

糖 類

◆糖類

糖類は糖質ともいい、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、 $C_m(H_2O)_n$ で表わされる化合物でも、酢酸 $C_2H_4O_2$ や乳酸 $C_3H_6O_3$ などは糖類のうちに入れない。糖類を厳密に定義することは難しいが、生化学辞典(東京化学同人)では、次のように糖質を定義している。「・・・。ポリアルコールのアルデヒド、ケトン、酸、さらにポリアルコール自身や、それらの誘導体、縮合体なども含めて糖質あるいは炭水化物と称している。・・・」

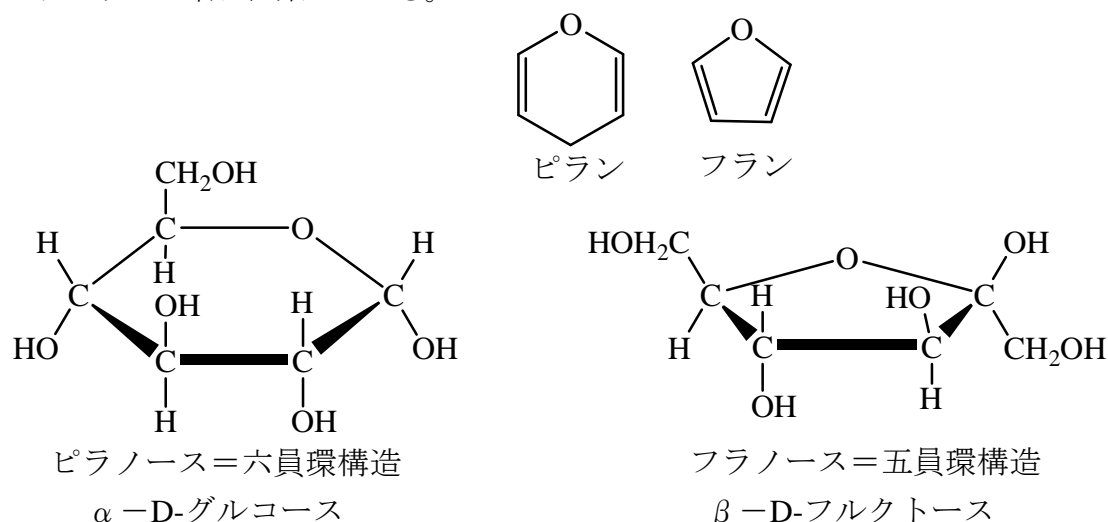
糖質は、糖類を主要な成分としてもつ物質の総称で、タンパク質、脂質に対応した用語として用いられ、重要な生体成分、また栄養素としての概念を示している。糖のみからなる単純糖質と、その他の物質を含む複合糖質とに分けられる。しかし実用上は、炭水化物、糖類と同義に用いられる。

◆単糖

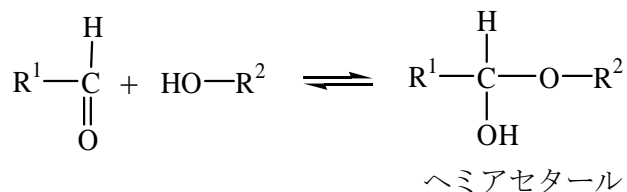
加水分解によりさらに簡単な糖類に分けられないものを単糖類といい、一般式 $C_m(H_2O)_n$ をもつ。単糖を構成する炭素数は2個以上(理化学辞典、生化学辞典)と3個以上(化学辞典)と本により異なる。その炭素数で、三炭糖トリオース、四炭糖テトロース、五炭糖ペントース、六炭糖ヘキソース、七炭糖ヘプトースとよんでいる。

基本的な単糖は、複数のヒドロキシ基をもつアルデヒドまたはケトンである。アルデヒド基をもつものはアルドース、ケトン基をもつものはケトースという。光学活性をもつアルドースは炭素数3から、ケトースは炭素数4からである。

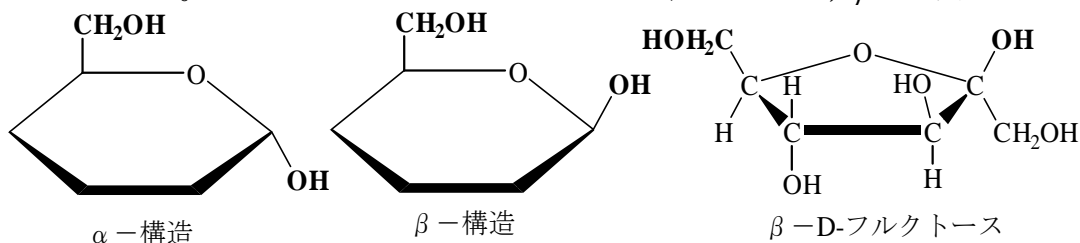
単糖が環状構造をとる場合、環を構成する原子数によりフラノース(五員環)、ピラノース(六員環)、セプタノース(七員環)に分けられる。フラノースはフラン、ピラノースはピランの名に由来している。



