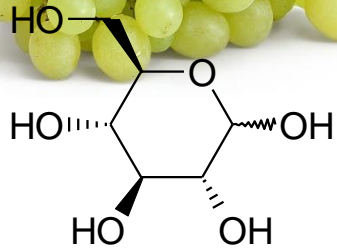
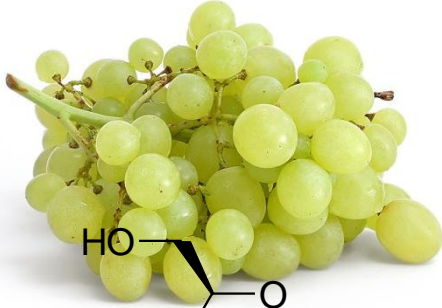


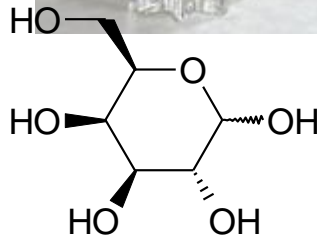
# 有機化学6(天然物化学)

## 糖類の化学

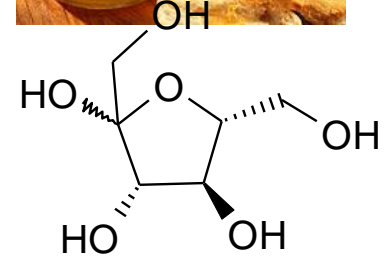
# 糖のいろいろ



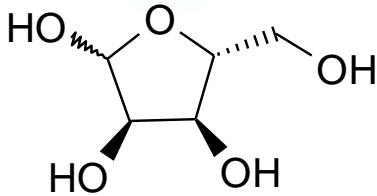
グルコース(ブドウ糖)



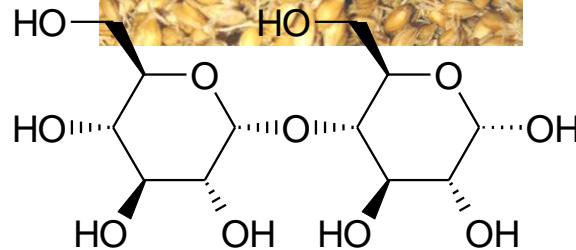
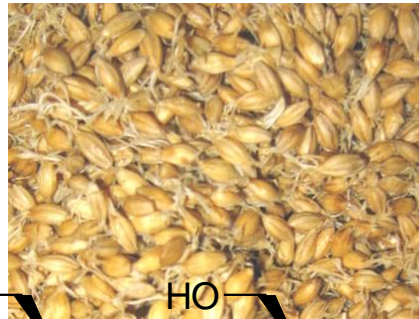
ガラクトース



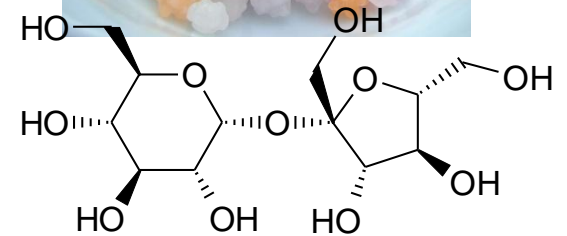
フルクトース(果糖)



リボース

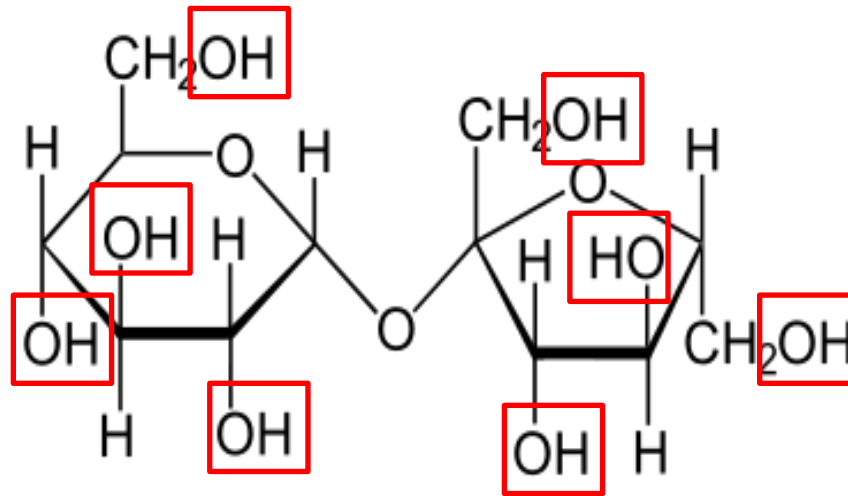


マルトース(麦芽糖)



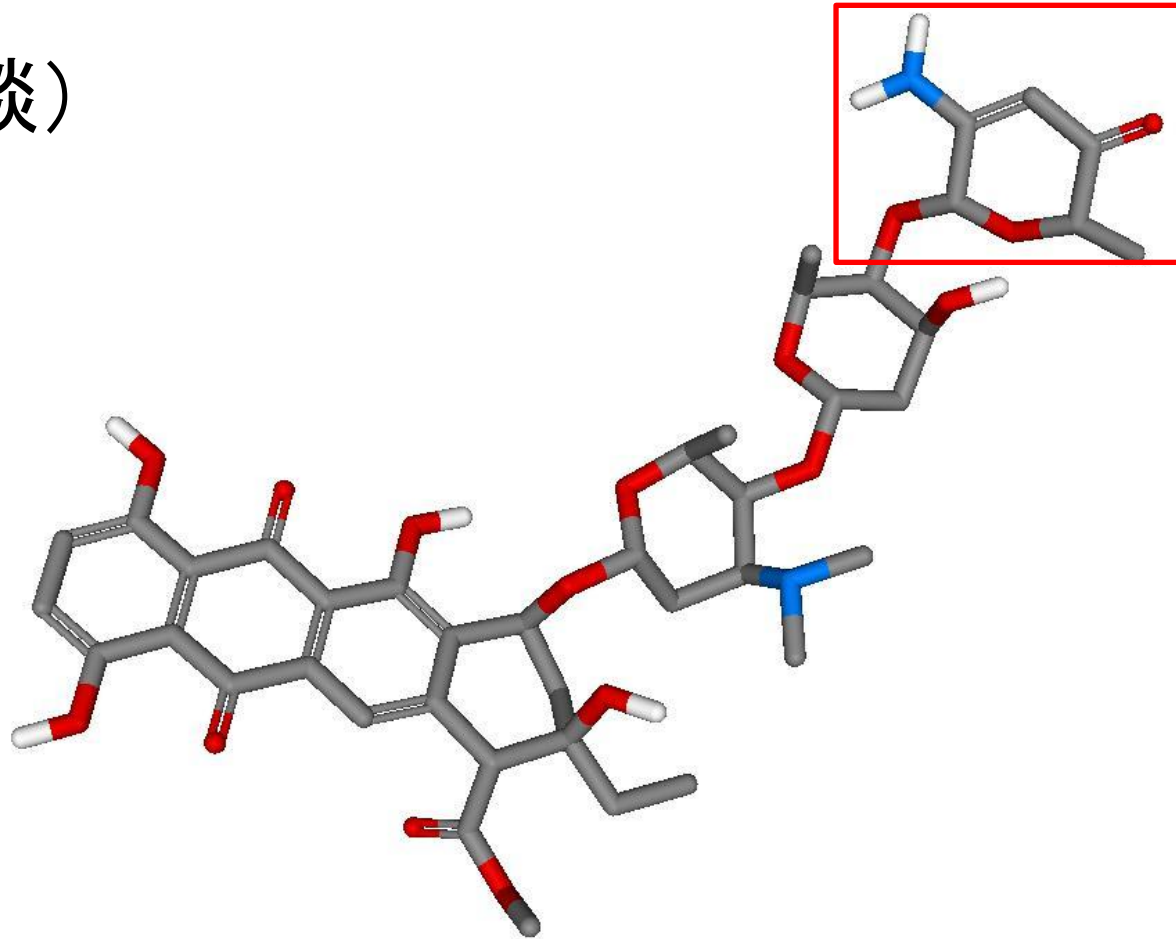
スクロース(砂糖)

