

糖質の構造

1. 糖質とは

役割

エネルギー源

- ・ 全ての生物はグルコースをエネルギー源として利用する代謝経路をもつ。
- ・ 貯蔵エネルギーとして、デンプン、シヨ糖（植物）、グリコーゲン（動物）を合成する。

構造を作る

- ・ 重合して安定で丈夫な巨大分子を作る。
- ・ *セルロース（木材・植物）、キチン（昆虫、甲殻類の外骨格）
- ・ *ムコ多糖類（タンパク質と大きな複合体を作る）

核酸の構成要素

- ・ リボース・デオキシリボースが、ヌクレオチドの成分として含まれる。

糖鎖修飾

- ・ タンパク質、脂質に糖鎖が結合して複合糖質を作る。

構造

炭水化物 (carbohydrate)

- ・ 炭素 (C), 水素 (H), 酸素 (O) からなり, $C_m(H_2O)_n$ と表示できる

単糖 (糖質の最小単位)

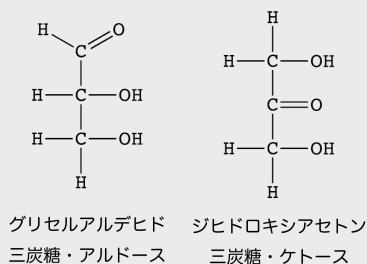
- ・ ポリヒドロキシ・アルデヒド (またはケトン) および、それらの誘導体
- ・ 炭素数によって三炭糖、四炭糖、五炭糖、六炭糖のように呼ぶ。

多糖

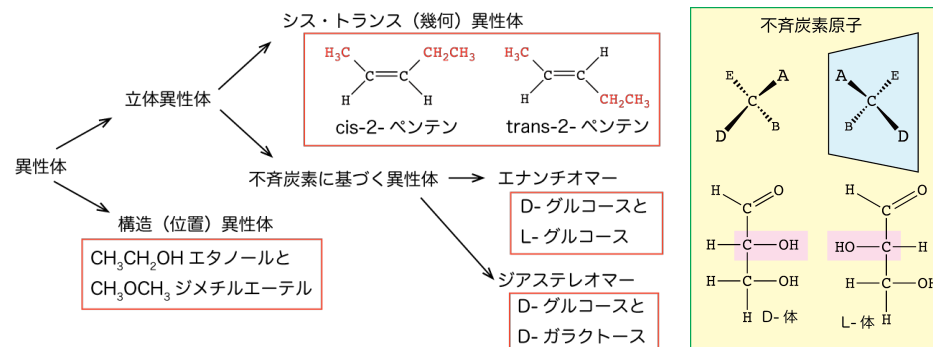
- ・ グリコシド結合で多数が重合する。(ホモ多糖とヘテロ多糖)

複合糖質

- ・ 糖タンパク質、糖脂質



2. 糖質と異性体 (isomer)



- ・ 分子式に書くと同一だが、構造が異なる。糖質は炭素原子が骨格を作っており、複数の異性体を持つものが多い。

構造異性体

- ・ 官能基の結合の順序が異なるものをいう。

立体異性体

- ・ 立体異性体は、官能基の結合の順序は同じだが、立体的な配置が異なる。

シス・トランス異性体

- ・ 二重結合を挟む配置に由来する異性体をいう。

不斉炭素原子に基づく異性体

- ・ 四つの異なる官能基と結合する炭素原子 (不斉炭素原子) をもつ分子をキラルという。キラルな分子は、一つの不斉炭素原子につきひと組の立体異性体が存在する。
- ・ *n個の不斉炭素原子をもつ分子は 2^n 個の立体異性体をもつ。