鎖状の単糖が環構造をとるにあたっては、アルドースのアルデヒド基、ケトースのケトン基のカルボニル基へのヒドロキシ基の付加が起こり、分子内でのヘミアセタール形成が起こっている。



ヘミアセタールが形成されたとき生じるヒドロキシ基とそれから一番遠いヒドロキシ基の環に対する関係で、相対する側にあるときは α -構造、同一側にあるとき β -構造としている。フルクトースではフラノースを基準として α -, β -を決めている。



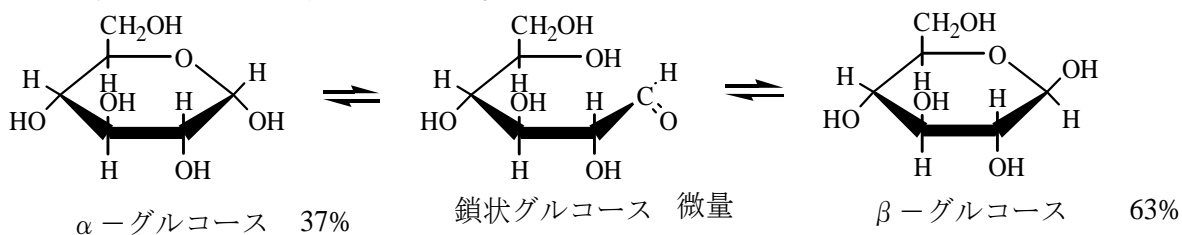
アルドースのアルデヒド基は還元性を示し、フェーリング液やアンモニア性硝酸銀溶液を還元し、アルデヒド基は酸化されてカルボキシル基となる。ケトースのフルクトースは酸化されてD-エリトロン酸とシュウ酸になる。

◆グルコース(ブドウ糖)

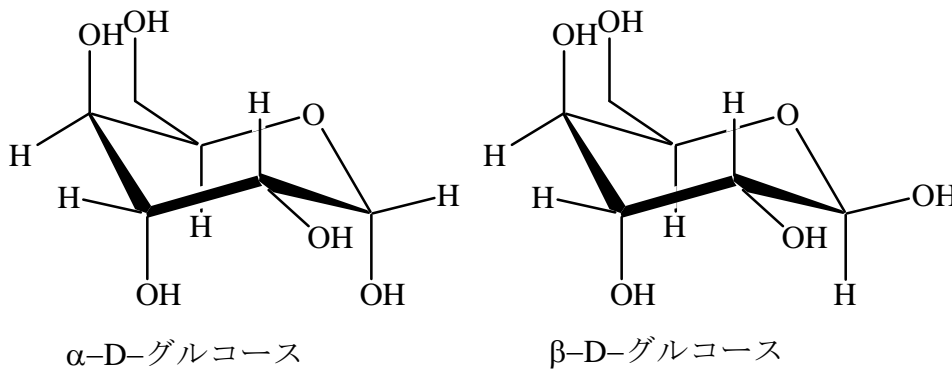
単糖類には、D, Lの光学異性体があるが、天然に存在するグルコースはD-グルコースである。グルコースは植物では熟した果実中に多く、葉・茎・根・花などにも存在し、フルクトースとともにハチミツの主成分でもある。動物では血液・リンパ液中にあり、高等動物では血液中に約0.1%の濃度で含まれている。工業的にはデンプンを希酸で加水分解し、分解液を中和した後、減圧濃縮し、活性炭で脱色して結晶化させている。

水から再結晶させたものは1分子の水和水を含み、融点 86°C である。水に溶けやすく、アルコールに溶けにくい。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・合成酒などに加えられている。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、 β -グルコース、極微量のアルデヒド構造が平衡混合物として存在している。



α -グルコースと β -グルコースはイス形をとっており、それらの構造定数は図のようになっている。



α-D-グルコース

β-D-グルコース

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°

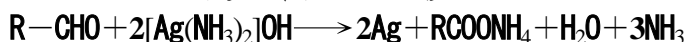
グルコースの立体構造と構造定数

α-D-グルコースを水に溶かすと、始めは表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-グルコースを溶かしたときも、結局は+52°になる。この比旋光度の変化を変旋光といい、糖の環状構造が正しいことの重要な根拠の1つである。

| α-D-グルコースとβ-D-グルコースの性質 | | | |
|------------------------|----------------------|----------|--------------|
| | 比旋光度[α] _D | 融点(無水物) | 結晶化 |
| 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 |