# 糖類の特徴



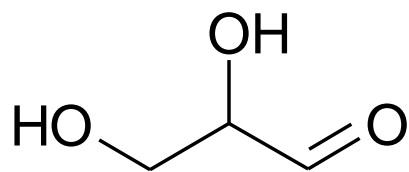
- ・ヒドロキシ基を数多く含む
- ・低分子のものは甘い味がる
- ・生体内に最も多い有機分子、種類も多彩
- ・栄養源その他として、生体に必須
- ・糖同士、または他の分子と結合しうる(糖鎖)
- ・語尾に「-ose」がつく

(余談)

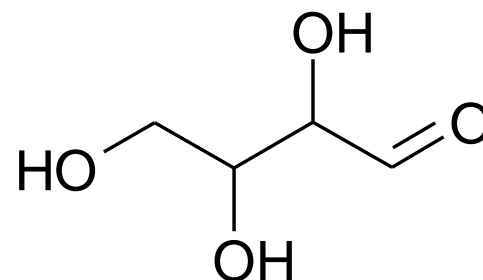


ルドルフォマイシンという化合物の先端についた糖に  
レッドノース (rednose) という名がつけられている  
「ルドルフ」は、サンタのそりを引く赤鼻のトナカイの名前

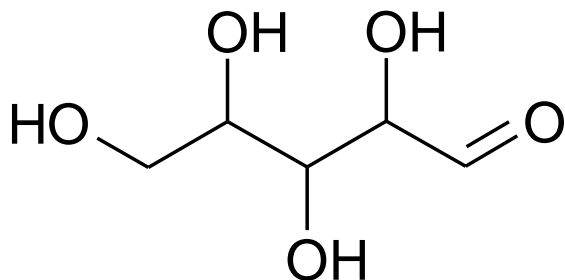
# 単糖



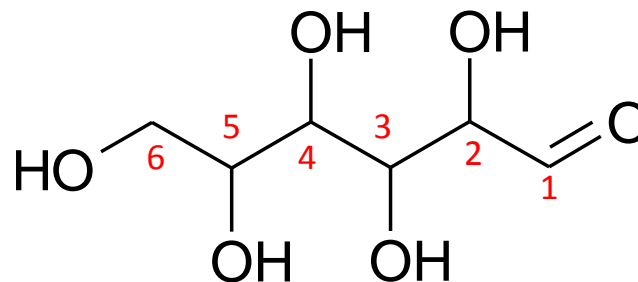
トリオース(三炭糖)



テトロース(四炭糖)



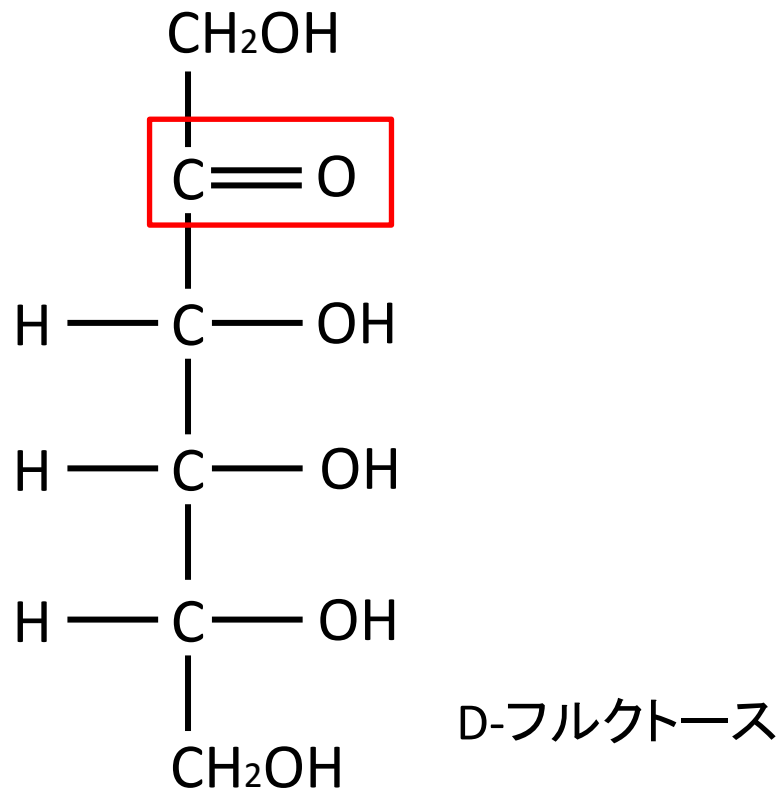
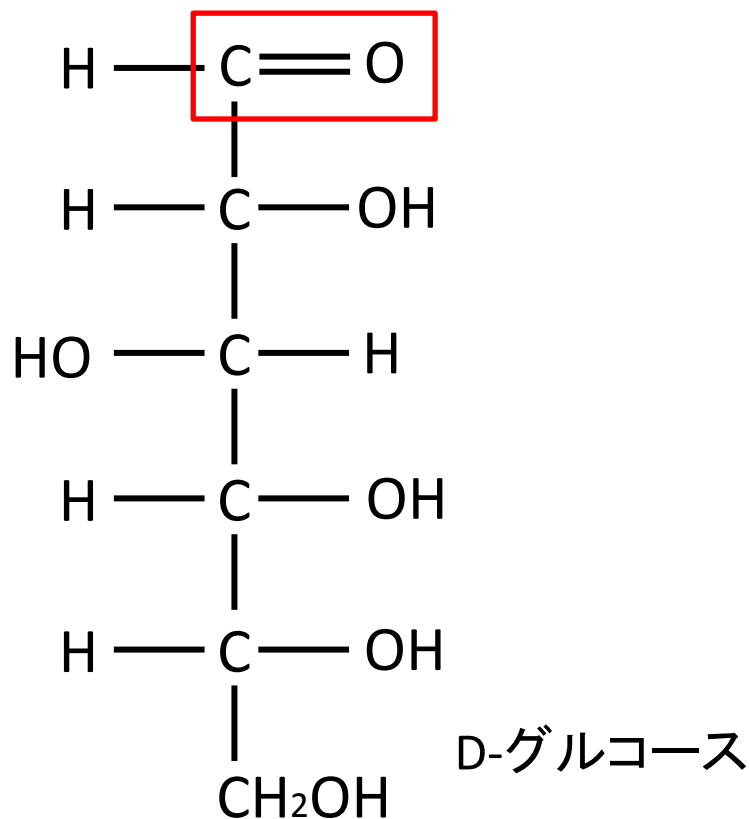
ペントース(五炭糖)



ヘキソース(六炭糖)