エナンチオマー

- ・ ひとつの不斉炭素原子に由来する鏡像関係にある異性体ひと組をいう。

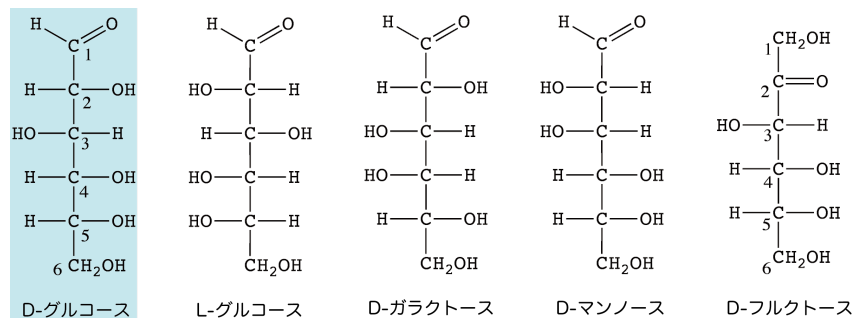
ジアステレオマー

- ・ 複数の不斉炭素原子に由来する立体異性体のうち、エナンチオマー以外の組み合わせをいう。

エピマー

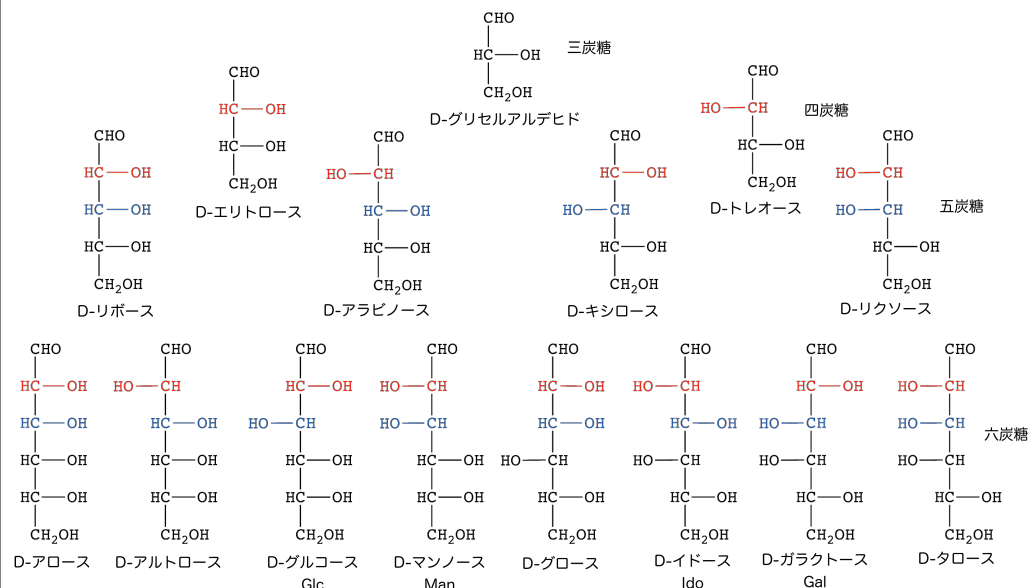
- ・ 複数の不斉炭素原子による立体異性体のうち、1つの不斉炭素原子についてのみ配置が異なるひと組の化合物を互いにエピマーの関係とよぶ。糖質の異性体に使う言葉。

