

糖 類

◆糖類(炭水化物)

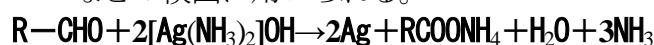
糖類は、単糖類とこれが複数個縮合した少糖類や多糖類の総称である。グルコースやスクロースなどは、一般式 $C_m(H_2O)_n$ で表せるため炭水化物ともいう。

しかし、代表的なグループである単糖類にも、デオキシリボース $C_5H_{10}O_4$ やラムノース $C_6H_{12}O_5$ などのように、 $C_m(H_2O)_n$ の一般式にあてはまらないものもある。また、 $C_m(H_2O)_n$ の一般式をもつ化合物でも、酢酸 $C_2H_4O_2$ や乳酸 $C_3H_6O_3$ などは糖類のうちには入れない。糖類を厳密に定義することは困難であるが、一応、次のようにいえる。すなわち、“炭素原子とほぼ同数の酸素原子をもつポリヒドロキシアルデヒド、ポリヒドロキシケトン、およびこれらの簡単な誘導体(たとえば、アミノ基をもつアミノ糖、アルデヒド基または第一級ヒドロキシ基の部分がカルボキシル基となっているカルボン酸、アルデヒド基やケトン基がヒドロキシ基となっている多価アルコール)など、ならびにそれらの縮重合体”を糖類という。

なお「糖質」は、糖類を主要な成分としてもつ物質の総称で、タンパク質、脂質に対応した用語として用いられ、重要な生体成分、また栄養素としての概念を示している。糖のみからなる単純糖質と、その他の物質を含む複合糖質とに分けられる。しかし実用上は、炭水化物、糖類とほとんど同義に用いられる。

▶銀鏡反応

還元性有機物の検出反応の1つ。試料を清浄なガラス容器にとり、これにアンモニア性硝酸銀溶液を加えて温めると、 Ag^+ が還元されて Ag となり、これがガラス器壁に付着して鏡のようになるので銀鏡反応といわれる。ジュワー瓶や鏡の製造はこの反応に基づいている。アルデヒド基をもつアルデヒドや、単糖類・マルトースなどの検出に用いられる。

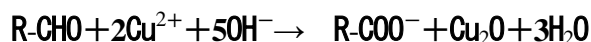


▶フェーリング液

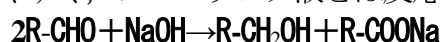
糖の検出・定量に広く用いられる試薬で、1848年、ドイツの科学者 H.Fehling (1812~1885年)により考案された。

通常は A 液($CuSO_4$ 溶液)と B 液 ($KNaC_2H_2(OH)_2(COO)_2$ と $NaOH$ の溶液)に分けて保存され、使用直前に混ぜて使われる。

フェーリング液は深青色で、これに糖を加えて煮沸すると、 Cu^{2+} が還元されて Cu_2O の赤色沈殿が生じる。反応は化学量論的ではないが、ヘキソース1分子は銅の約5原子を還元する。



なお、ベンズアルデヒドは、強塩基性るときカニッツァーロ反応によりアルコールとカルボン酸になりやすく、フェーリング液とは反応しにくい。



◆単糖類と二糖類

加水分解によりさらに簡単な糖類に分けられないものを単糖類という。単糖2分子から水1分子がとれて結合したものを二糖類という。

単糖類は、 $C_m(H_2O)_n$ で表される一般式をもち、 C_5 のペントースと C_6 のヘキソースが重要である。構造的には $-CH(OH)-$ が直鎖状に連なり、一端は第一級アルコール基であり、他端は、アルデヒド基をもつアルドースか、途中でケトン基のある第一級アルコール基をもつケトースに大別される。環状構造になる場合、環の大きさによりフラノース(五員環)、ピラノース(六員環)、セプタノース(七員環)に分けられる。

単糖類の例

名称	分子式	融点(°C)	$[\alpha]_D^{20}$	水	エタノール
グリセルアルデヒド	$C_3H_6O_3$	オイル状	+14	易溶	難溶
D-トレオース	$C_4H_8O_4$	オイル状	+12	易溶	溶
D-リボース	$C_5H_{10}O_5$	87	-23.7	易溶	微溶
D-ガラクトース	$C_6H_{12}O_6$	167(α), 145(β)	+80.2	溶	難溶
D-マンノース	$C_6H_{12}O_6$	133(α), 132(β)	+14.5	易溶	微溶

