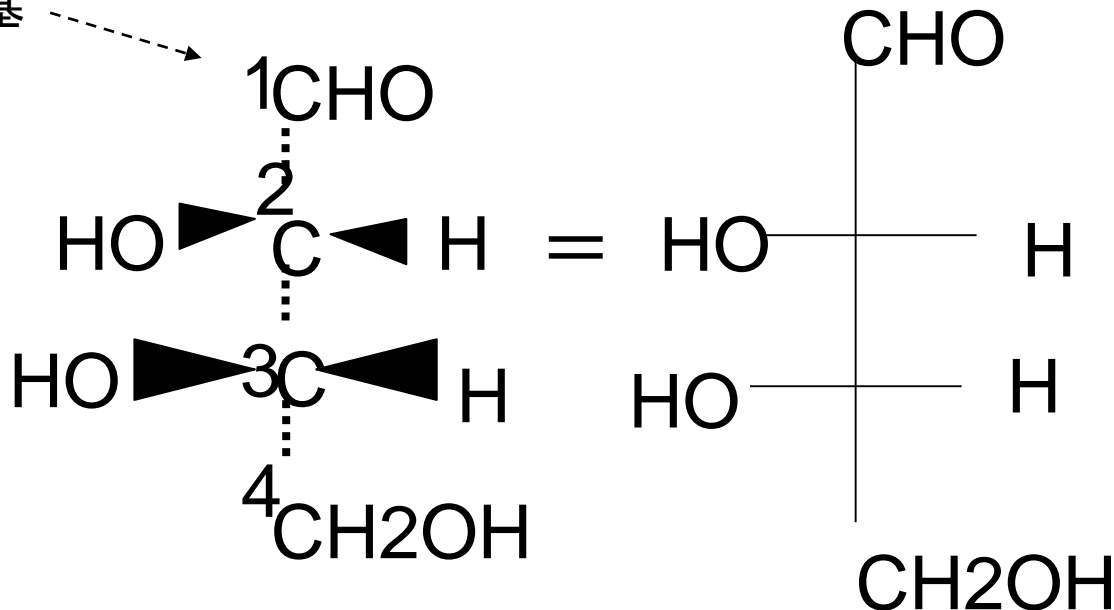


フィッシャー投影式：要点

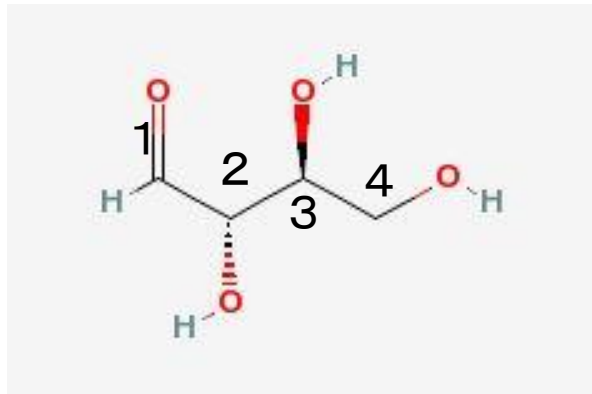
縦棒：カルボニル基の炭素が上になるように炭素を並べる。

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。

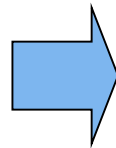
カルボニル基



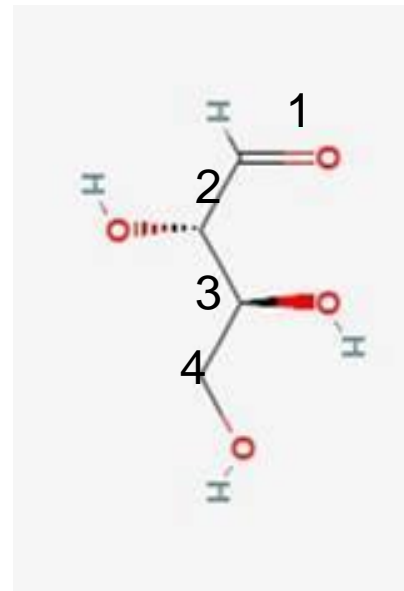
フィッシャー投影式への変換(1)



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



カルボニル基のついでに
炭素(1番)を上におい、
番号をふる。

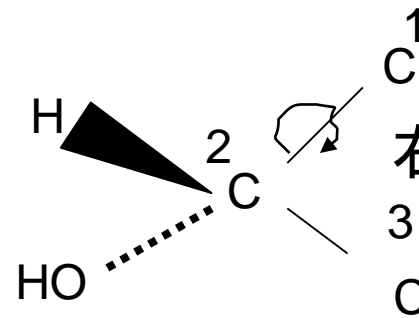


フィッシャー投影式への変換(2)

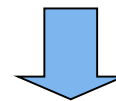
2番の炭素についているOHとHが、
上向きになるように1-2間のC-C
結合を回す。

#1~3のCは
平面上

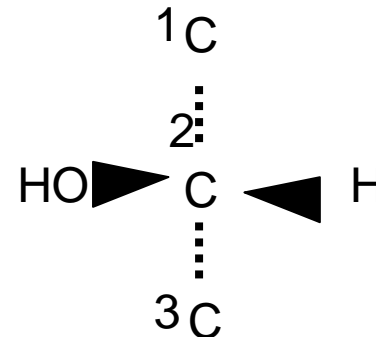
図では



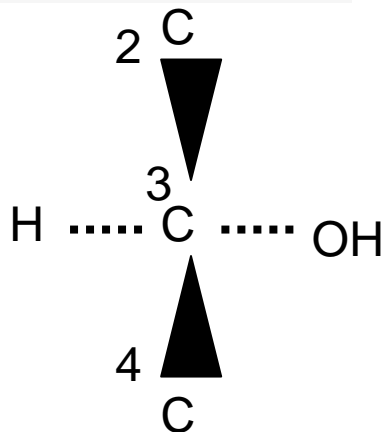
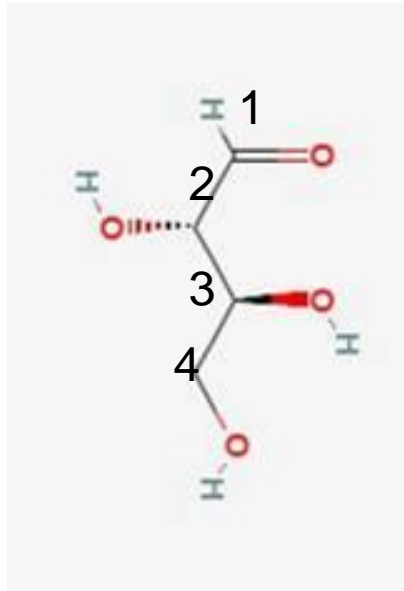
右90度回転