グルコース（六炭糖）の例

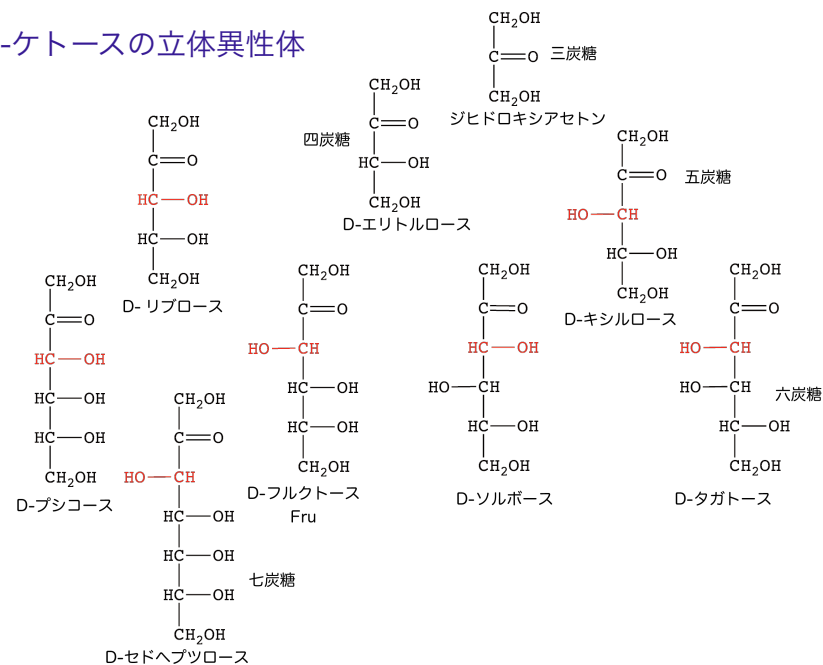


- 炭素6個よりなる。（六炭糖）
- 1番目の炭素はアルデヒド基（アルドース）、2, 3, 4, 5番目は不斉炭素。
- 水酸基の向きに注目。3番目以外は右向き。
- 下から2番目（5位）の炭素の水酸基が右向きならD-体、左向きはL-体。
- D-グルコースとL-グルコースは鏡に映した関係（エナンチオマー）
- D-グルコースとD-ガラクトースは四位のエピマー。D-グルコースとD-マンノースは2位のエピマーである。
- D-フルクトースはケトースでD-グルコースとは構造異性体の関係にある。
- 水溶液中では環状構造となる（後述）。

D-アルドースの立体異性体



D-ケトースの立体異性体



光学活性

- 立体異性体は構造、性質が同じであるが空間での配向のみが異なる。
- 糖質は光学活性物質（平面偏光の偏光面を回転する）

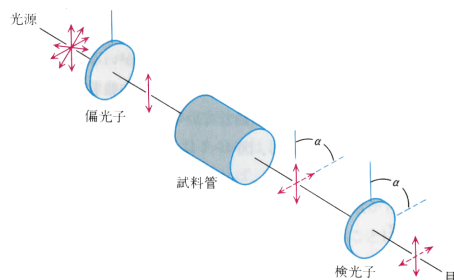


図 4・2 偏光計の模式図。実線：回転する前、破線：回転した後、 α は回転角

ヘミアセタールの形成とアノマー

アルドースの場合

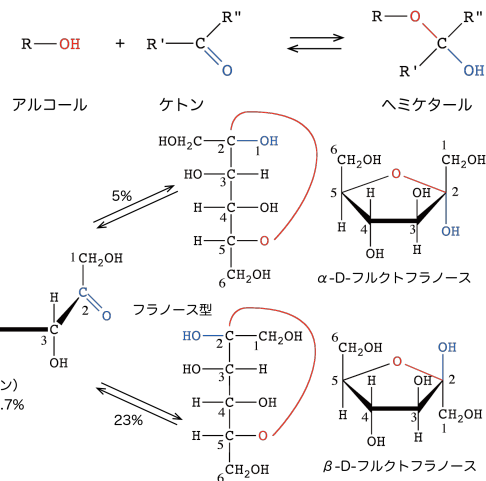
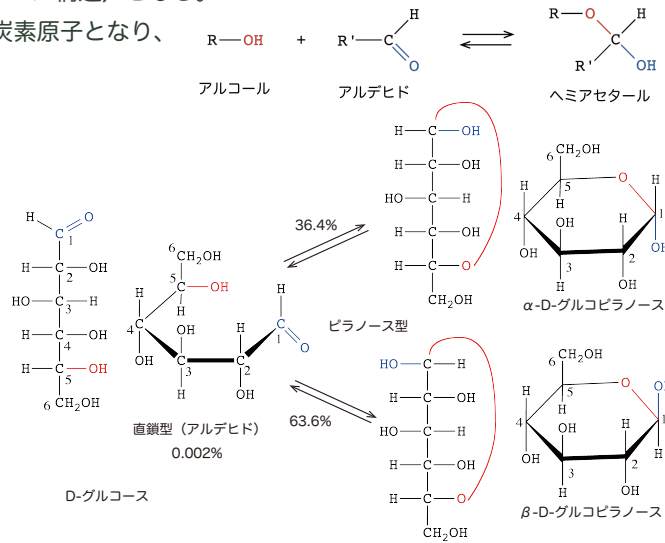
・水溶液中でグルコース（アルドース）は1位のアルデヒドと5位の水酸基がヘミアセタールを作り、環状（ピラノース構造）となる。