◆グルコース(ブドウ糖)

単糖類には、D系およびL系の光学異性体があるが、天然に存在するグルコースはD系である。グルコースは植物では熟した果実中に多く、葉・茎・根・花などにも存在し、フルクトースとともにハチミツの主成分である。動物では血液・リンパ液中にあり、高等植物では血液中に約0.1%の濃度で含まれている。工業的にはデンプンを希酸で加水分解し、分解液を中和した後、減圧で濃縮し、活性炭で脱色して結晶させる。

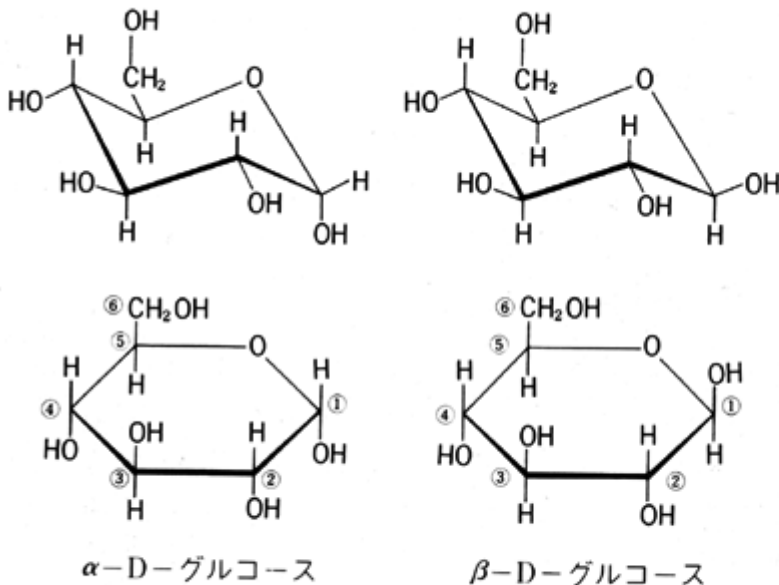
水から再結晶させたものは、1分子の結晶水を含み、融点は86°Cである。水に溶けやすく、アルコールには溶けにくい。甘味はスクロースの1/2程度であるが、甘味剤として菓子・清涼飲料水・合成酒などに加える。また、医薬用としても多く消費されている。

グルコースは水溶液中では α -グルコースと β -グルコースとが、ごく微量のアルデヒド型とともに平衡を保っている。

α -D-グルコース(環状) \rightleftharpoons α -D-グルコース(直鎖状) \rightleftharpoons β -D-グルコース(環状)
グルコースの α 型と β 型には、次のような性質の違いがある。

名称	比旋光度 $[\alpha]_D$	融点(無水物)	結晶化方法
α -D-グルコース	+112°	146°	水から
β -D-グルコース	+19°	148° ~150°	氷酢酸またはピリジンから

α -D-グルコースを水に溶かすと、はじめは上述の比旋光度を示すが、だんだん変化し、2, 3時間後には+52°になる。これは平衡混合物の比旋光度に相当する。 β -D-グルコースを水に溶かしたときにも、結局は+52°になる。この現象を変旋光といい、糖の環状構造式が正しいことの重要な根拠の1つである。