このとき3
番目のC
のまわりは

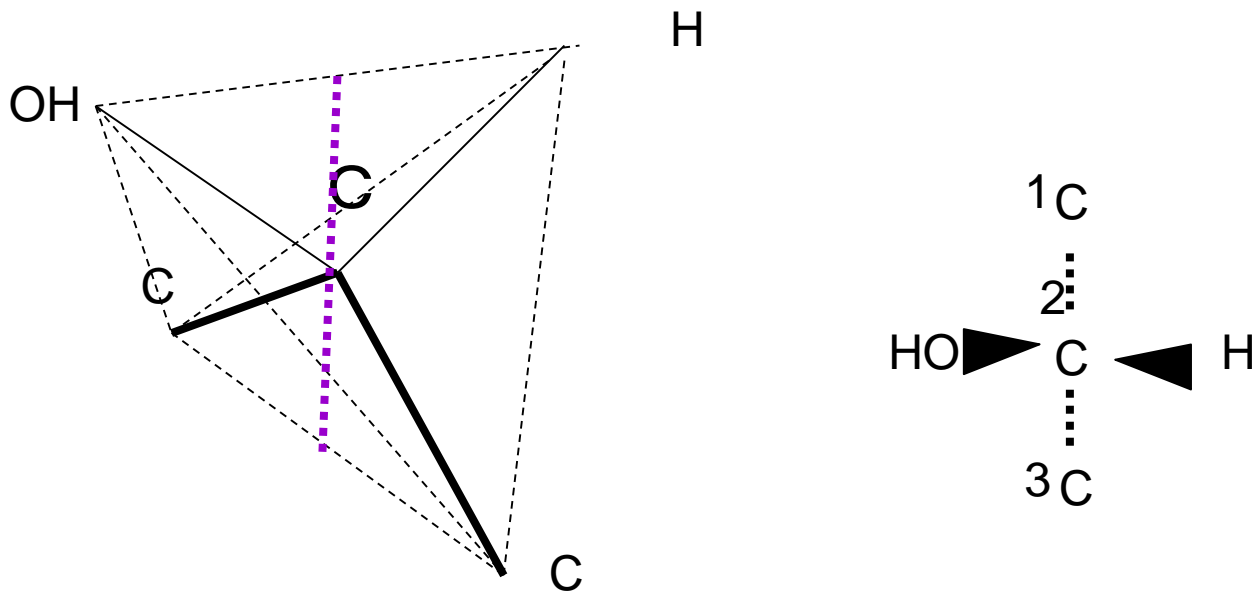


#1, 3のCは
平面の向こ
う側



(注) 正四面体の構造

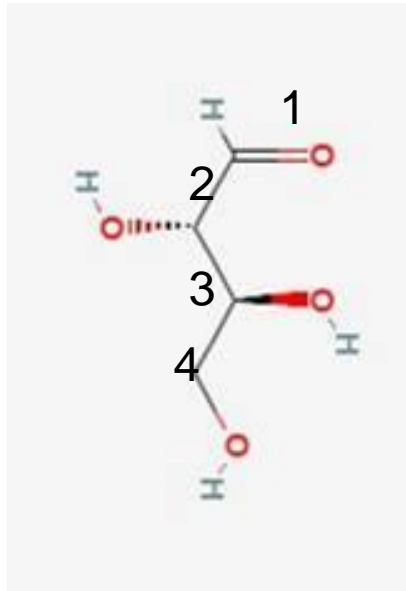
正四面体の向かい合う2本の辺と正四面体の中心とでできる2つの平面は互いに直交する



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。

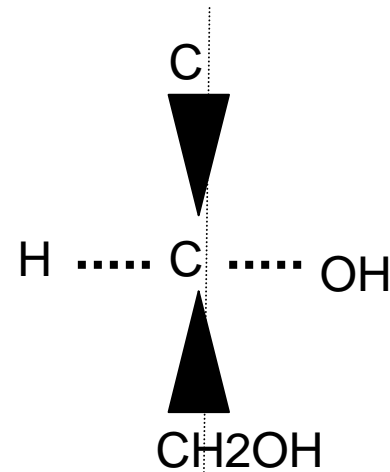
フィッシャー投影式への変換(3)

もとの構造式



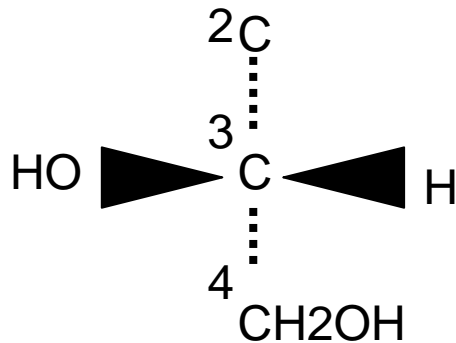
3番の炭素についているOHとHが、
上向きになるように2-3間のC-C
結合を軸として回す。

今の状態では



右90度回転

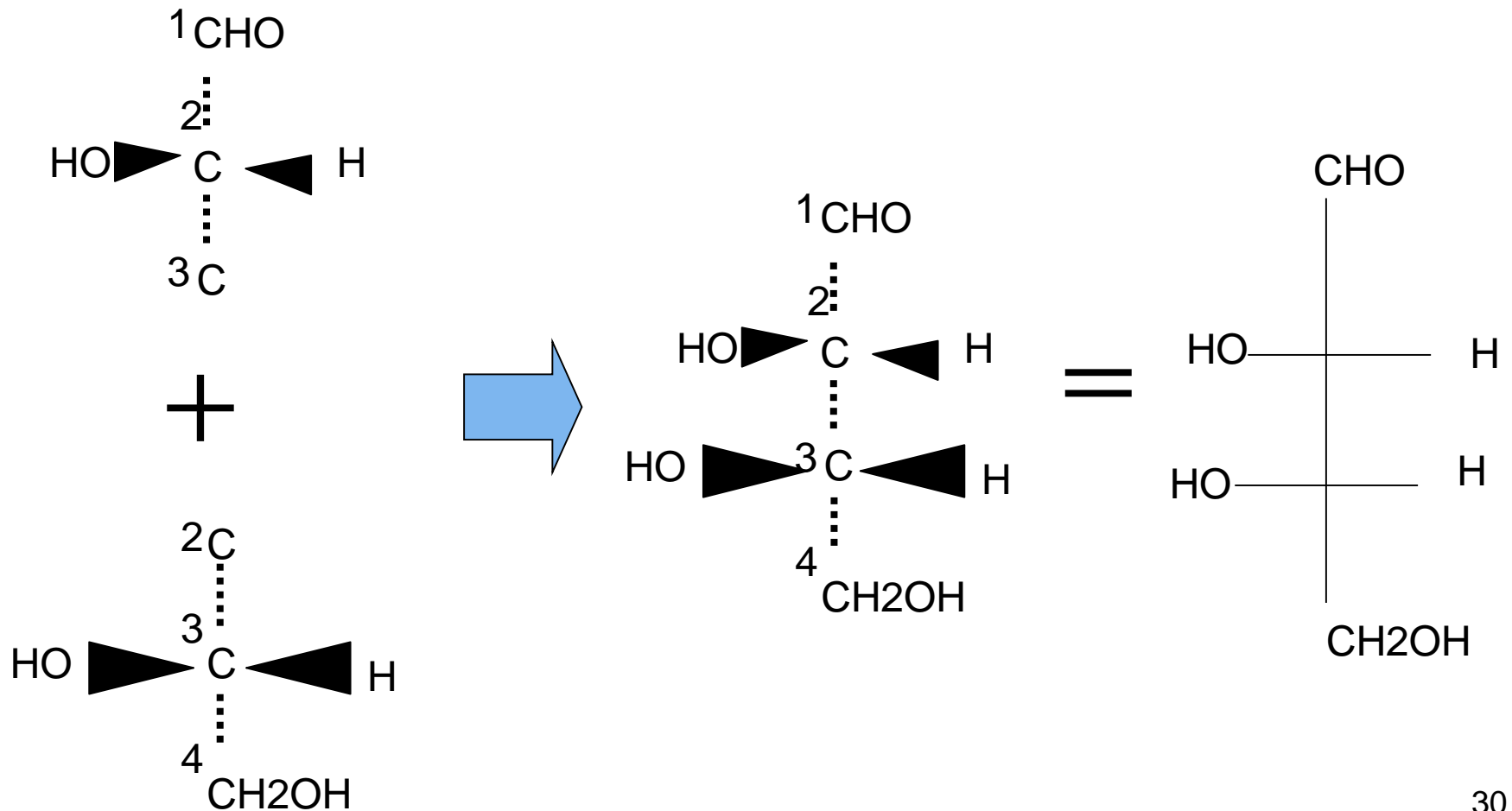
回転後



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)

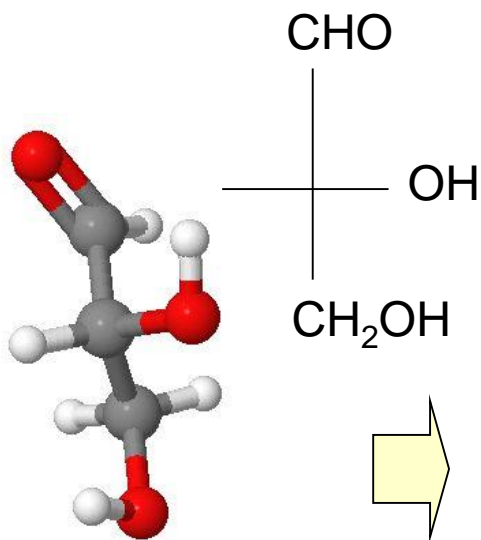
- 実際の理解に際しては、
 - 物質の名称はフィッシャー投影式とセットで覚える。
 - フィッシャー投影式だけで説明できるが、構造との関係がわかれば理解の助けになる。