・1位の炭素は新たに不斉炭素原子となり、アノマー炭素とよばれる。

*アノマー炭素に結合する水酸基が5位水酸基とシス配置のものを α -アノマー、トランス配置のものを β -アノマーという。

*直鎖状（アルドース）と環状（ピラノース）は、水溶液中で相互に変換可能で、一定の比率で平衡に達する。

* α の方が少ない。



ケトースの場合

・2位ケト基が5位水酸基とヘミケタール構造を作り、2位がアノマー炭素となる。

・5位水酸基とシス配置が α アノマー、トランス配置が β アノマーである。

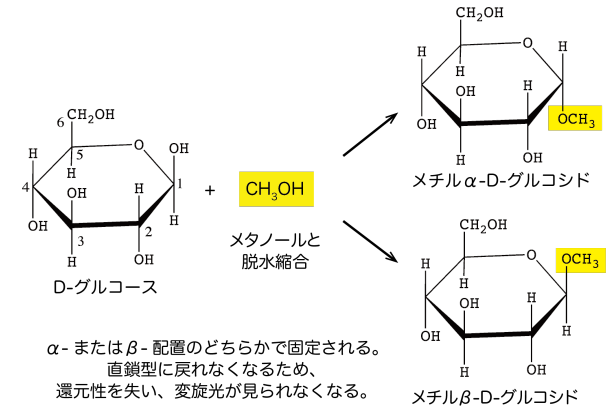
変旋光

・ α アノマーと β アノマー、および直鎖状アルドースはそれぞれ異なる旋光性を示すため、相互に変換すると旋光度が変化する。この現象を変旋光といい、平衡に達すると一定の値となる。

グリコシド結合

グリコシド結合

・アノマー炭素のヒドロキシ基とアルコールの脱水縮合により、 α -または β -グリコシドを生ずる。



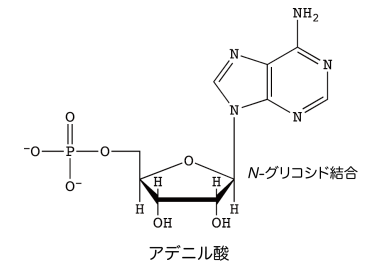
還元糖

・アノマー炭素がグリコシド結合を作っていない糖は、アルデヒド型と平衡にあり、容易に酸化される（フェーリング試薬、トーレンス試薬を還元する）ので「還元糖」と呼ばれる。