構造定数

C-C 0.1538nm

C-O 0.1431nm

C-OH 0.1420nm

∠CCC 110.9°

∠COC 113.7°

∠OCC 109.7°

∠OCO 111.5°

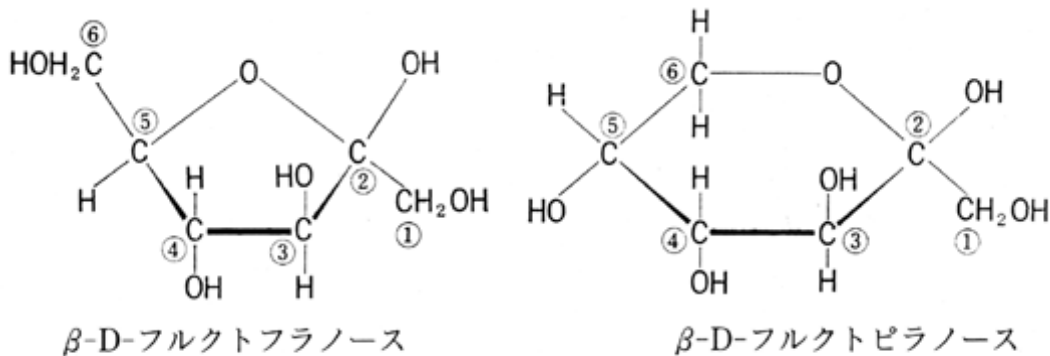
(シクロヘキサン)
C-C 0.1536nm
∠CCC 111.3°

D-グルコースの分子構造

◆フルクトース(果糖)

工業的にフルクトースを製造するには、キクイモ(イヌリンを主成分とする)を加水分解する。また、スクロースを転化してグルコースを晶出させた後、フルクトースを取り出す方法もある。フルクトースは結晶しにくく、きわめて吸湿性が強い。水に溶けやすく、アルコールやアセトンにも可溶である。

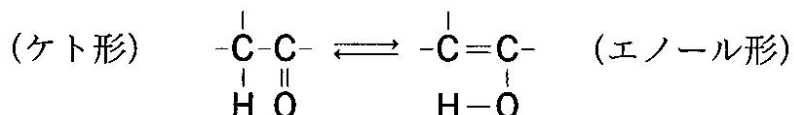
構造式としては、フラノース型とピラノース型の2種がある。フルクトースがイヌリンやスクロースなどの構成成分となっているときには、β-D-フルクトフラノース型で存在する。天然に単独で存在するとき、またはスクロースやイヌリンの加水分解によって得られたものは、D-フルクトピラノース型である。フルクトースは水溶液中では大部分がピラノース型であるが、一部分はフラノース型も存在する。



D-フルクトースの分子構造

◆フルクトースの還元性

互変異性体とは、異性体が相互に構造を変えるものをいい、ケト形とエノール形などがその例である。



◆二糖類

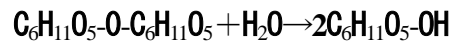
二糖類は、単糖類2分子の縮合したものであるが、同一の単糖類であっても、縮合するOH基の位置が異なれば、異なる二糖類が生成する。たとえば、グルコース分子からなる二糖類には次のようなものがある。

α 、 α -トレハロース(α 1- α 1 結合),	コージビオース(α 1-2 結合),
ニゲロース(α 1-3 結合),	マルトース(α 1-4 結合),
イソマルトース(α 1-6 結合),	ソホロース(β 1-2 結合),
ラミナリビオース(β 1-3 結合),	セロビオース(β 1-4 結合),
ゲンチオビオース(β 1-6 結合)	

◆マルトース(麦芽糖)

デンプンにアミラーゼを作用させると生ずる。アミラーゼはとくに発芽した大麦、すなわち麦芽の中に豊富に存在し、これを用いてデンプンを分解させて、得られることから、麦芽糖の名が用いられるようになった。

マルトースは甘味が強く、水にはきわめてよく溶けるが、アルコールには溶けにくい。また、フェーリング液を還元する性質がある。マルトースの構造は、 α -グルコースが1-4結合したもので、還元末端が α 形と β 形の2種がある。 α 形は融点108°C、 β 形は融点103°Cである。マルトースをマルターゼで加水分解するとグルコースが生成する。



◆スクロース(ショ糖)と転化糖

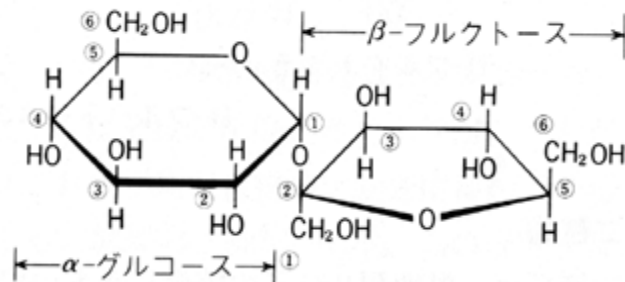
スクロース $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ は、代表的な甘味剤で、サトウキビやテンサイから得られる。純粋なスクロースは白色の結晶で、185°Cで融解してあめ状となり、200°Cぐらになると、褐色のカaramelになる。