単糖（アルドース）の例

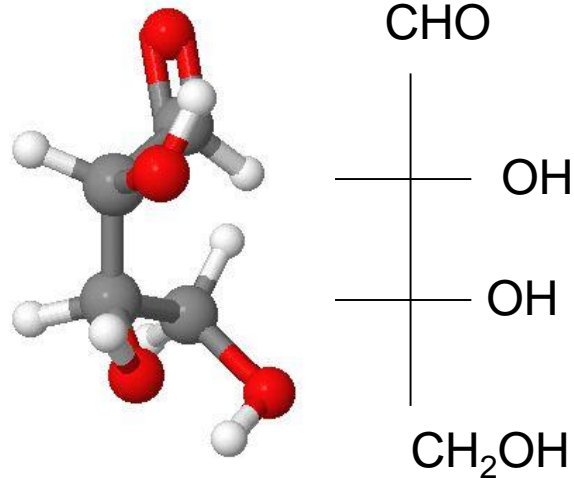
炭素を1個増やしてみる

C3糖

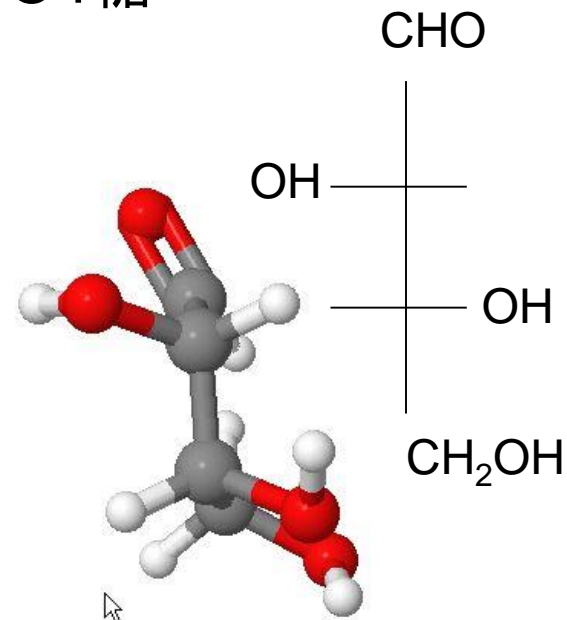
C4糖



D-グリセルアルデヒド

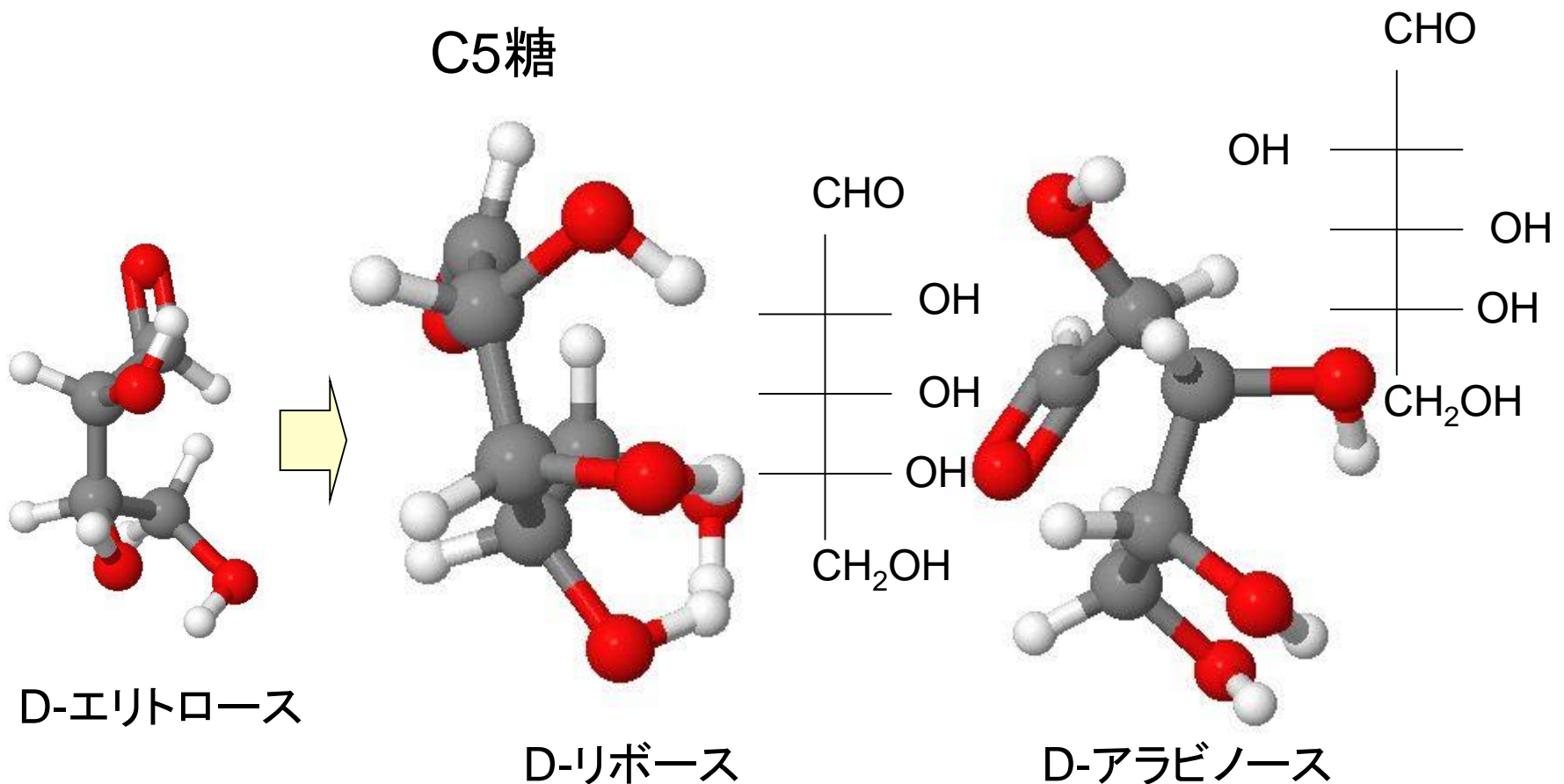


D-エリトロース



D-トレオース

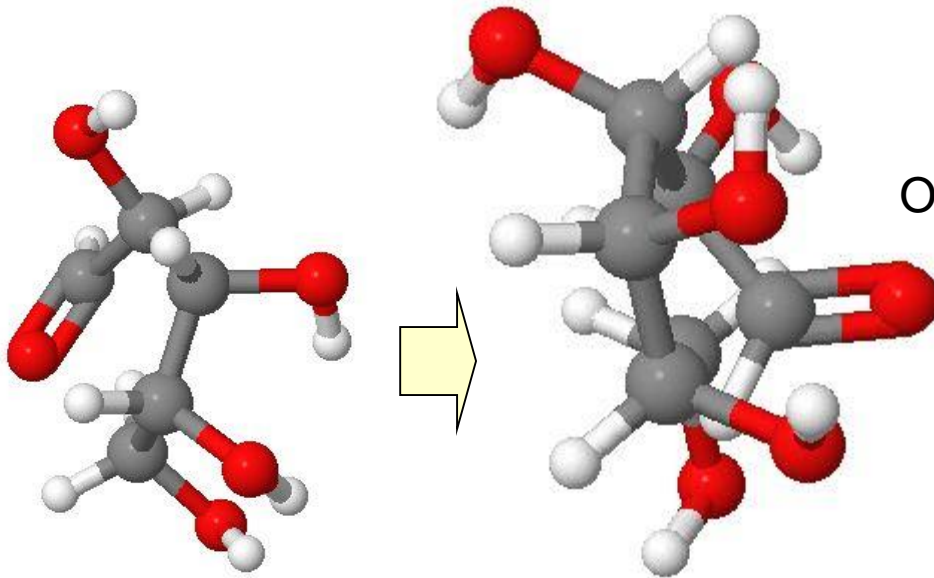
単糖（アルドース）の例（2）



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。

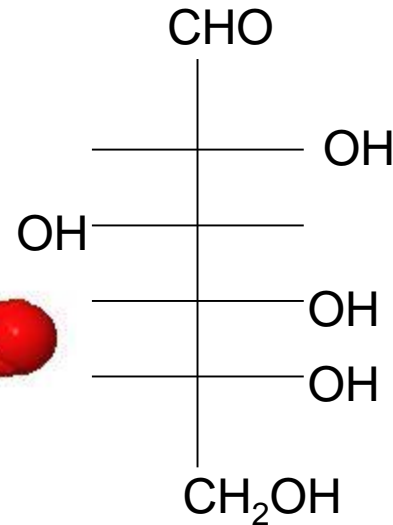
単糖(アルドース)の例(3)