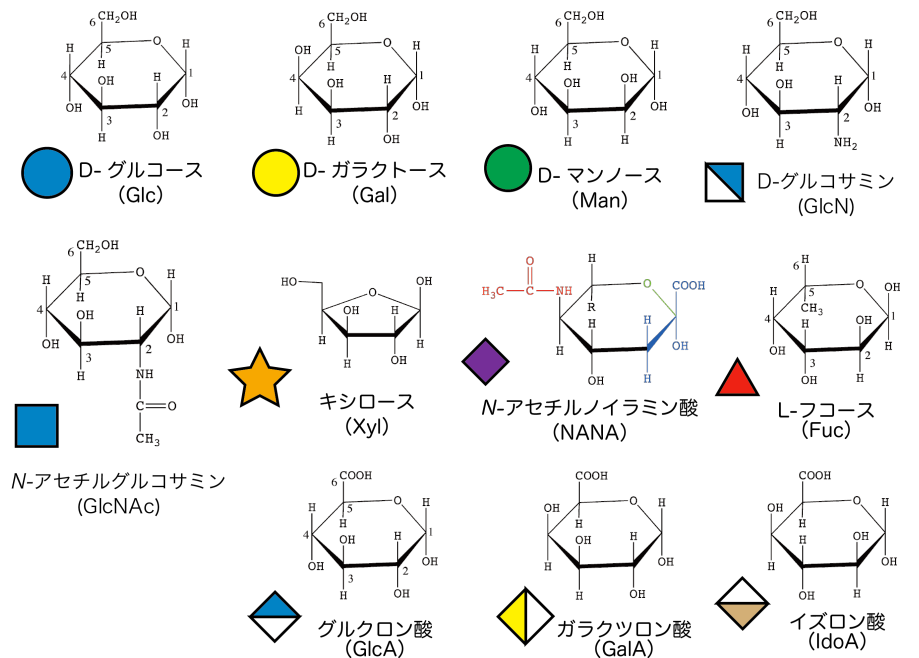
・単糖はアルドース、ケトースはともに還元糖である。

・多糖の場合、アノマー炭素に結合を作っていない糖を含む末端を還元末端という。

・縮合の相手がアミンの場合、N-グリコシド結合と呼ぶ。



重要な単糖と誘導体



ガラクトース、マンノース

- ・それぞれグルコースのジアステレオマーである。
- ・ガラクトースは乳糖の成分に含まれ、生体内で代謝される。グルコースの4位エピマーである。
- ・マンノースはコンニャクの成分の多糖に含まれる。グルコースの2位エピマーで、グルコースから合成され、糖タンパク質、糖脂質の成分となる。

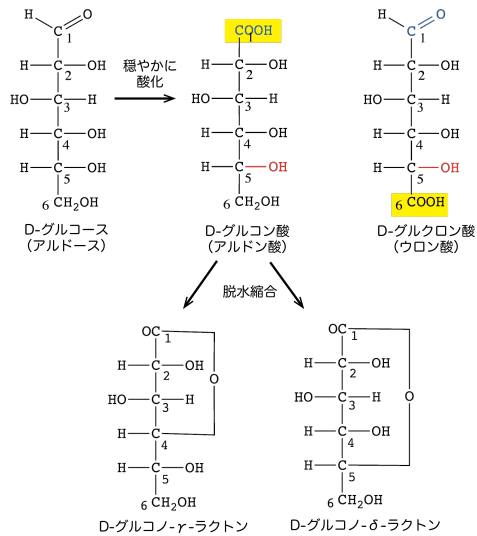
フルクトース

- ・ショ糖の成分。甘味料として利用される。エネルギー源として利用される。

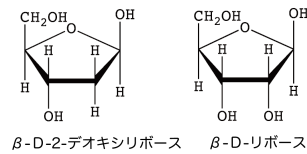
リボース、2-デオキシリボース

- ・ヌクレオチドを構成し、核酸の成分となる5炭糖。

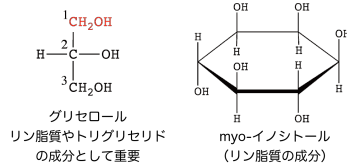
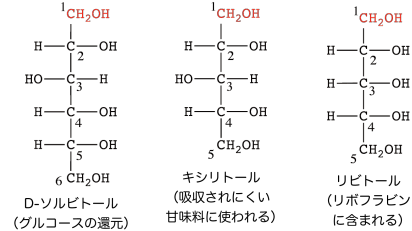
単糖の誘導体



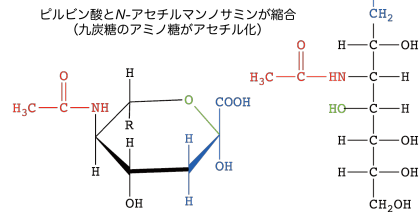
デオキシ糖 (五炭糖)



単糖の還元 (糖アルコール)