スクロースを希硫酸や希塩酸、あるいは酵母や腸液中にあるインベルターゼという酵素で加水分解すれば、グルコースとフルクトースになる。



グルコース フルクトース

純粋なスクロースには還元性がないが、加水分解すれば還元性を示すようになる。スクロースはグルコースの分子とフルクトースの分子から水1分子がとれて結合した構造をもっているが、スクロースに還元性がないのは、還元性の原因になっているグルコースの^①Cの炭素の部分とフルクトースの^②Cの炭素の部分とで結合ができているためである。



スクロース分子の構造

スクロースは右旋性で、 $[\alpha]_D^{20} = +66.5^\circ$ であるが、分解して生ずる2個の単糖類のうちグルコースは右に、フルクトースは強く左に旋光する。したがって、この混合物は偏光を左に旋回することになる。そこでこの分解の過程を転化とよび、分解して生じる混合物を転化糖とよんでいる。

砂糖は、製造法(含蜜糖, 分蜜糖), 精製程度(粗糖, 精製糖), 色相(白, 赤, 黒砂糖), 加工形態(粉糖, 角砂糖, 氷砂糖)や原料(サトウキビ, テンサイ, カエデ糖)などで分類される。

双目(ざらめ)糖は粒子の大きいものをさし、グラニュー糖, 車糖(くるまとう)になるに従って粒子が小さくなる。家庭生活でよく用いられるのは車糖で、精製程度のよいものから上白(じょうはく), 中白(ちゅうはく, ちゅうじろ), 三温(さんおん, さんわん)に分けられる。砂糖の分析例を下の表に示す。

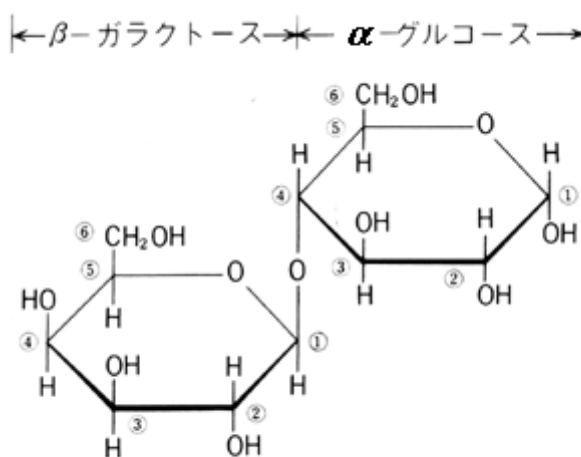
砂糖の成分 [%]

名称	黒糖	台湾赤糖	カエデ糖	テンサイ白糖	グラニュー糖	上白	三温
スクロース	86.0	80.4	84.5	99.90	99.87	98.20	95.65
還元糖	2.09	5.06	3.03	0.01	0.01	0.70	2.11
水分	5.7	6.1	8.0	0.07	0.01	0.53	1.91
灰分	1.37	1.45	4.47	0.02	0.01	0.02	0.11

◆ラクトース(乳糖)

β -ガラクトースとグルコースが1-4結合した二糖類。 α 形一水和物は融点 201~202°C, α 形無水物は融点 223°C, β 形は融点 252°Cである。無水物は吸湿性が強く、室温では水を吸って α 形一水和物に変わりやすい。

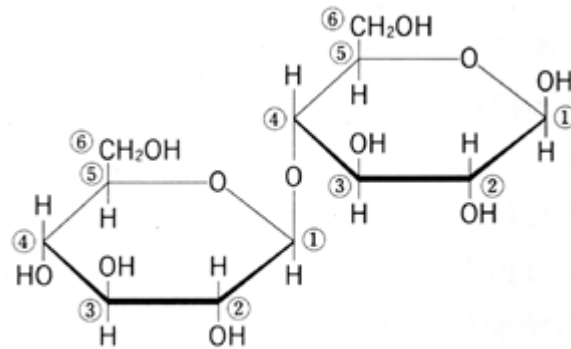
ラクトースは、乳汁に含まれており、人乳で約7%, 牛乳で約4.5%を占める。還元性を示し、ラクターゼまたはエムルシンで加水分解されて構成単糖を生じる。