C6糖

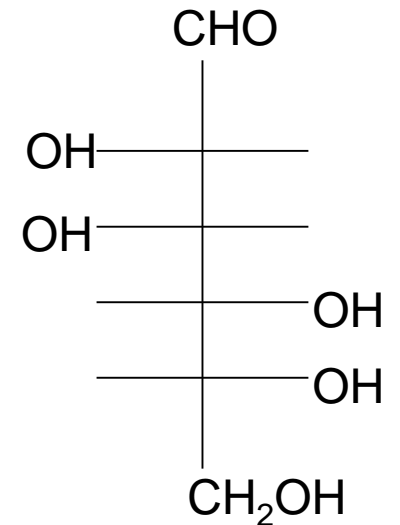


D-アラビノース

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

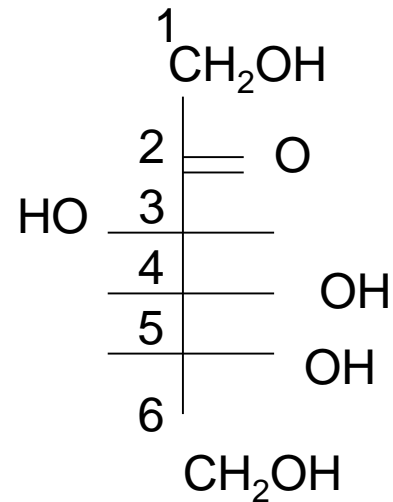
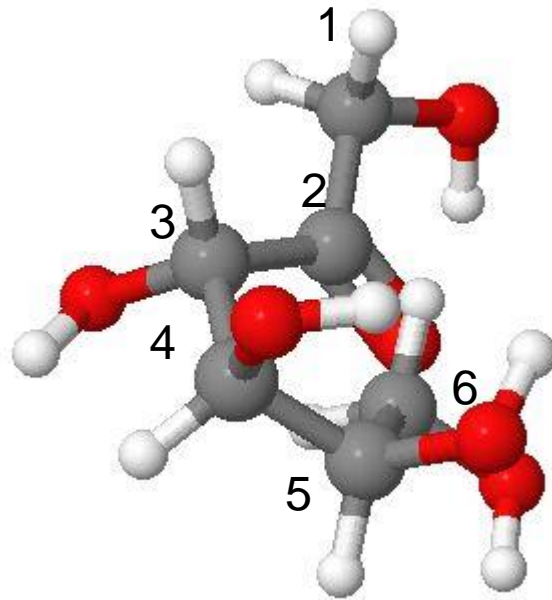
フィッシャーの投影式にあわせて原子間の結合をねじった。実際の分子がこのような形をしているわけではない。

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-リキソース	
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ 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-アルトロース	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ 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

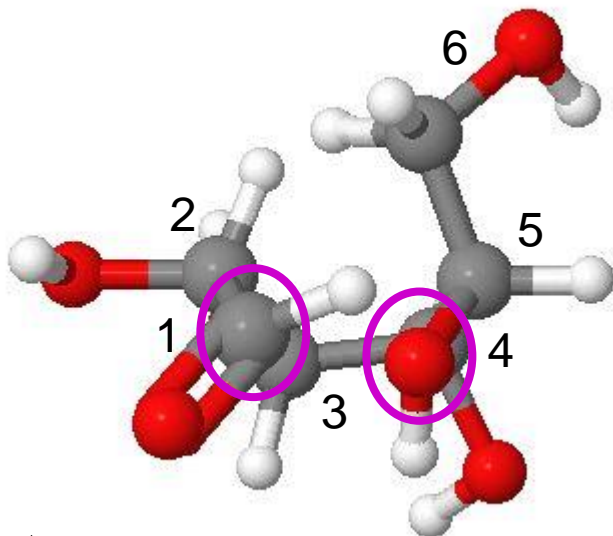


D-フルクトース

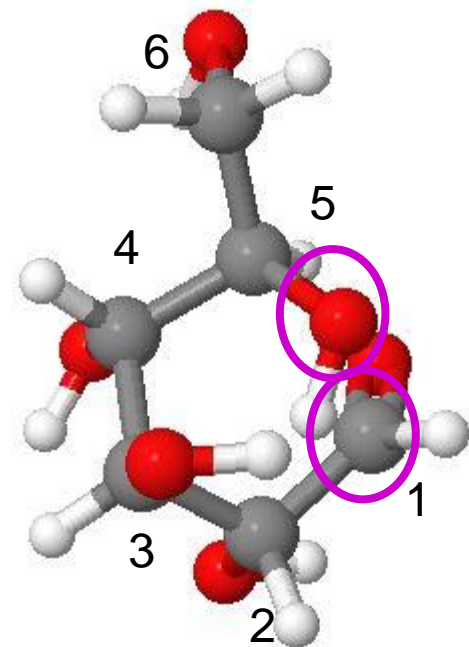
フィッシャーの投影式にあわせて原子間の結合を回転させた。
実際の分子がこのような形をしているわけではない。

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。

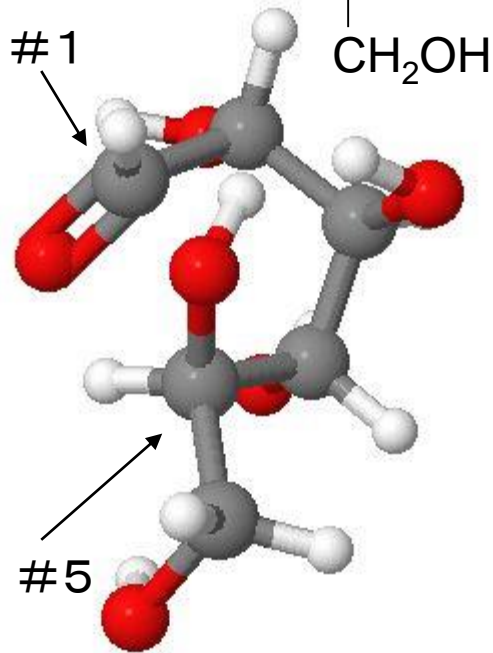
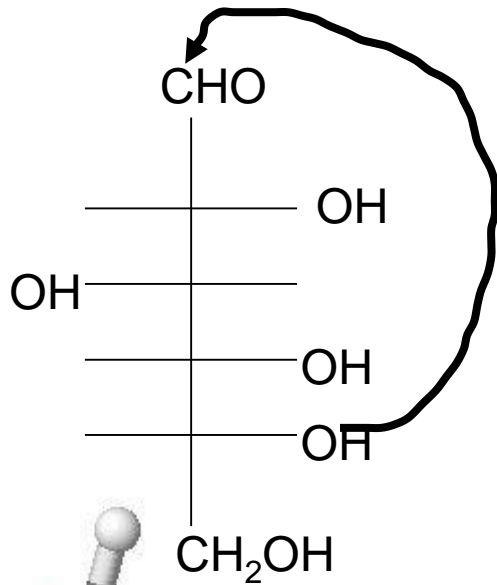