グルコースの反応(銀鏡反応)

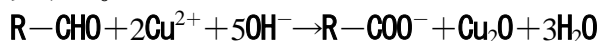
還元性有機物の検出反応の1つ。試料を清浄なガラス器に取り、これにアンモニア性硝酸銀水溶液を加え温めると、Ag⁺が還元されAgとなり、これがガラス器壁に付着し鏡のようになるので銀鏡反応といわれる。ジュワーびんや鏡の製造はこの反応に基づいている。



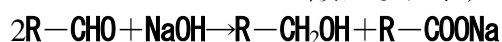
◆グルコースの反応(フェーリング液の還元)

フェーリング液は糖の検出・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(CuSO₄水溶液)とB液(KNaC₂H₂(OH)₂(COO)₂とNaOHの混合水溶液)に分けて保存し、使用直前に混ぜて使う。

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、Cu²⁺が還元されてCu₂O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。



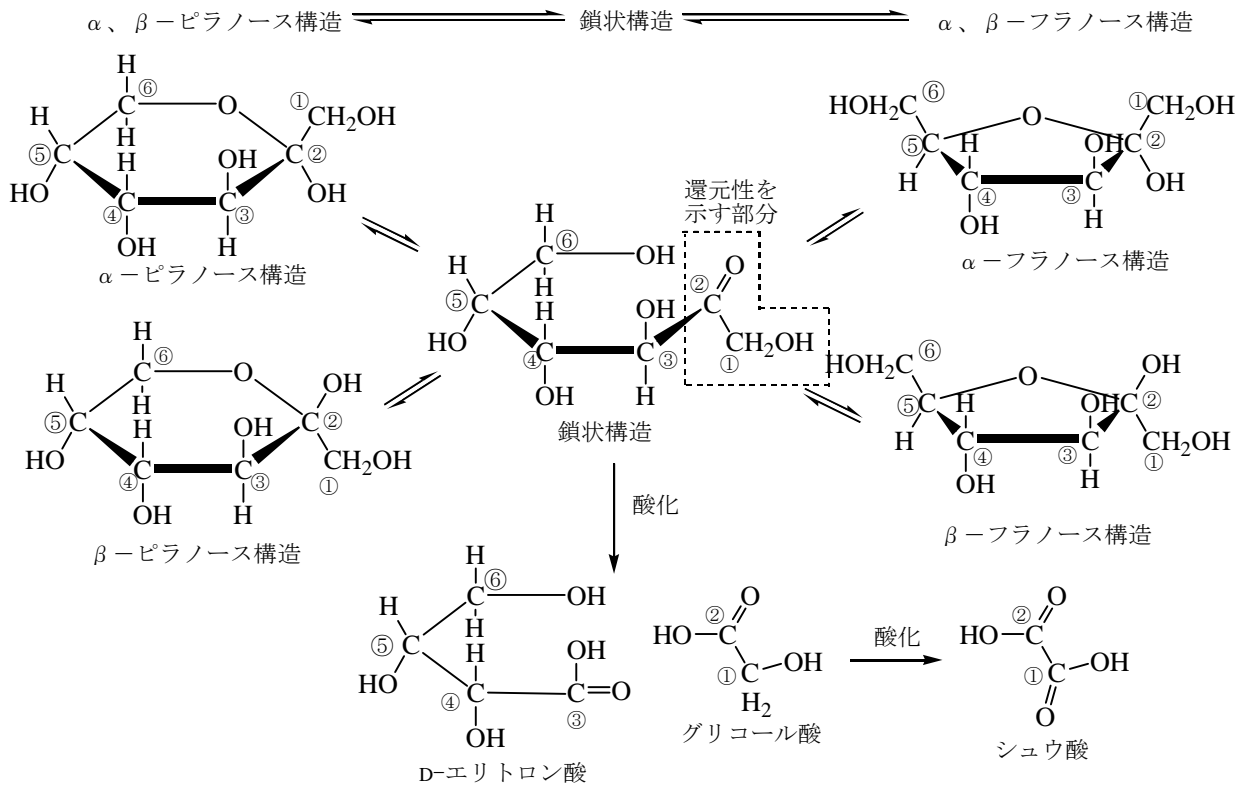
なお、ベンズアルデヒドは、強塩基性るときカニッツアーロ反応 Cannizzaro reaction によりアルコールとカルボン酸になりやすく、フェーリング液とは反応しにくい。



◆フルクトース(果糖)