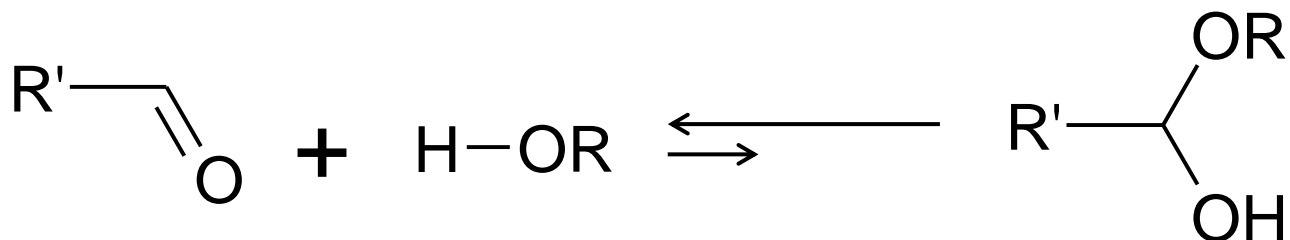
- ・単糖とは、炭素3個以上を含む直鎖のポリヒドロキシアルデヒドまたはポリヒドロキシケトンのこと
- ・自然界に多いのは炭素6つのヘキソース

# アルドースとケトース

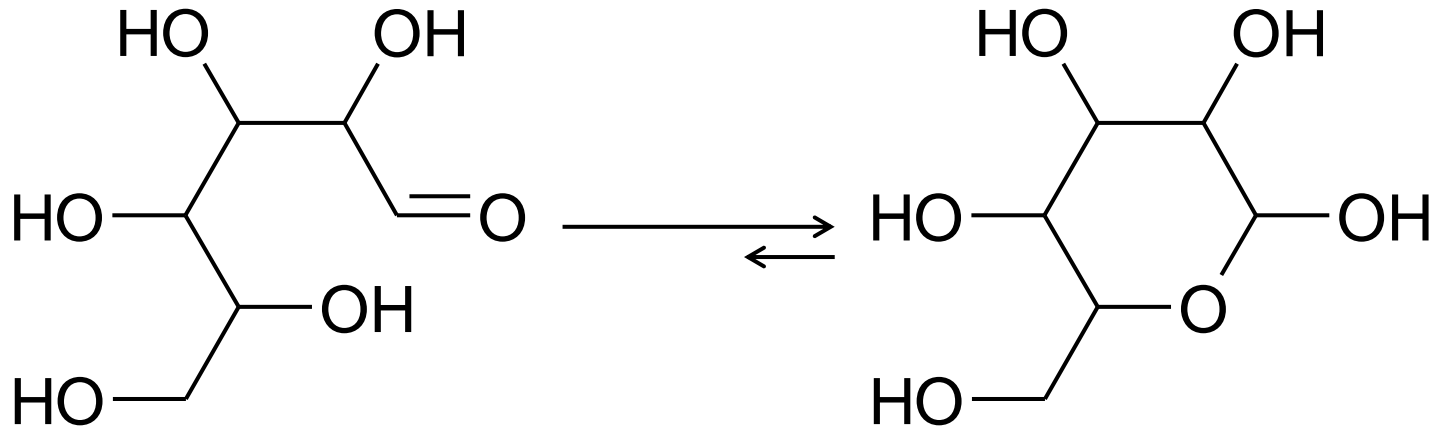


アルデヒドを含む糖を**アルドース**、ケトンを含む糖を**ケトース**と称する

# ヘミアセタール

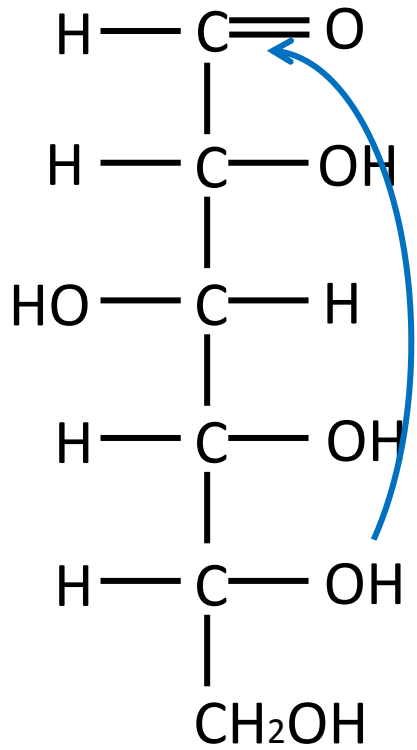


ヘミアセタールは、アルデヒド(ケトン)にアルコールが求核攻撃してできるが、通常は不安定で、平衡は大きく右に寄っている

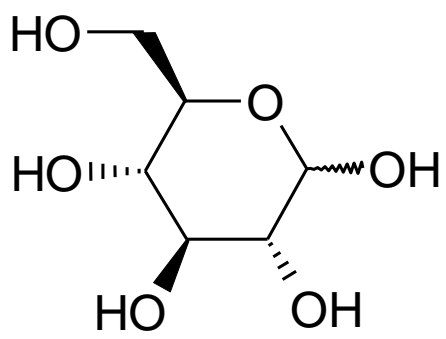