ラクトース分子の構造

◆セロビオース

2分子のD-グルコースが β -1,4-グリコシド結合した還元性二糖類。融点 225°C(分解)、セルロースの基本構造をもつ。天然には遊離のものは存在しないとされていたが、マツ葉やトウモロコシの茎に微量検出された。セルロースの部分アセトリシスにより生じるオクタアセチルセロビオースを脱アセチル化し得られる。



セロビオース分子の構造

◆デンプン, アミロース, アミロペクチン

デンプンは、D-グルコースの重合体で、分子量は種類や精製法により異なるが、数十万～数千万にわたる。それぞれの種類により特有な形のデンプン粒となって存在し、冷水に不溶で、水と温めると 55～60°Cで粒が膨潤し、粘性の高い半透明な溶液となる。この現象を糊化という。

デンプン粒にはミセルと称する微結晶部分があるが、糊化によりミセルはなくなる。ミセルを有するものを β -デンプン、糊化の状態のものを α -デンプンという。 β -デンプンは冷水に不溶でアミラーゼの作用を受けにくい、 α -デンプンは冷水で糊となり、酵素によりよく加水分解する。しかし、湿潤状態で放置すると、徐々に β -デンプンにもどる性質がある。

アミロースはデンプンの成分で、D-グルコースが α -1,4-グリコシド結合で直鎖状に重合したもので、普通のデンプンに約 20～25%含まれる。平均分子量は、数万～十数万、平均重合度は 200～1000 である。

アミロペクチンもデンプンの成分で、アミロースの直鎖状分子が枝状になったもので、分枝する部分では α -1,6-グリコシド結合をしている。全グリコシド結合に対する α -1,6-結合の割合は約 4%で、普通のデンプンに約 75～80%含まれる。分子量はアミロースより大きく、約 5 万～5 千万で、重合度は 6 千～28 万になる。モチ米やモチトウモロコシなどモチ種のもは、アミロペクチンが 100%近くあり、アミロースがほとんど含まれていない。

◆グリコーゲン

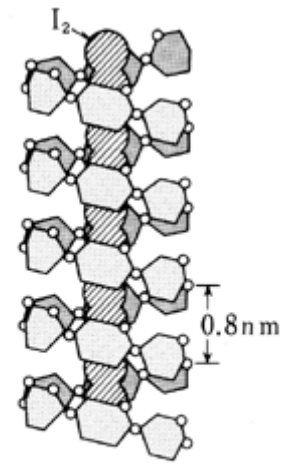
動物の体内に存在する多糖類。構造や組成はアミロペクチンと同じであるが、著しく分枝が多く、樹枝状になり、分子全体としては球形になる。グルコース単位は、分枝から分枝まで約 3 個、先端では 6～7 個である。分子量は数百万である。水には白濁した溶液となるが、有機溶媒には溶けない。アミラーゼや酸で加水分解されマルトースを生じ、さらに加水分解されるとグルコースになる。

● ヨウ素デンプン反応

ヨウ素デンプン反応は、冷デンプン水溶液がヨウ素と反応して青色～青紫色に呈色する反応である。デンプン分子が水素結合によりらせん状となり、このらせん中にヨウ素分子が入って複合体をつくと呈色する。

この呈色は、アミロースでは濃い青色であるが、分子鎖が短くなると紫や褐色となり、アミロペクチンでは赤紫色となる。また、加熱すると色が消え、冷やすと再び呈色する。高温では水素結合が切れ、らせん構造が破壊されるためと考えられる。

デンプン水溶液にアミラーゼを加えてしばらく放置し、10分間おきに3、4回液を採取してヨウ素デンプン反応を試みると、長鎖のデンプンが次第に切れていき、最終的にはマルトースになるので、青→紫→赤紫→褐→無色と色の変化を観察することができる。