甘い果実，蜂蜜中に多量に存在する。工業的にフルクトースを製造するには，キウイモ(多糖類の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。結晶は，ピラノース型だけが得られている。

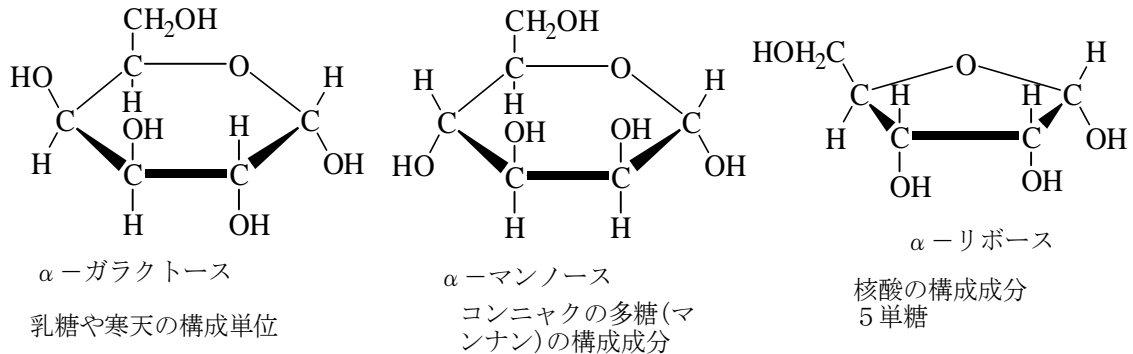
構造式としては，ピラノース型とフラノース型の2種がある。フルクトースがイヌリンやスクロースなどの構成成分となっているときには， β -D-フルクトース型で存在する。天然に単独で存在するとき，またはスクロースやイヌリンの加水分解によって得られたものは，D-フルクトピラノース型である。フルクトースは水溶液中では大部分がピラノース型であるが，一部はフラノース型も存在する。



水溶液中のフルクトース分子の構造と酸化生成物

◆その他の単糖

化学Ⅱに関連した単糖には次のようなものがある。



◆二糖類

糖が環構造をとるとき関与するヒドロキシ基が他の糖と脱水縮合してできるエーテル結合をグリコシド結合とよんでいる。例えばグルコースが α 型のときは α -1, β 型のときは β -1としている。

二糖類は、単糖類2分子がグリコシド結合で結合したものであるが、同じ単糖類からであっても、縮合するヒドロキシ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。

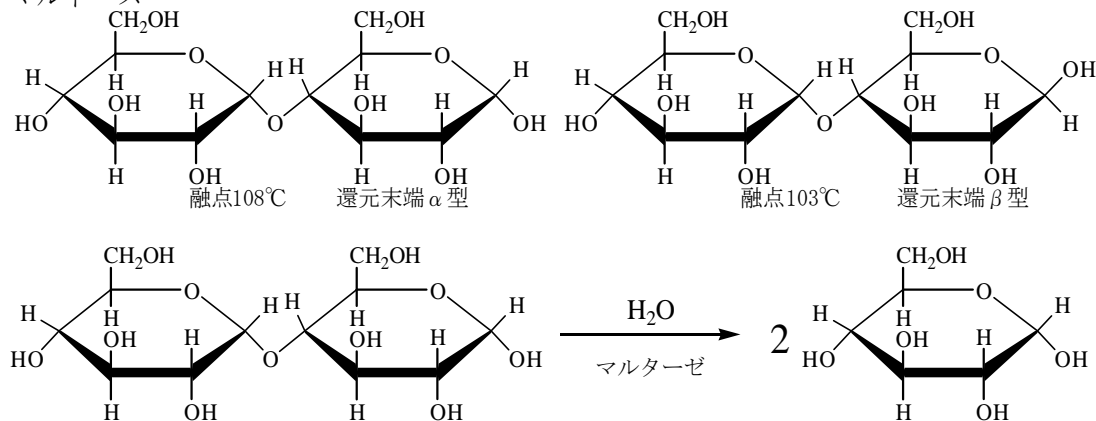
| | |
|---|----------------------------|
| α , α -トレハロース(α -1- α -1-結合) | コージオース(α -1,2,-結合) |
| ニゲロース(α -1,3-結合) | マルトース(α -1,4-結合) |
| イソマルトース(α -1,6-結合) | ソホロース(β -1,2-結合) |
| ラミナリビオース(β -1,3-結合) | セロビオース(β -1,4-結合) |
| ゲンチビオース(β -1,6-結合) | |

◆マルトース(麦芽糖)