しかし、安定な6員環を形成できる配置であると、ヘミアセタール型が優勢となる。6員環を作り得ない時は、次に安定な5員環を形成する

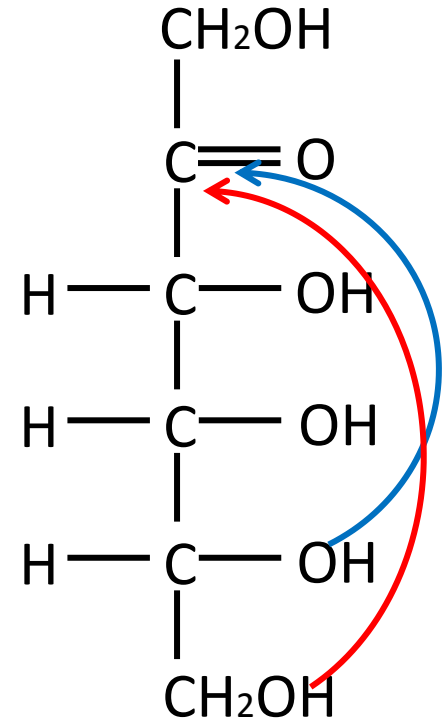
# D-グルコース



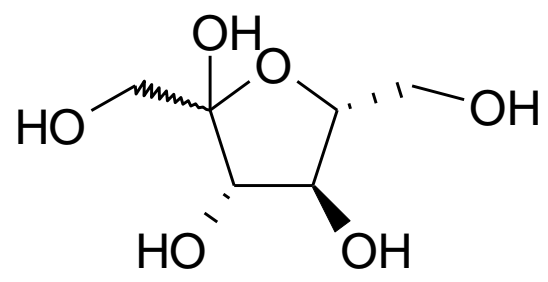
6員環形成



# D-フルクトース

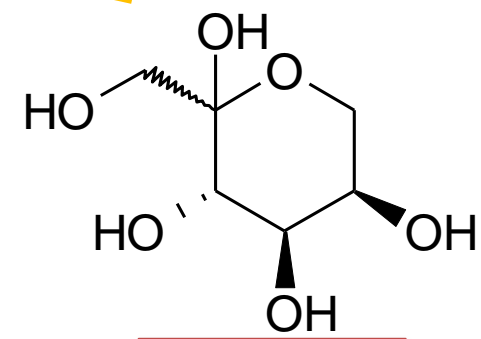


5員環形成



フラノース

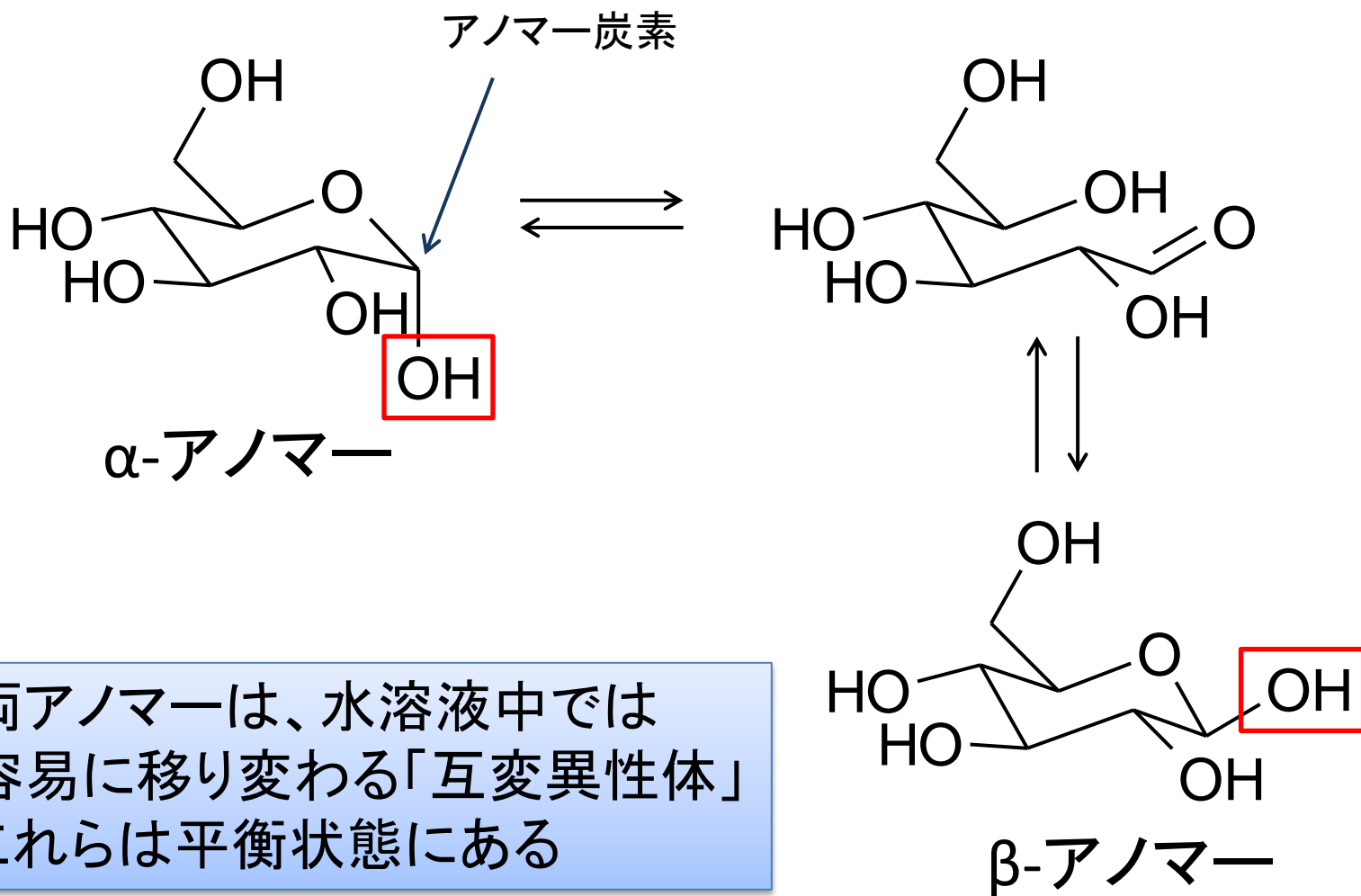
6員環形成



ピラノース

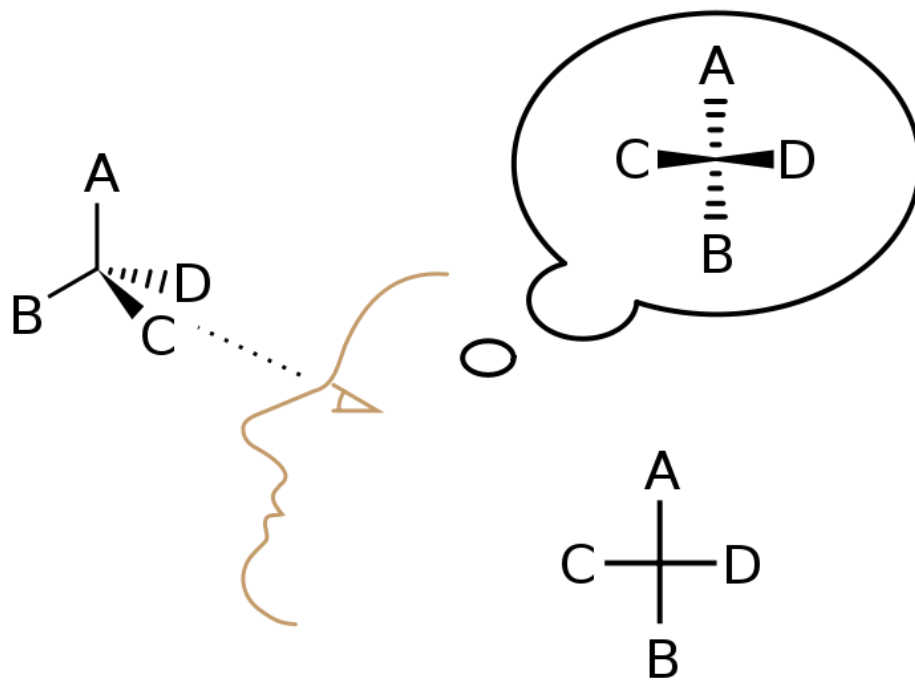
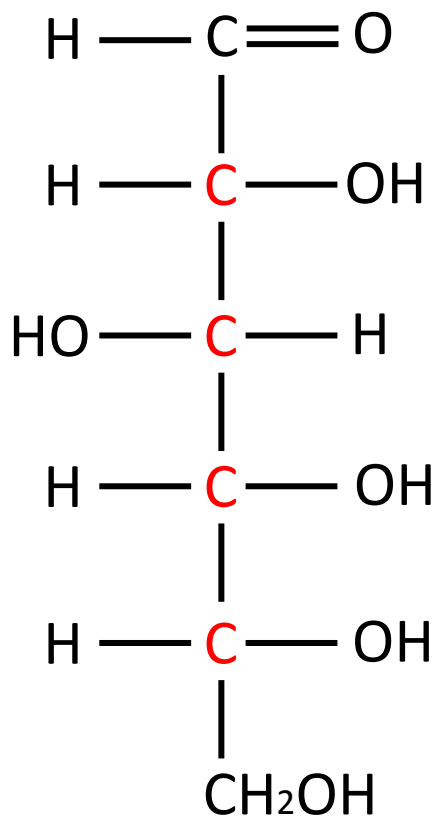