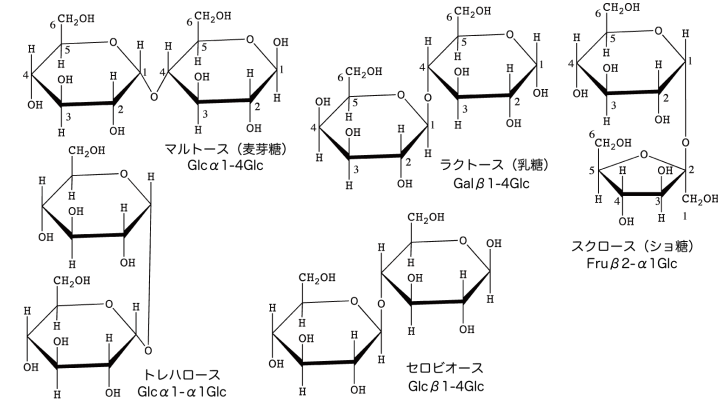
N-アセチルノイラムン酸 (シアル酸)



3. 多糖 (glycan; グリカン)

- ・単糖がグリコシド結合で結びついたものをグリカンという
- ・二糖類・少糖類・多糖類 (多糖を構成している単糖の数による分類) とよばれる。
- ・多糖を構成している単糖の種類により、ホモ多糖・ヘテロ多糖という。

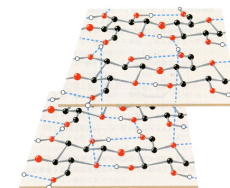
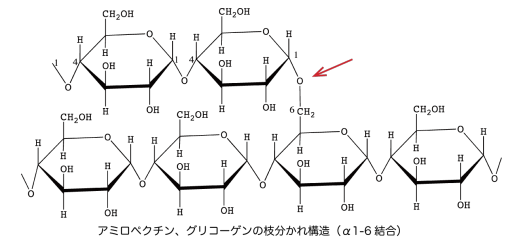
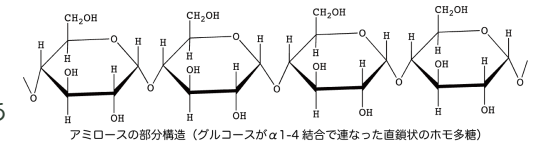
二糖類



貯蔵多糖

デンプン (植物)

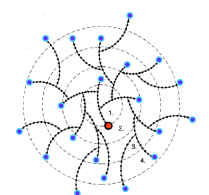
- ・グルコースのホモ多糖で、アミロースとアミロペクチンの混合物である。
- ・アミロース：数千グルコース残基が α 1-4 結合で直鎖状に連なる。分子量 10-50万。
- ・アミロペクチン：アミロースと同等のグルコースのホモ多糖 (α 2-4 結合) の 24-30 残基ごと α 1-6 結合の枝分かれをもつ。分子量 50-600 万。



セルロース (β 1-4 結合による直鎖状分子)



デンプン α 1-4 結合による直鎖状分子 6 個のグルコース単位で 1 回転



グリコーゲン α 1-4 結合による直鎖状分子に 8-12 残基ごとの α 1-6 結合による枝分かれ。多数の非還元末端 (青) と唯一の還元末端 (赤)

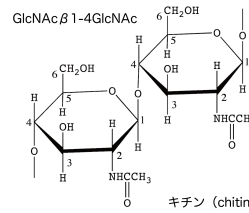
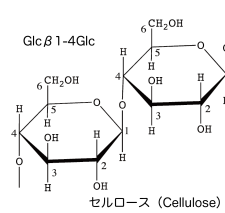
グリコーゲン (動物)