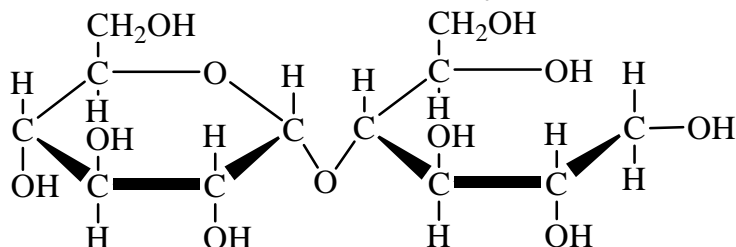
デンプンにアミラーゼを作用させるとマルトースが生じる。アミラーゼは唾液中にもあるが、特に発芽した大麦、すなわち麦芽の中に豊富に存在し、これを用いてデンプンを分解するとマルトースが得られることから、マルトースに対して麦芽糖の名が用いられるようになった。市販の水飴の主成分はマルトースである。

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 α -1,4-グリコシド結合したもので、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。

マルトース



アスパルテームを利用したダイエット甘味料パルスweet(味の素)には、還元麦芽糖水飴(マルチトール)も含まれている。これはマルトースの還元末端のアルデヒド基に水素を付加し還元したものである。



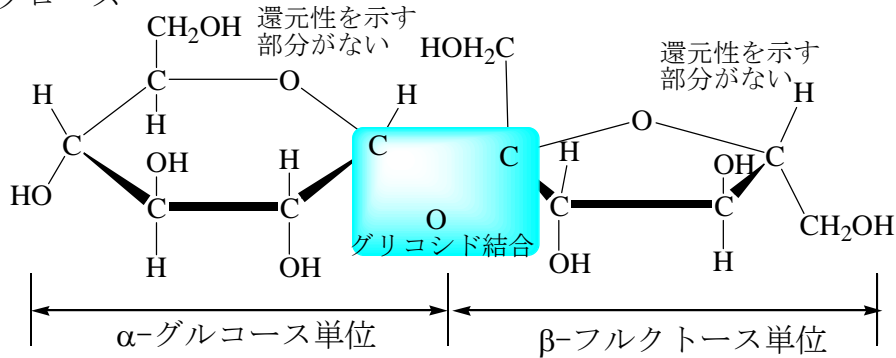
還元麦芽糖水飴(マルチトール)

◆スクロース(ショ糖)

スクロースは代表的な甘味剤で、サトウキビ(汁液の約 20%)やサトウダイコン(テンサイ)(汁液の約 10~15%)から得られる。純粋なスクロースは白色の結晶で、185℃で融解してあめ状となり、200℃ぐらいになると、褐色のカaramelになる。

スクロースを希硫酸や希塩酸、あるいはスクラーゼ(スクロース α -D-グルコヒドラーゼ)や腸液中にあるインベルターゼ(β -D-フルクトフラノシンセターゼ)で加水分解すると、グルコースとフルクトースになる。

スクロース



純粋なスクロースには還元性はないが、加水分解すれば還元性を示すようになる。スクロースは α -D-グルコースと β -D-フルクトースが、 α -1- β -2-グリコシド結合したもので、それぞれヘミアセタール構造に関するヒドロキシ基がグリコシド結合に使われているために、還元性がなくなっている。

スクロースの比旋光度は、 $[\alpha]_D^{20} = +66.5^\circ$ であるが、分解して生じる2個の単糖のうちグルコースは右旋性、フルクトースは左旋性であるため、加水分解生成物の比旋光度は $[\alpha]_D^{20} = -20^\circ$ となり、左旋性を示す。加水分解による旋光性の逆転を転化といい、加水分解で生成するグルコースとフルクトースの等量混合物を転化糖よんでいる。転化糖はスクロースとは味が異なり、腸より吸収されやすいので、食品添加物として利用されている。

砂糖は、製造法(含蜜糖、分蜜糖)、生成過程(粗糖、精製糖)、色相(白、赤、黒糖)などで分類される。ザラメ糖は粒子の大きいものをさし、グラニュー糖、車糖になるに従って粒子が小さくなる。家庭などで調理に利用されるのは車糖で、精製程度のよいものから上白、中白、三温に分けられる。

砂糖の成分 [%]