# アノマー互変



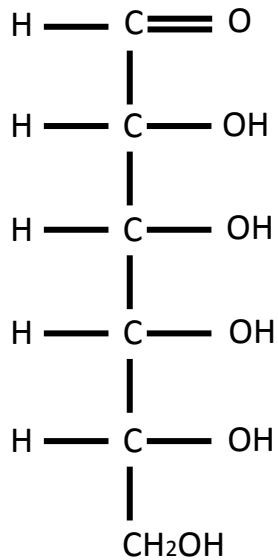
両アノマーは、水溶液中では容易に移り変わる「互変異性体」  
これらは平衡状態にある

# 糖は多数の不斉点を含む

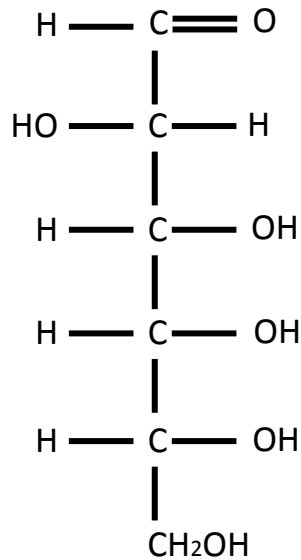


(フィッシャー投影式の描き方)

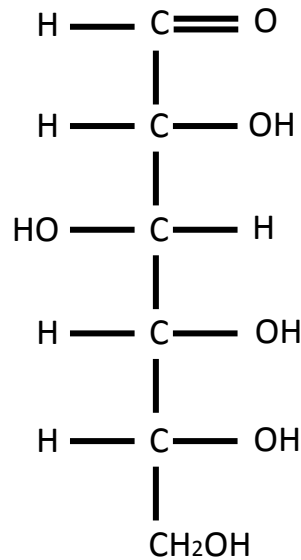
同じアルドヘキソースでも、多数の異性体が存在する



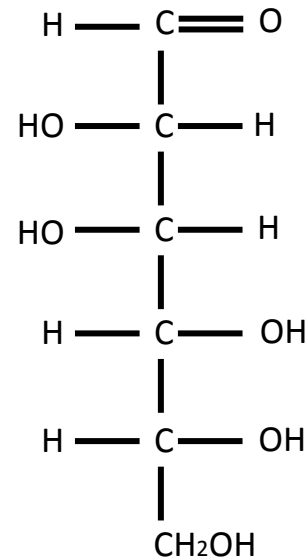
D-アロース



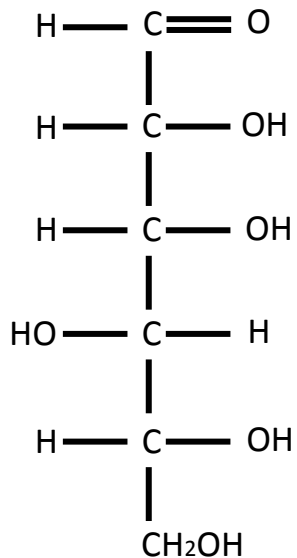
D-アルトロース



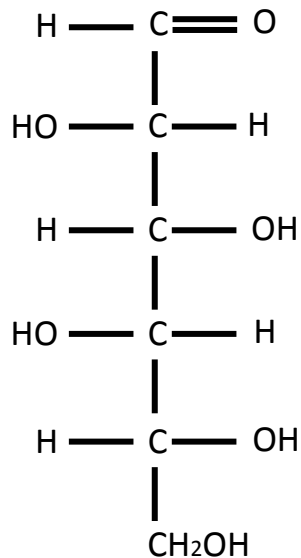
D-グルコース



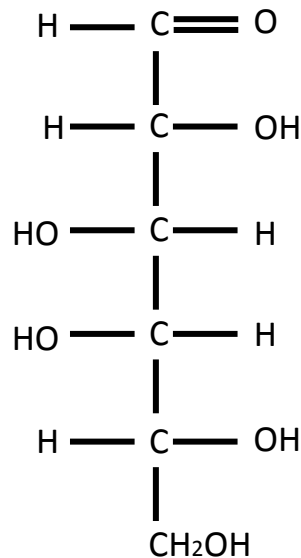
D-マンノース



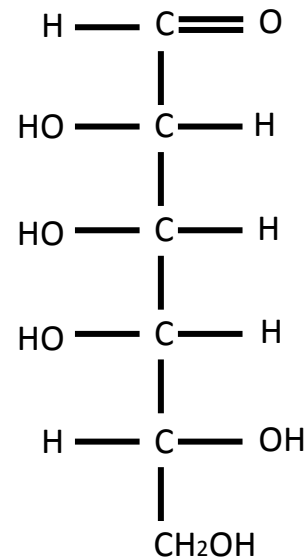
D-グロース



D-イドース

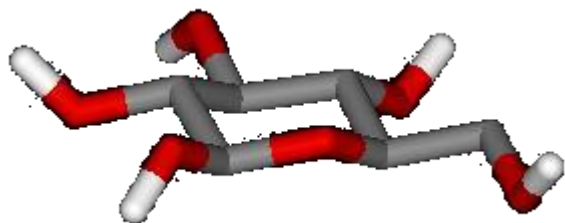


D-ガラクトース



D-タロース

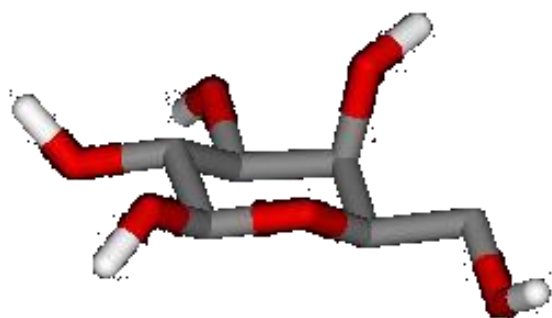
# 同じアルドヘキソースでも



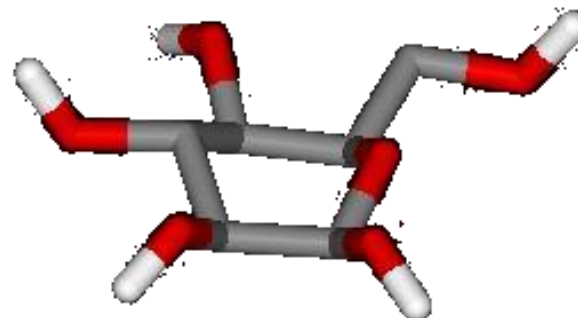
グルコース



マンノース