違う視点から見ると

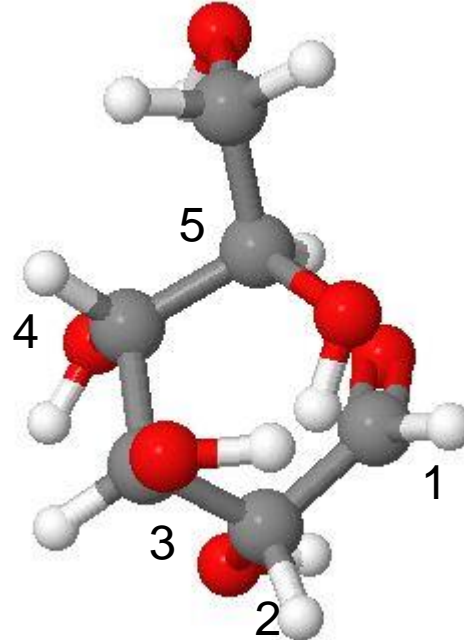


D-グルコースの場合、#5の-OHが#1のアルデヒド炭素にもっとも接近しやすい

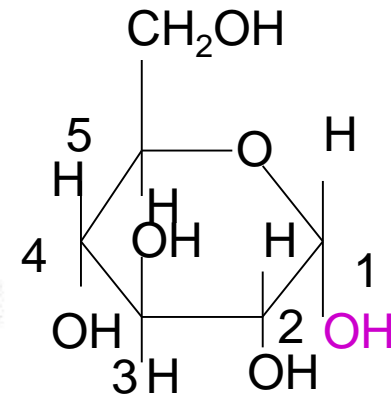
単糖の環化



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



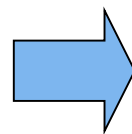
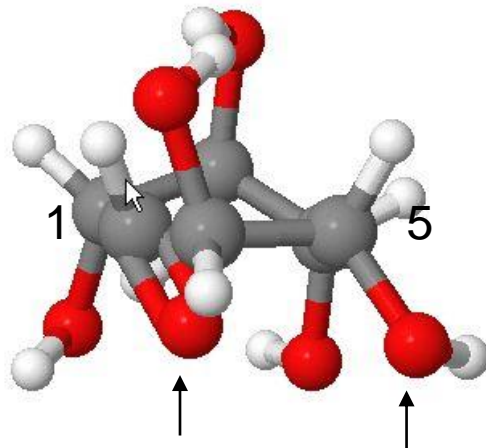
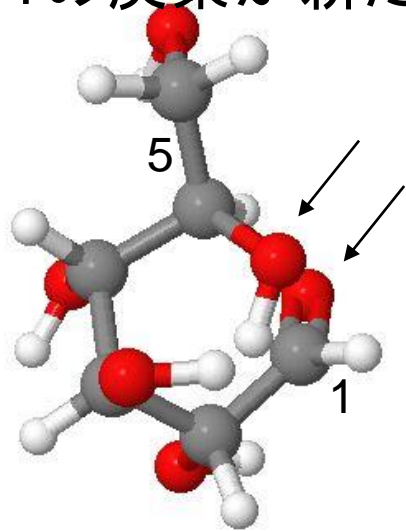
別の角度から見ると



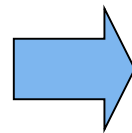
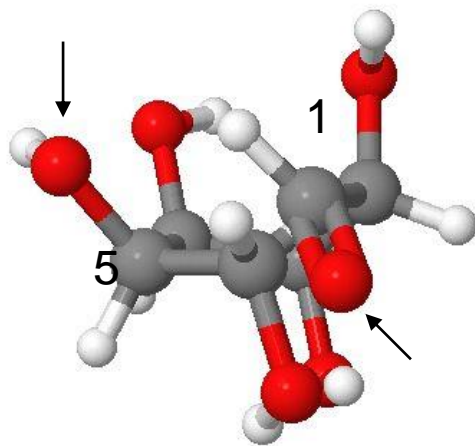
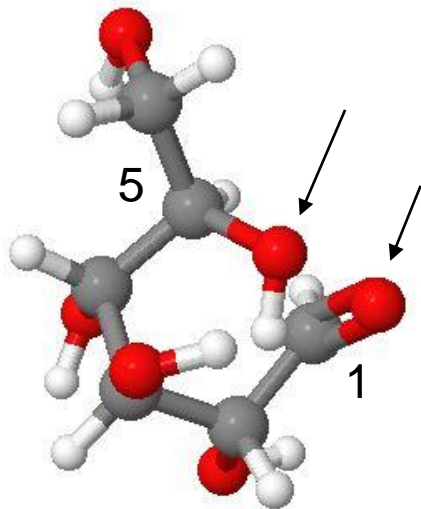
環状化後の投影式は

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。



-HC=Oと同じ側で
結合(新たな-OHは
下にできる
 α アノマー



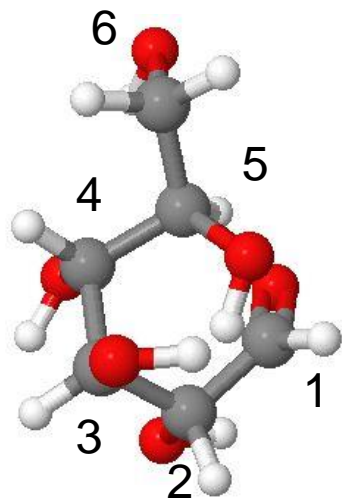
-HC=Oと反対側か
ら結合(新たな-OH
は上にできる
 β アノマー

α アノマーと β アノマー

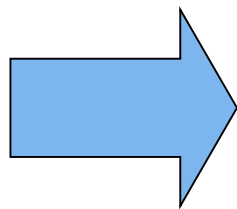
- 単糖の閉環によって新たに生じたキラル中心をアノマー中心という。
 - #1の炭素がアノマー炭素になる
- カルボニル炭素から生じた水酸基が、カルボニル炭素から最も遠いキラルな炭素の水酸基と、平面に対して同じ側(シス)なら α アノマー、違う側(トランス)なら β アノマー

2種類のD-グルコピラノース

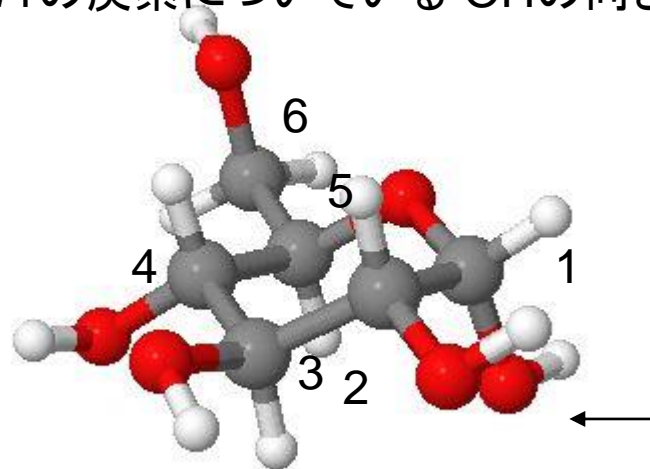
(環状のD-グルコース)



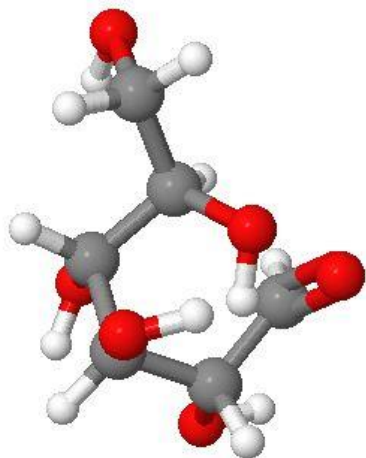
#1と#5の酸素がcis(同じ側)



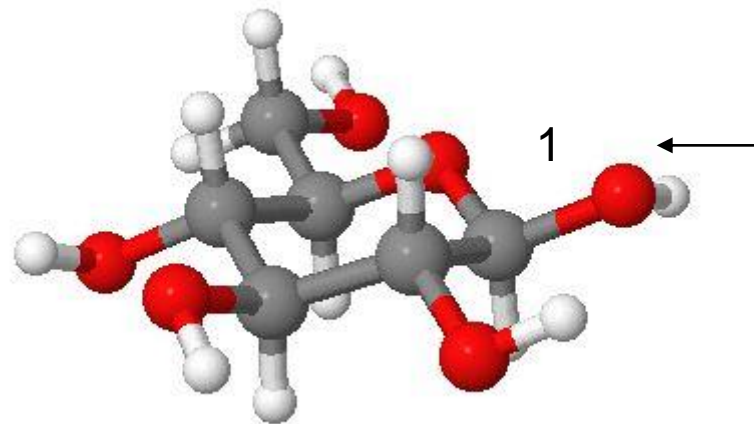
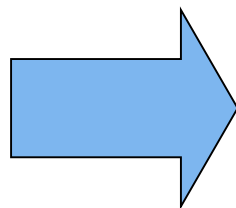
#1の炭素についている-OHの向きが違う