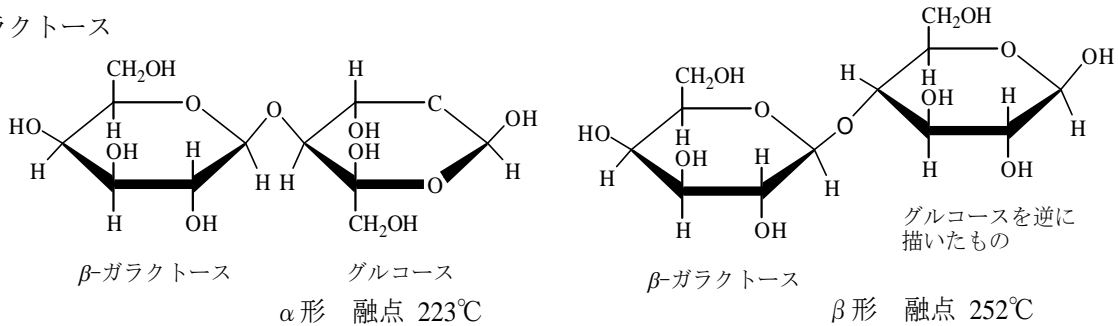
| 名称 | 黒糖 | 台湾赤糖 | カエデ糖 | テンサイ白糖 | グラニュー糖 | 上白 | 三温 |
|-------|------|------|------|--------|--------|-------|-------|
| スクロース | 86.0 | 80.4 | 84.5 | 99.90 | 99.87 | 98.20 | 95.65 |
| 還元糖 | 2.09 | 5.06 | 3.03 | 0.01 | 0.01 | 0.70 | 2.11 |
| 水分 | 5.7 | 6.1 | 8.0 | 0.07 | 0.01 | 0.53 | 1.91 |
| 灰分 | 1.37 | 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 β -1,4-グリコシド結合で縮合した二糖類。 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%を占めている。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ガラクトースとグルコースを生じる。

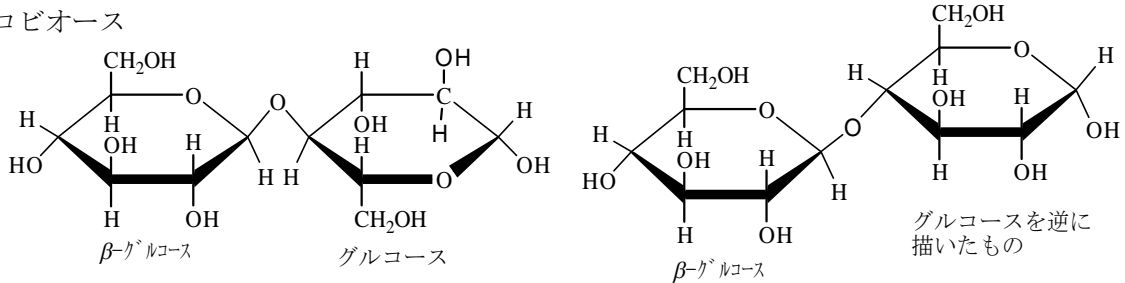
ラクトース



◆セロビオース

2分子のグルコースが β -1,4-グリコシド結合で縮合した二糖類。融点 225°C(分解), セルロースの基本構造をもち、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て得られる。

セロビオース



◆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り存在する。冷水に不溶で、水中で温めると 55~60°Cで粒が膨潤し、粘性の高い半透明なコロイド溶液となる。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り、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、酵素により分解しやすい。しかし、湿潤状態で放置すると、徐々に β -デンプンに戻る性質がある。

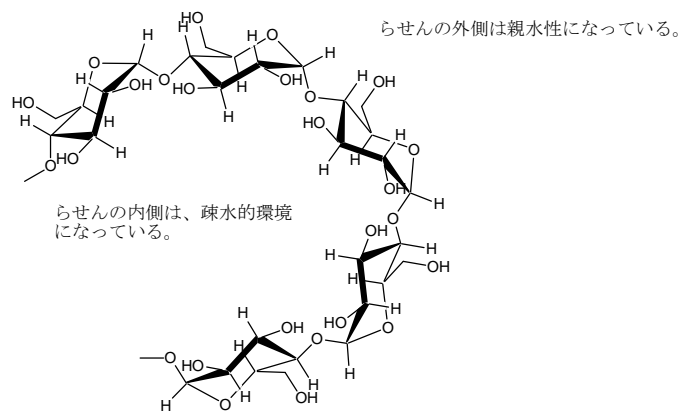
アミロースはデンプンの成分で、D-グルコースがアミロースの直鎖状 α -1,4-グリコシド結合で直鎖状に重合したもので、普通のデンプンに約 20~25%含まれる。平均分子量は数万~十数万、平均重合度は 200~1000 程度(30~3000 化学辞典)である。アミロースは水中で左回りのらせん構造をとり、均一に分散する。試薬として販売されている可溶性デンプンは、糊化したデンプンのコロイド溶液に酸を作用させ、最初に生ずる加水分解生成物で、アミロースより重合度が低くなっており、水溶液はデンプン糊より透明である。可溶性デンプンはアミロデキストリンともいう。ヨウ素デンプン反応は青色を呈し、還元性はない。