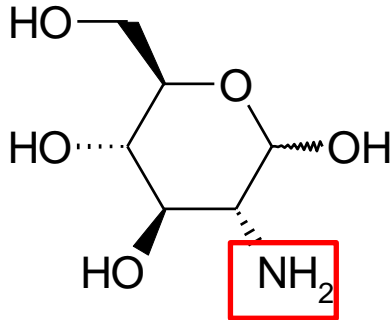
ガラクトース



イドース

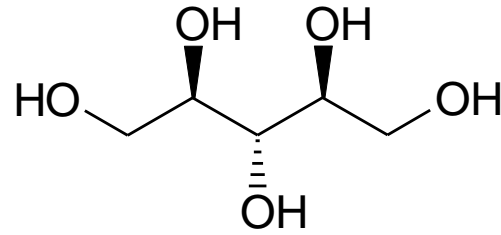
# 特殊な糖

## ・アミノ糖

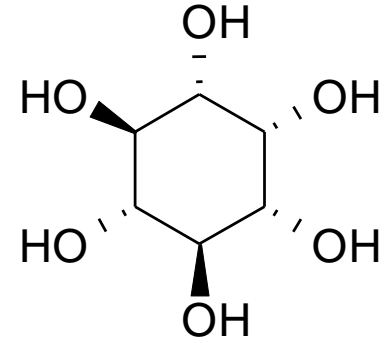


グルコサミン

## ・糖アルコール



キシリトール

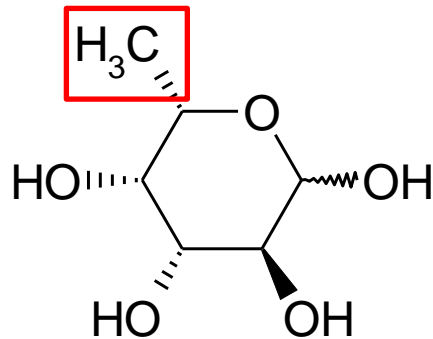


イノシトール

---

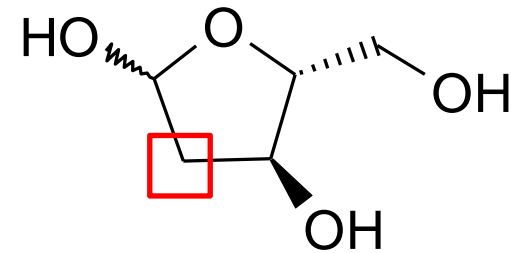
## ・デオキシ糖

### フコース



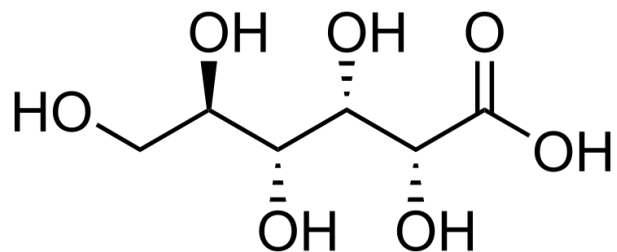
昆布の粘り成分フコイダンから

### デオキシリボース

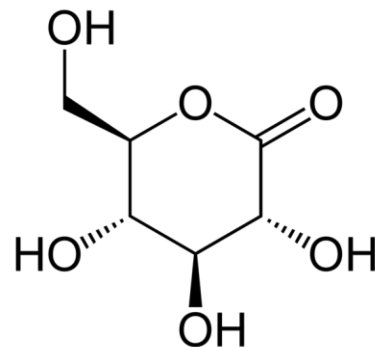


DNAの構成成分

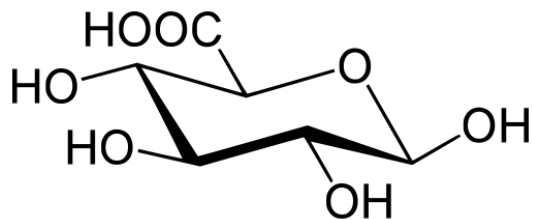
# カルボン酸を含む糖



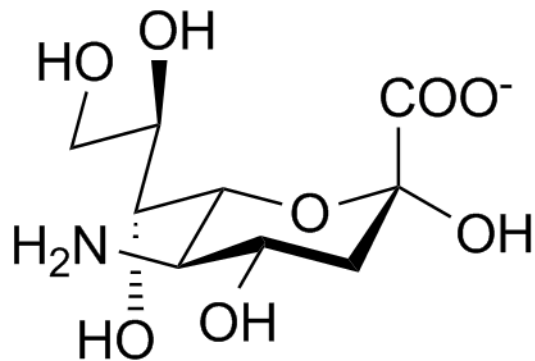
グルコン酸



グルコノラクトン



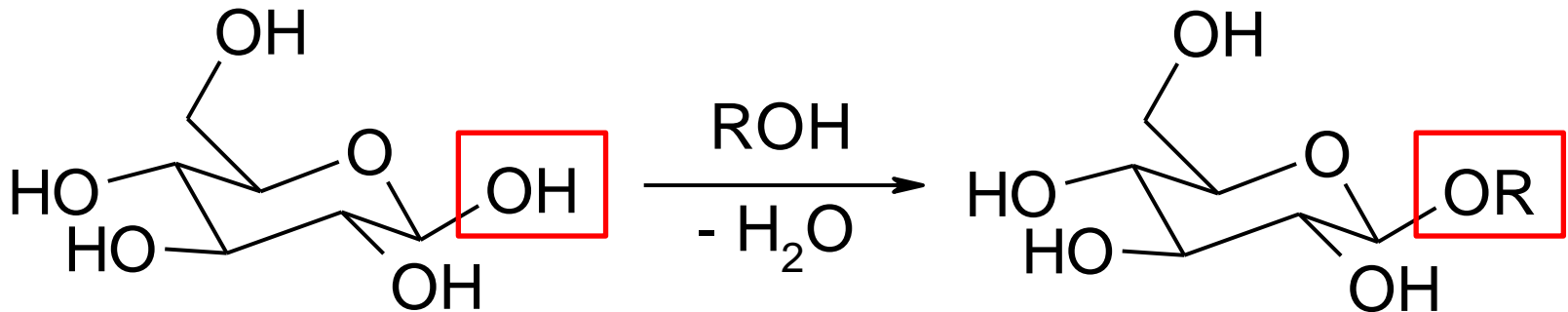
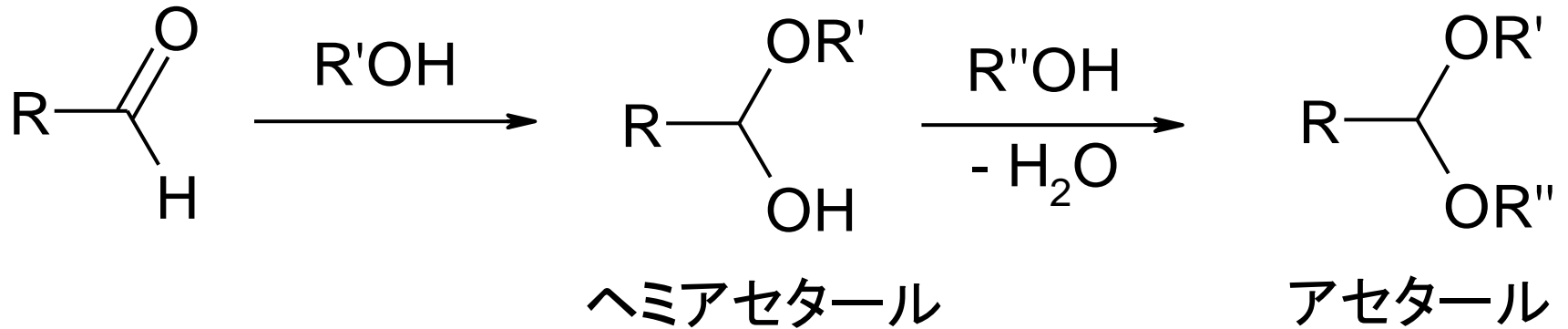
グルクロン酸



ノイラミン酸

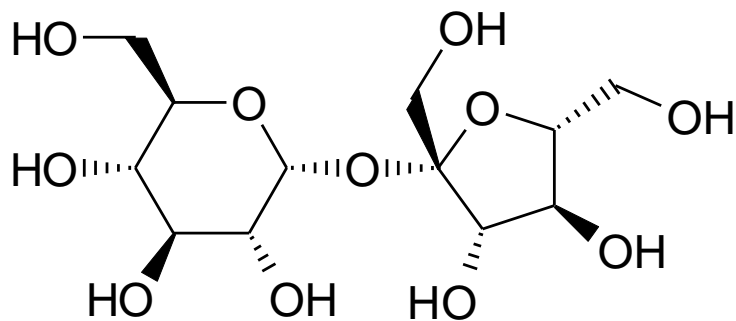
(この形では天然に存在しない)