I₂とデンプンの複合体

ヨウ素デンプン反応(沃素澱粉反応) iodostarch reaction

デンプン水溶液またはデンプン粒にヨウ素液を加えると起こる鋭敏な呈色反応。10⁻⁵mol/l程度の微量のデンプンまたはヨウ素の検出に利用。呈色は加熱すると消え、冷却すれば再び現れる。デンプンの種類により色は異なり、アミロースでは青色、アミロペクチンでは紫色で、グリコーゲンでは褐色となる。一般にグルコース連鎖の直鎖部分が30～35以上のものでは青色、8～12で赤色となり、6以下では呈色しない。発色機構としては、デンプンの鎖状分子がつくるらせん構造の空間内にヨウ素分子がとり込まれて、いわゆるクラスレート化合物(包接化合物)をつくるためである。

包接化合物

クラスレート化合物(ギリシア語cleithron`かんぬき'に由来する)ともいう。2種の分子が適当な条件下で組み合わさって結晶ができるとき、一方の分子がトンネル形、層状または網状構造をつくり(包接格子という)、その隙間に他の分子が入りこんだ構造の化合物。包接格子をつくる分子(ホスト)と、それに包接される分子(ゲスト)の間には強い分子間力は作用せず、空洞の大きさと中に入る分子の大きさが適合するかどうかが生産の重要な条件となる。したがって分子比は厳密に一定の値を示さない(不定比な)こともある。パウエル(Powell, H. M.)らによってヒドロキノンとメタノールとの付加化合物の結晶構造が明らかにされたのが、包接化合物の最初の発見であった(1945)。この結晶はヒドロキノン分子が水素結合によってかご形構造をつくり、その中にメタノール分子が包接されている。古くから知られているガス水和物、デオキシコール酸と脂肪酸からできるコレイン酸なども包接化合物である。トンネル形のものとしてはヨウ素デンプン、尿素アダクトなどが知られている。以上の化合物は包接される分子が出ていくと包接格子はこわれてしまうが、包接格子だけでも安定に存在できるものがある。アルミノケイ酸塩のうち立体網状構造をもつものには沸石族、方ソーダ石族、柱石族の天然および人造鉱物が知られており、その構造中には水その他の分子やイオンが包接される。また、シクロデキストリンの空洞にも、種々の分子が包接される。

◆セルロース

D-グルコースが、 β -1,4-グリコシド結合で直鎖状に重合したもの。植物の細胞壁に多く含まれ、木綿・麻では分子量が30万～50万、重合度は2千～3千である。

セルロースは水に溶けにくく、酸により長時間煮沸すると加水分解しグルコースになる。ヒドロキシ基があるので、硝酸、酢酸などとエステルをつくる。

多糖類(デンプン, セルロース以外)

多糖類	構成単糖類	分子量	備考
アガロース	ガラクトース $C_6H_{12}O_6$ 3,6-anhydro-ガラクトース $C_6H_{10}O_5$	$3 \times 10^3 \sim 9 \times 10^3$	紅藻類, 寒天
アルギン酸	マンヌロン酸 $C_6H_{10}O_7$ グルクロン酸 $C_6H_{10}O_7$	$5 \times 10^4 \sim 1.8 \times 10^5$	褐藻類
イヌリン	フルクトース $C_6H_{12}O_6$ グルコース $C_6H_{12}O_6$	$4 \times 10^3 \sim 6 \times 10^3$	キク科・ユリ科 の根・根茎
グルコマンナン	グルコース $C_6H_{12}O_6$ マンノース $C_6H_{12}O_6$	2.7×10^5	コンニャクイモ
キチン	N-アセテルグルコサミン $C_8H_{15}O_6N$	3×10^5	昆虫の表皮
ヒアルロン酸	グルクロン酸 $C_6H_{10}O_7$ N-アセテルグルコサミン $C_8H_{15}O_6N$	$3 \times 10^4 \sim 1 \times 10^7$	動物結合組織

●綿の断面

木綿はセルロース分子からなり、その平均分子量は約30～50万の天然高分子化合物である。セルロースは β -グルコースが1,4-グリコシド結合した長鎖状の多糖類であり、セルロース分子が多数集合したマイクロフィブリルが、さらに並んで繊維をつくっている。乾燥植物体中の主成分(約30～50%)であり、最も豊富な生物資源で、ワタの繊維はその98%がセルロースである。

◆ニトロセルロース

セルロースに濃硝酸と濃硫酸の混液を加え、セルロースをエステル化した化合物。エステル化が少ないものはセルロイドに、多いものは火薬などに利用される。これを綿火薬という。