デンプンを加水分解すると重合度の低いデキストリンという多糖が生成する。デキストリンは重合度が小さくなるに従いヨウ素デンプン反応の青色が赤くなり、呈色しなくなる。(右図)

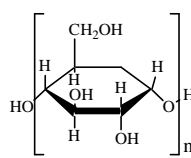
アミロペクチンもデンプンの成分で、アミロースの直鎖状分子が枝状になったもので、 α -1,6-グリコシド結合で枝分かれしている。全グリコシド結合に対する α -1,6-グリコシド結合の割合は約 4%で、グルコース単位 25 個に 1 個である。アミロペクチンは、普通のデンプンに約 75~80%含まれ、分子量はアミロースより大きく、約 5 万~5 千万(16 万~600 万化学辞典)で、重合度は 6 千~28 万になる。モチ米やモチトウモロコシなどモチ種のもは、アミロペクチンが 100%近くあり、アミロースがほとんど含まれない。

◆グリコーゲン

グリコーゲンは動物の体内に存在する多糖類で、肝臓に約 5~6%、筋肉中に約 0.5~1%含まれる。構造や組成はアミロペクチンと同じであるが、著しく枝分かれが多く、樹脂状になり、分子全体としては扁平楕円形をしている。グルコース単位約 3 個で α -1,6-グリコシド結合による枝分かれが出現し、末端部分はグルコース 6~7 個の直鎖になっている。グリコーゲンは水中では白濁した溶液となるが、有機溶媒には溶けない。可溶性のグリコーゲンの分子量は $2.4\sim 4.4 \times 10^6$ 、不溶性のものは 15×10^6 (沈降法や拡散法)(化学辞典)である。また、分子量はアミロペクチンよりも大きいとされており、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。

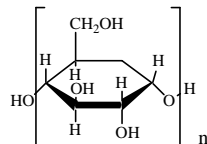


α -グルコースのらせん構造



アミラーゼ

希酸または
アミラーゼ

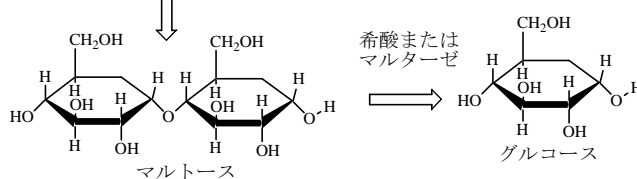


アミロデキストリン(可溶性デンプン) ヨウ素デンプン反応: 青色

エリトロデキストリン ヨウ素デンプン反応: 赤色

アクトデキストリン ヨウ素デンプン反応: 呈色なし

マルトデキストリン ヨウ素デンプン反応: 呈色なし



デンプンの加水分解生成物

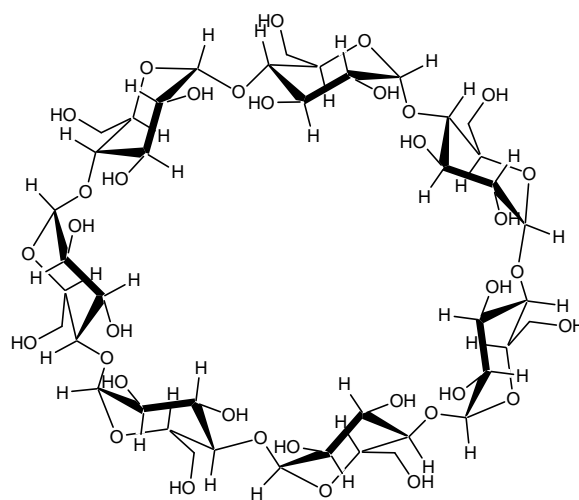
◆ヨウ素デンプン反応

デンプンのグルコース鎖は、グルコース単位6~7個で1回転して0.8nm進むらせん構造をしている。

らせんの中心にヨウ素分子が位置して複合体(包摂化合物)を作り呈色するといわれている。最近の研究では、ラマン分光、 ^{129}I メスバウアー分光などの分析法により直鎖状 I_5^- イオンの存在が確認された。このイオンは中心に I^- がありその両端に I_2 が結合した形になっている。 I_5^- イオンは600~700nmに幅広い吸収をもっているため青色に見える。デンプンのほかにポリビニルアルコールでも、ヨウ素を添加することにより I_5^- イオンに由来する青色を観察できる。

ヨウ素デンプン反応の色はグルコース鎖の直鎖部分の長さに関係し、アミロースでは青色、アミロペクチン(直鎖部分のグルコース単位は25程度)では赤紫色、グリコーゲン(直鎖部分のグルコース単位は6~7個)では褐色である。熱すると60°C付近でらせん構造が崩れて無色となるが、冷やすと再び呈色する。