# グリコシド結合の形成

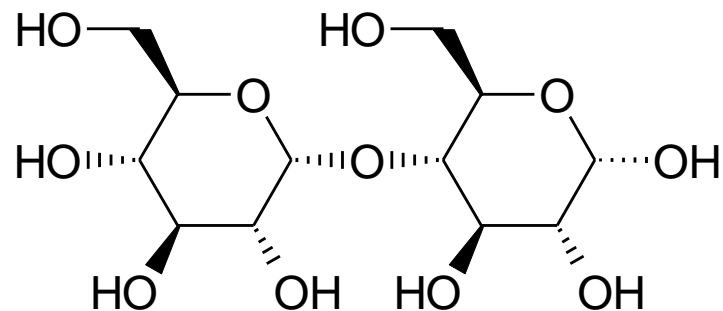


糖は、1位のヒドロキシ基が他の糖のヒドロキシ基と置換することで、互いに連結することができる(グリコシド結合)

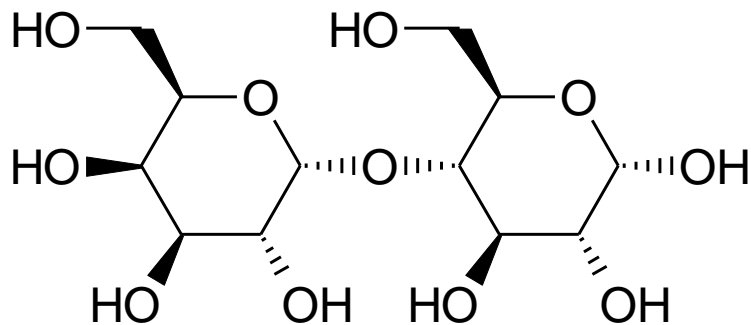
# オリゴ糖の例



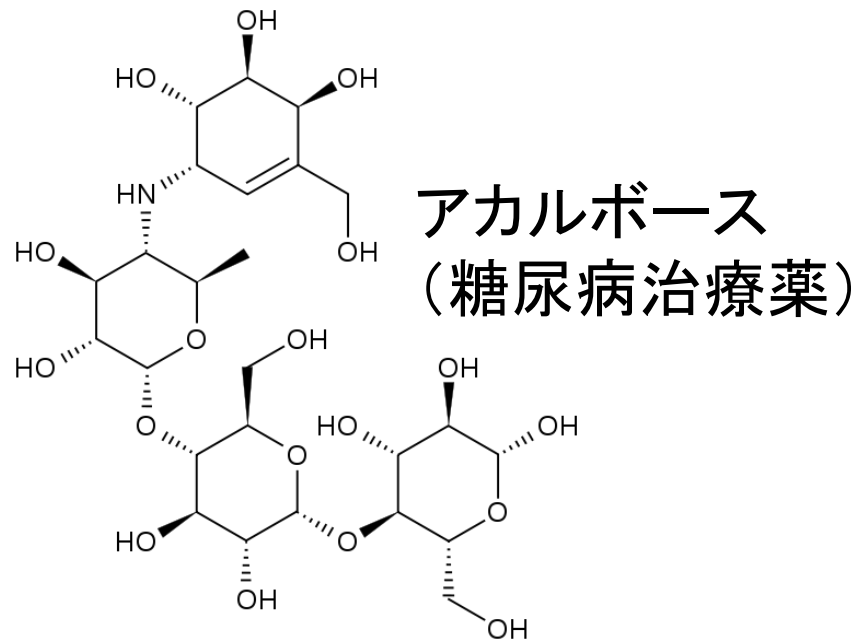
スクロース(砂糖)



マルトース(麦芽糖)



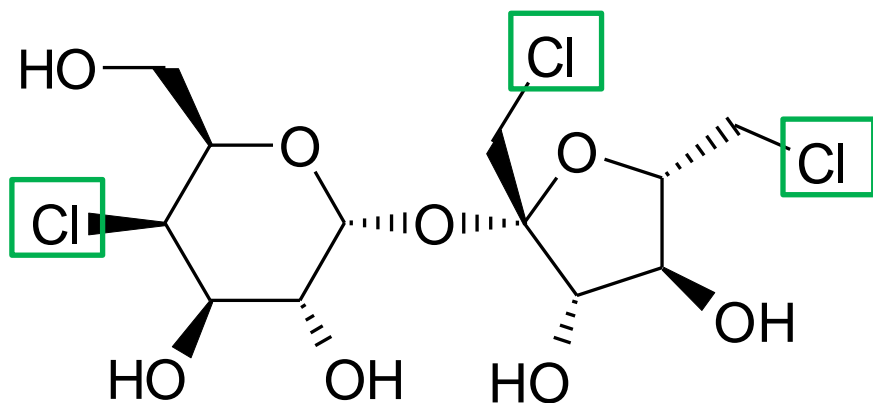
ラクトース(乳糖)



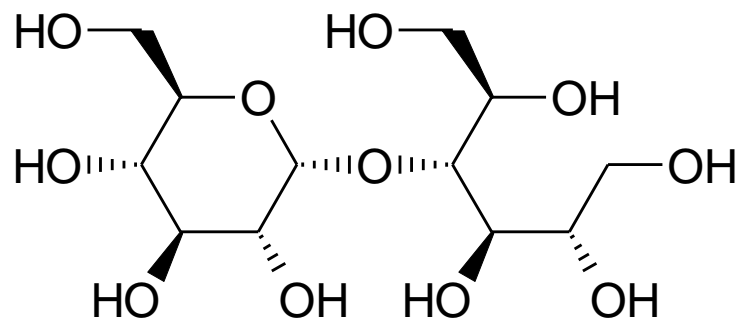
アカルボース  
(糖尿病治療薬)