α -D-グルコース

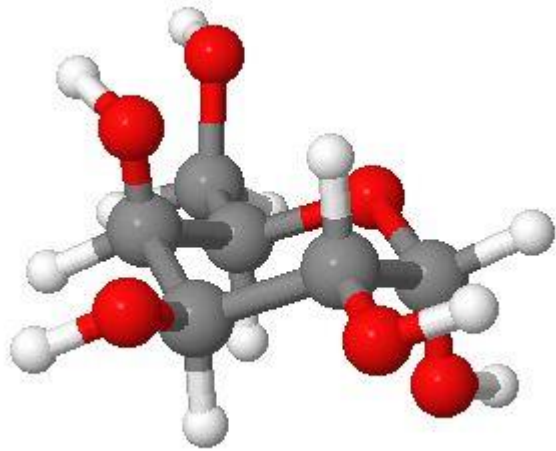


trans(反対側)

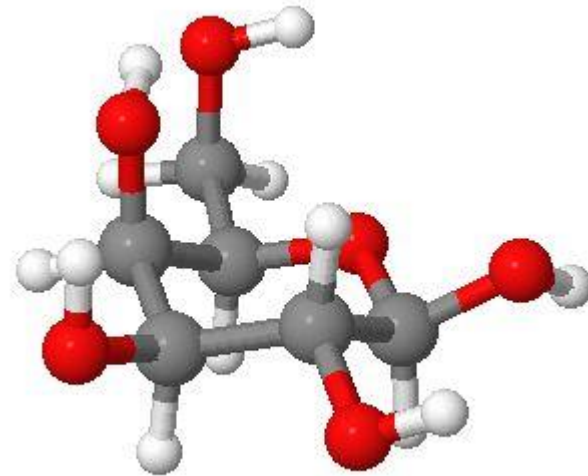


β -D-グルコース

ガラクトースの場合



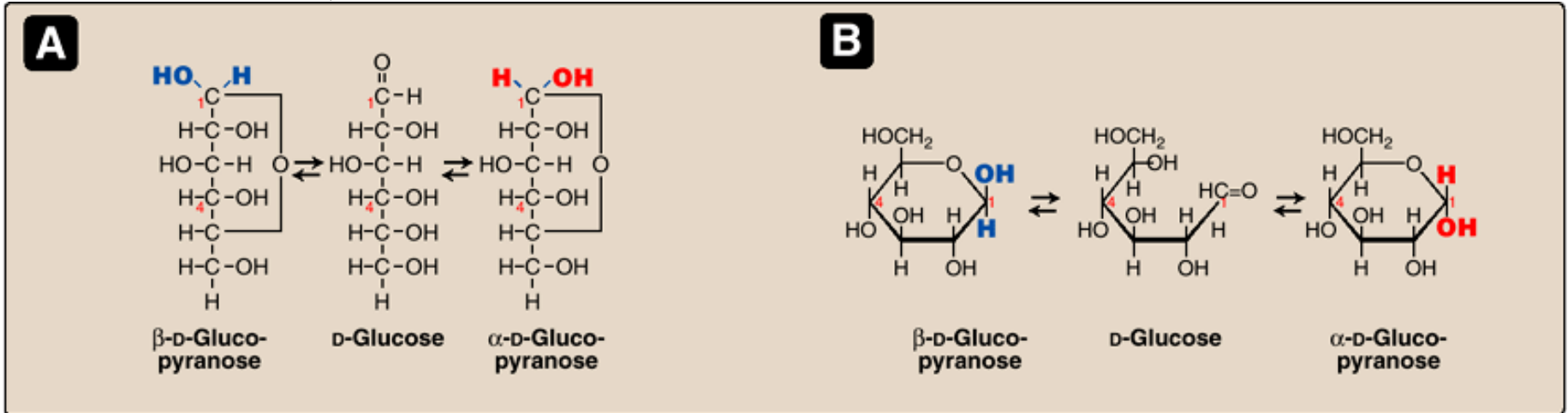
α -D-ガラクトース



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しき還元糖と呼ばれる。
 - 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。

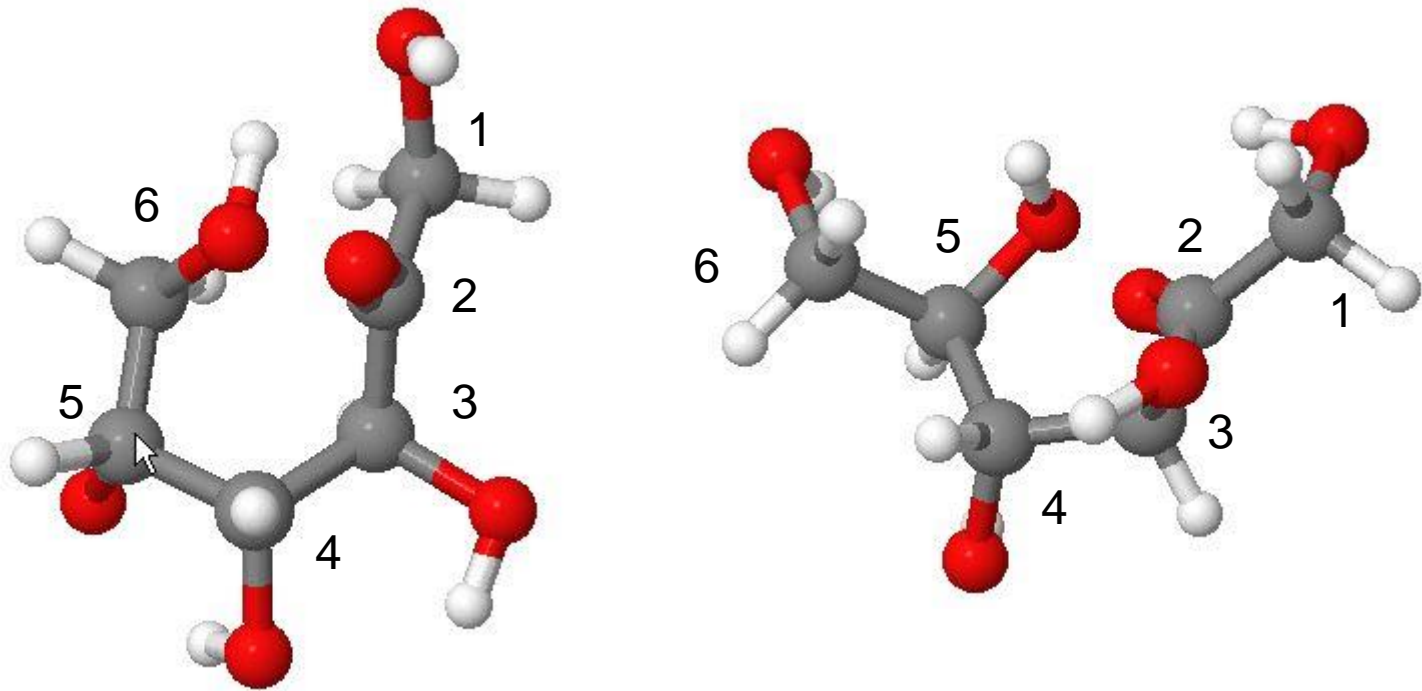
還元糖の例

- 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

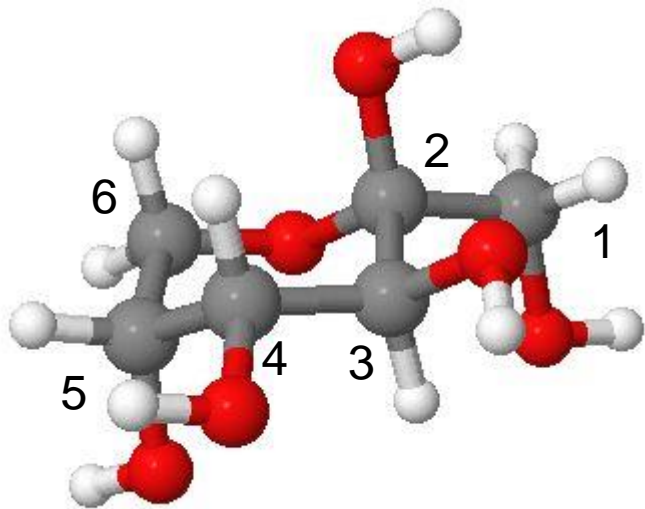


ケトン基となっている#2の炭素に対して接近しやすいのは、
#5の炭素についている-OH(右図)または
#6の炭素についている-OH(左図)