α -D-グルコース6~8個が環状に結合したものをシクロデキストリンという。シクロデキストリンは、疎水性の空孔をもち、その中にヨウ素分子が取り込まれ抱接化合物を形成し、青色を示す。加熱するとヨウ素分子は疎水性の孔から飛び出し青色は消え、冷えると再び抱接化合物となり青色を示す。



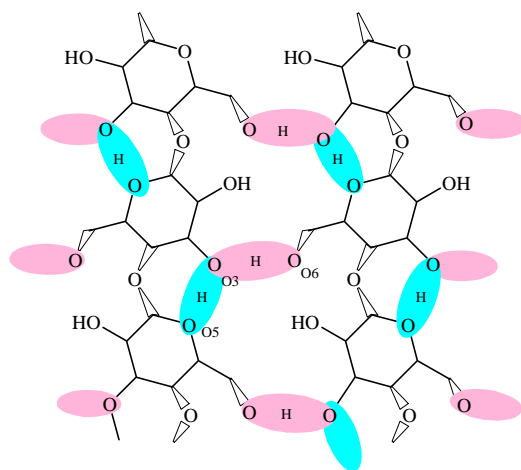
β -シクロデキストリンの構造
空孔の底から見た様子。

◆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がセルロースである。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。

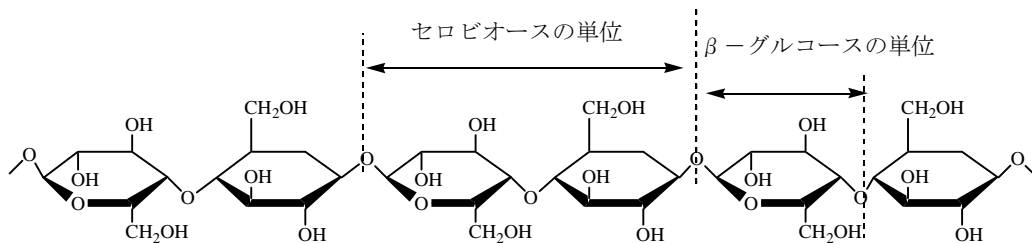
セルロースのグルコース単位にはヒドロキシ基が3つあるが、3番、5番、6番の炭素原子に結合したヒドロキシ基が、分子内、分子間で水素結合を作り、鎖状構造をとるのに利用されている。

セルロースは水にほとんど溶けず、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。また、酵素セルラーゼでセロビオースにまで分解され、酵素セロビアーゼでグルコースになる。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。

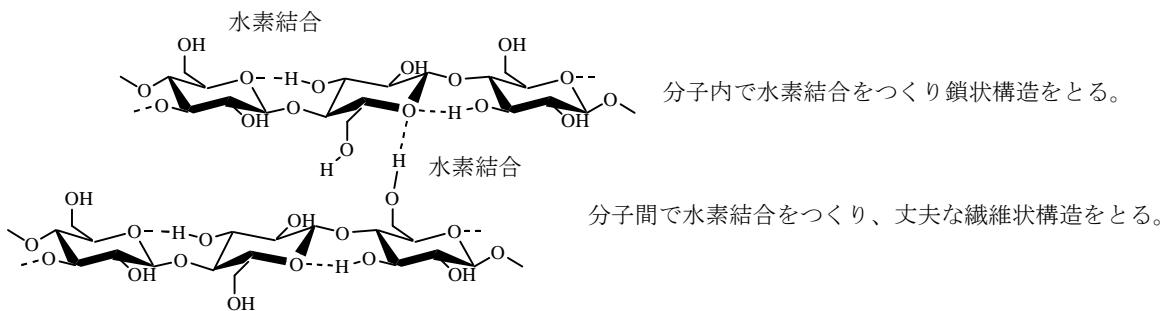


- セルロース鎖内の水素結合 O3-O5間
- セルロース鎖間の水素結合 O3-O6間

セルロース繊維内の水素結合
セルロース分子は、分子内の水素結合がO3-O5間で形成され、剛直な板状分子である。これらがさらに分子間水素結合で結ばれて層状構造を形成している。



セルロースの分子構造 隣り合うグルコース単位の環状部分は、上下前後が逆になっている分子はらせん構造をとらず、直鎖状になる、平行に並んだ直鎖状分子間には-OH基による水素結合が働くので、セルロースは水に溶けない丈夫な繊維になる。



セルロースの模式図

◆その他の多糖類

表5 デンプン、セルロース以外の多糖類

| 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 |