- ・アミロペクチンとよく似たグルコースのホモ多糖。8-12 残基ごとの枝分かれで多数の非還元末端をもつ球状の巨大分子。

構造多糖

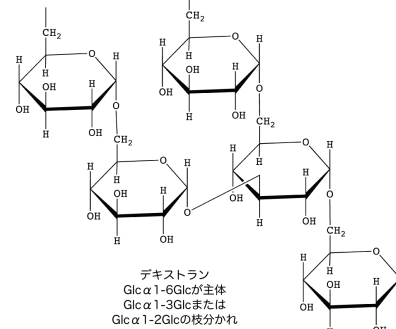
セルロース

- ・ D-グルコースのホモ多糖。
- ・ 1万5千個程度のβ-D-glucoseがβ1→4結合で直鎖状に連結する。
- ・ 植物の細胞壁を構成する。



キチン

- ・ N-アセチルグルコサミンのβ1→4結合によるホモ多糖。昆虫や甲殻類などの外骨格の主成分。

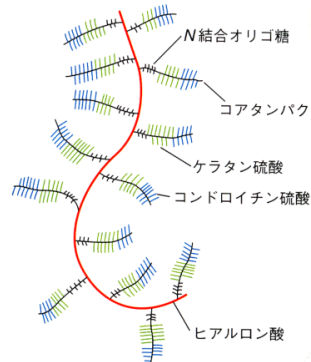


デキストラン

- ・ α1-6結合が主体でα1-3およびα1-2の枝分かれを含むグルコースのホモ多糖。乳酸菌の一種がシヨ糖を材料に合成する。

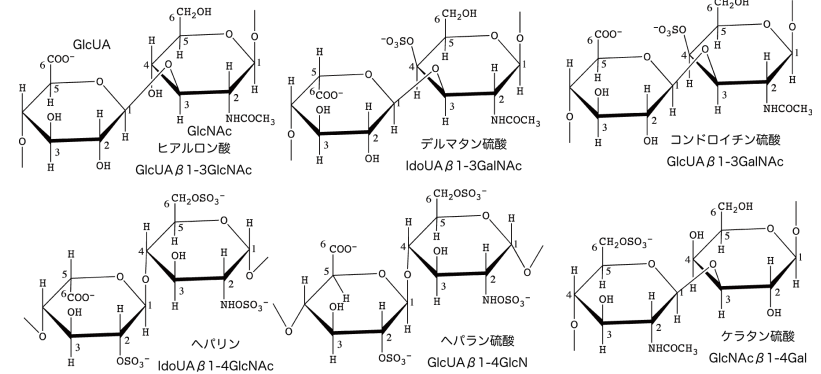
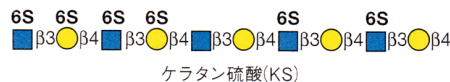
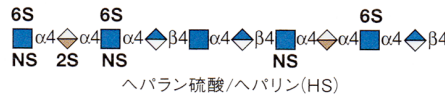
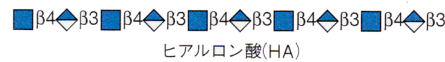
プロテオグリカン

- ・ N-型糖鎖とO-型糖鎖（グリコサミノグリカン）を結合したコアタンパク質がヒアルロン酸の軸に結合している。シヨ糖と多糖の複合体。
- ・ 結合織（腱、軟骨、皮膚、血管壁）などで、高度に水和し緩衝作用を示す



グリコサミノグリカン

- ・ ムコ多糖とも呼ばれる。
- ＊ウロン酸、ヘキサミンの二糖単位によるヘテロ多糖。
- ＊硫酸基を含むものが多く、比較的不均一である。
- ・ ヒアルロン酸は軟骨、腱、硝子体、関節液に多い。
- ・ ヘパリンはD-グルコサミン、L-イズロン酸、D-グルクロン酸よりなる多糖のN-硫酸、N-アセチル、o-硫酸置換体。二糖単位の中で硫酸基を多く含む。ヘパリン硫酸(HS)はヘパリンに似るが、組成は不定で硫酸基が少ない。



ペプチドグリカン

- ・ 細菌細胞壁を覆う多糖とポリペプチド鎖の複合体。
- ・ 末端D-Alaのカルボキシ基と隣のLysのアミノ基を5つのグリシンよりなる鎖が繋ぐ。
- ・ リゾチームはN-アセチルムラミン酸とGlcNAcのβ1-4結合を加水分解する。
- ・ ペニシリンはペプチドグリカン架橋酵素を阻害する。