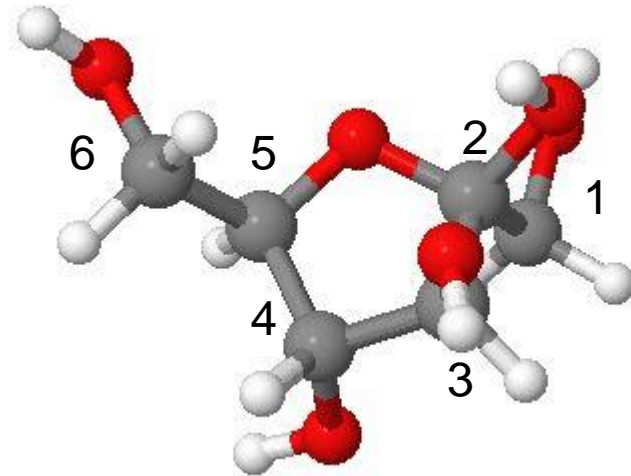


2通りの環状構造

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

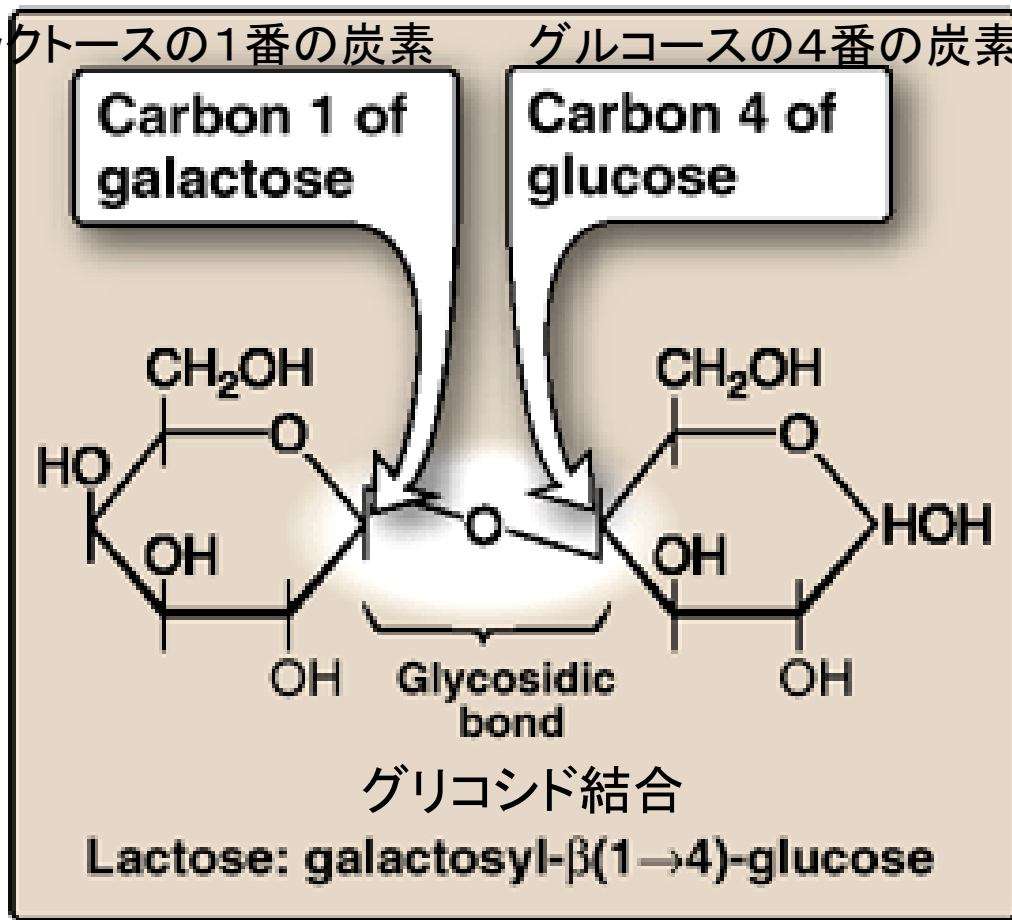
単糖が2個「グリコシド結合」してできる。

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

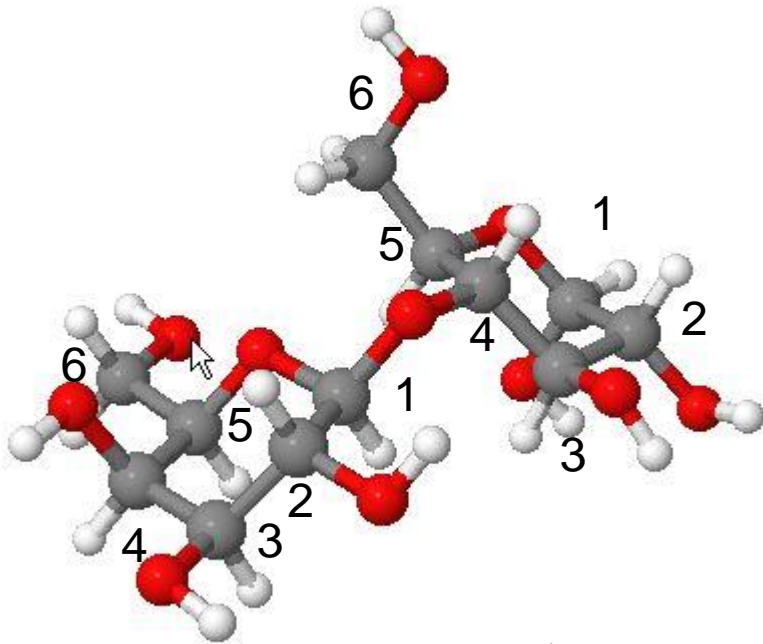
グルコースの4番の炭素



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(H₂O)分子が抜ける

グリコシド結合の例

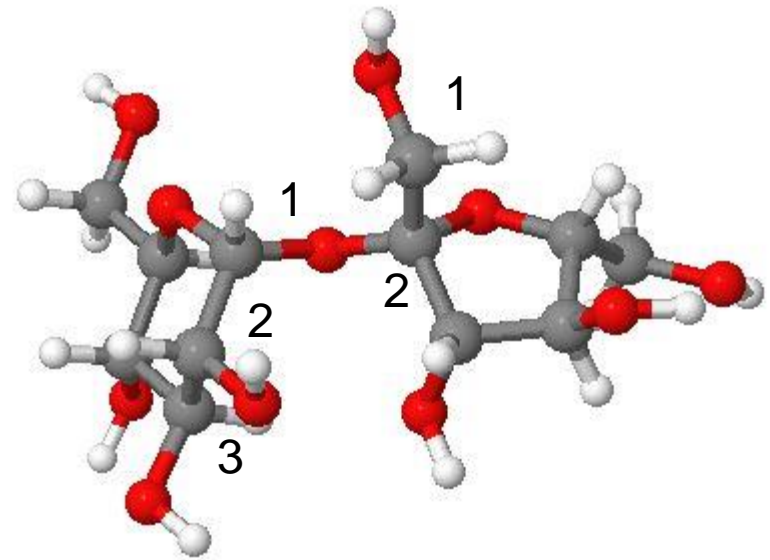


α -グルコース

β -ガラクトース

β -(1 \rightarrow 4')グリコシド結合

ラクトース



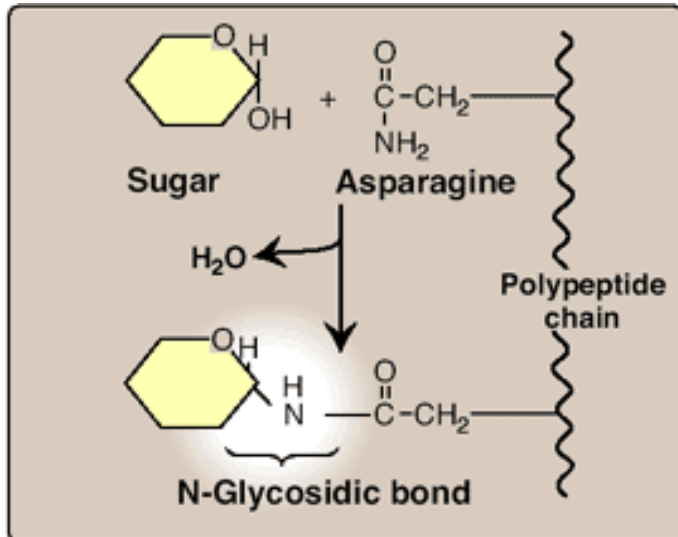
α -グルコース

β -フルクトース

(1 α \rightarrow 2' β)グリコシド結合

スクロース

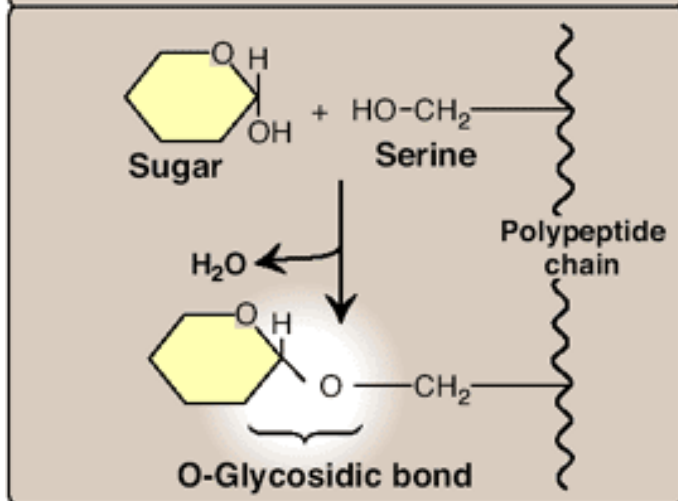
グリコシド結合による複合糖質の形成



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

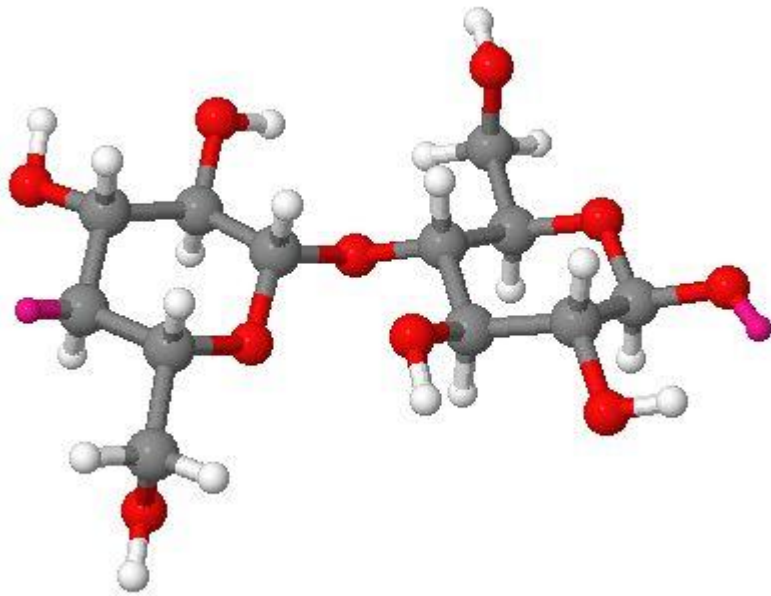
O-グリコシド結合

-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。

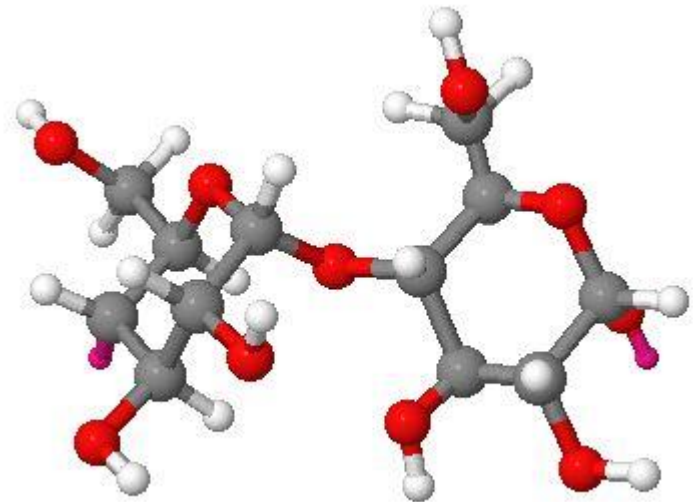
多糖におけるグリコシド結合



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

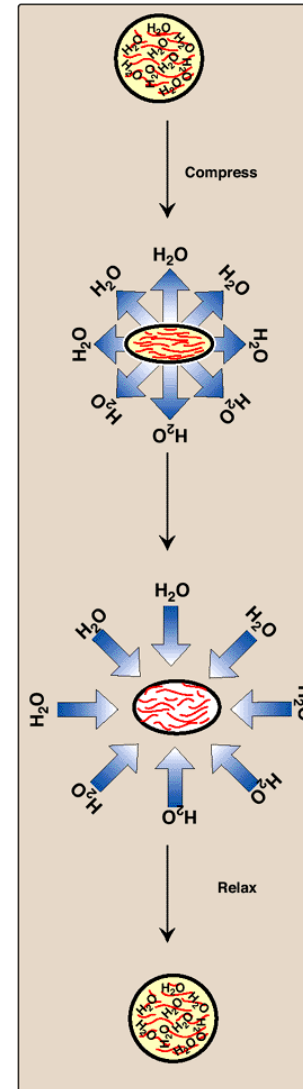
– グリコシド結合により、

- 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



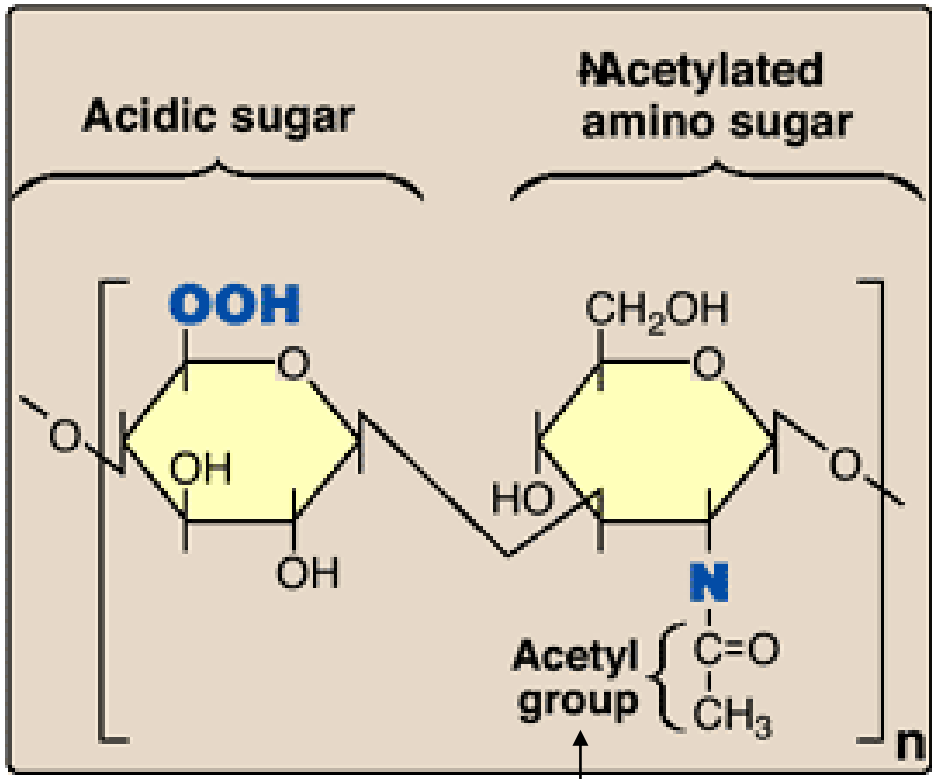
圧縮

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

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

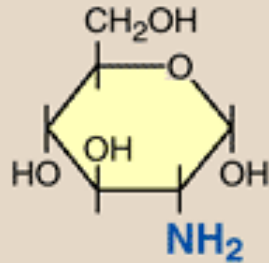
分岐しない

酸性糖

アセチル基

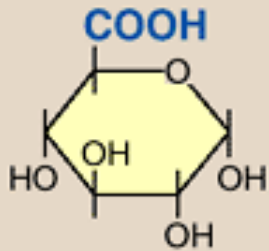
N-アセチル化アミノ糖

主な酸性糖



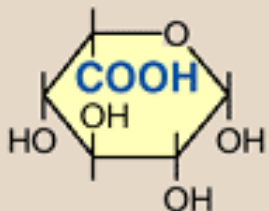
Glucosamine

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、靭帯、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。