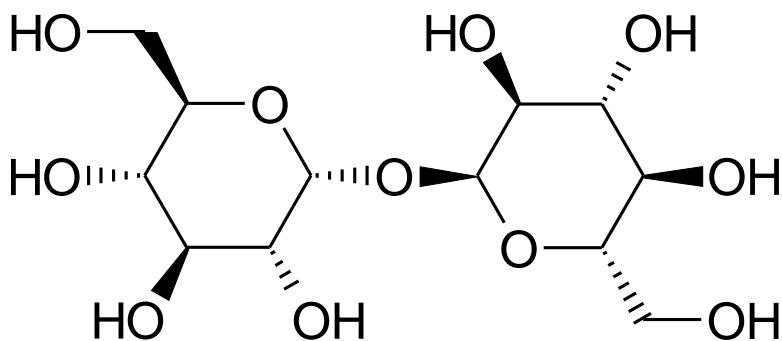
# 糖誘導体による甘味料



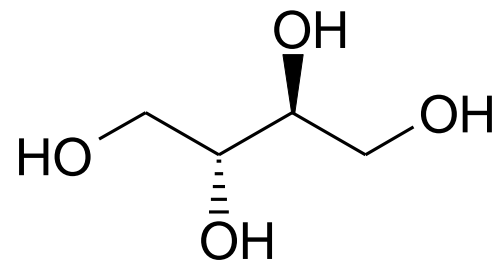
スクラロース



マルチトール

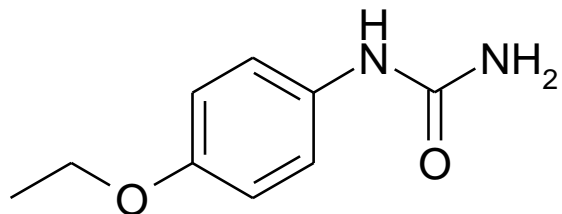


トレハロース



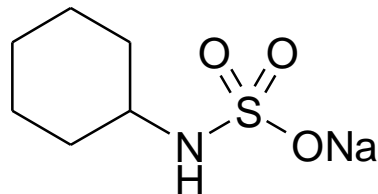
エリトリトール

# 合成甘味料



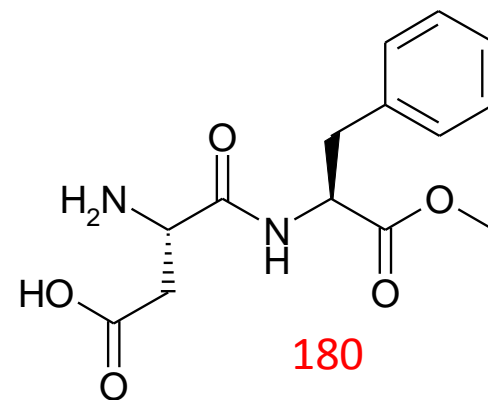
250

ズルチン  
(発がん性のため使用禁止)



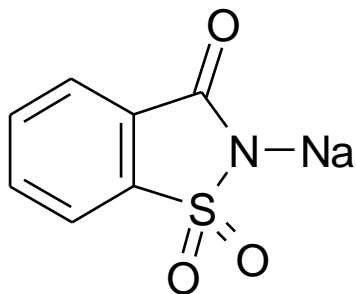
50

シクラミン酸ナトリウム  
(チクロ)



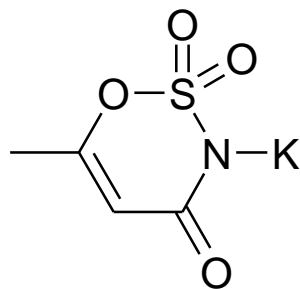
180

アスパルテーム



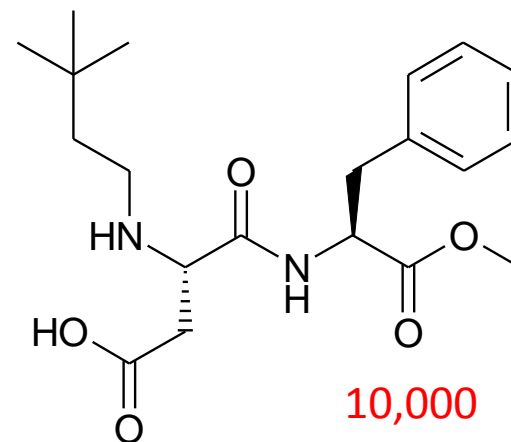
300

サッカリンナトリウム



200

アセスルファムカリウム

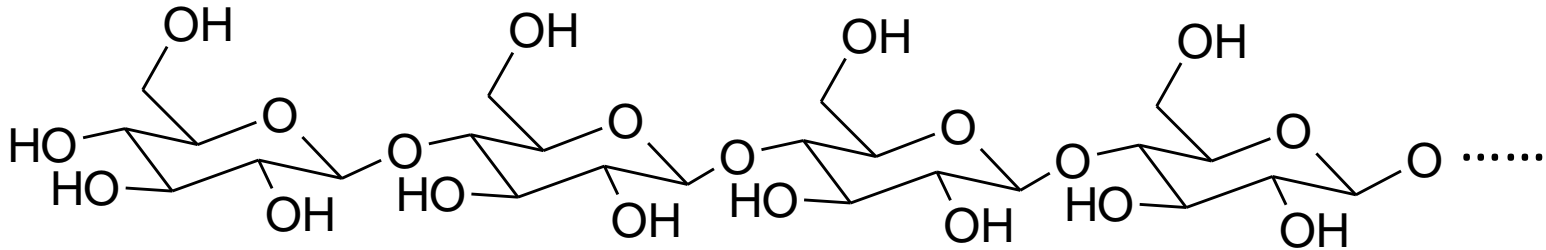


10,000

ネオテーム

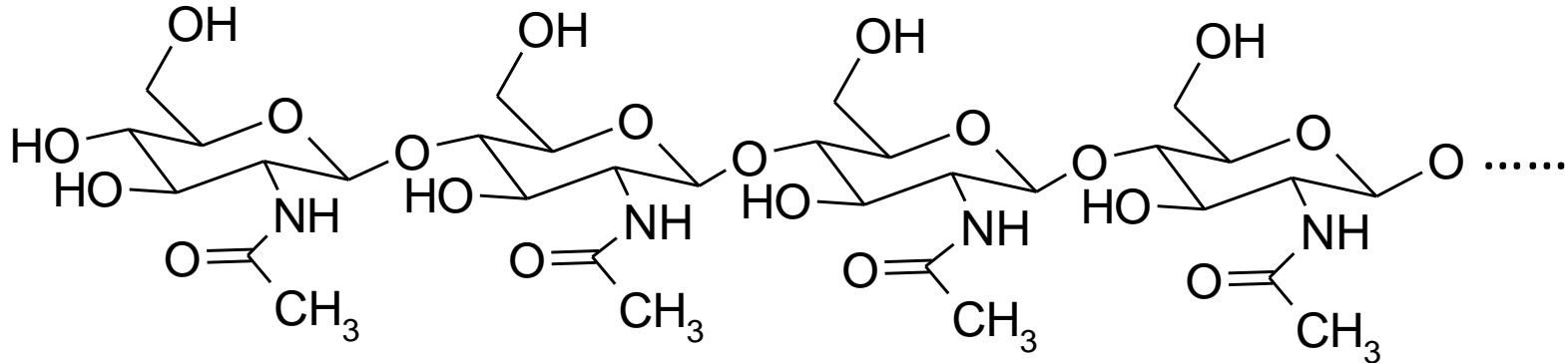
糖とはかけ離れた構造でも甘いものはある (赤字は砂糖を1とした場合の甘さ)

# セルロース



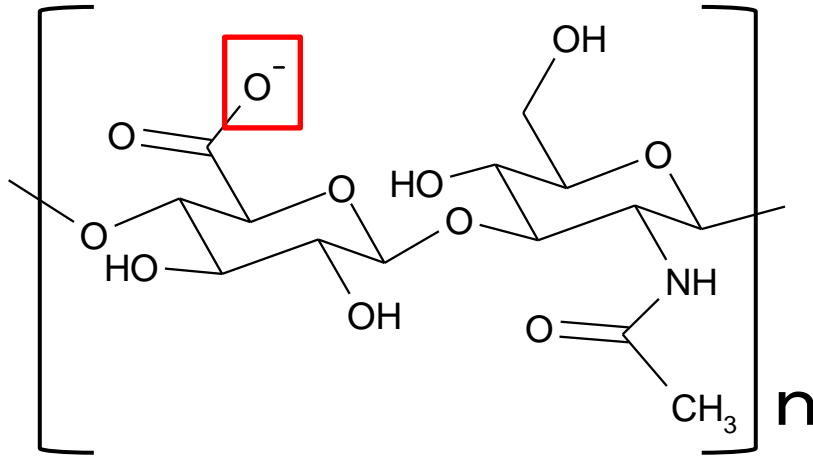
- ・グルコースが $\beta$ -グリコシド結合で長くつながったもの
- ・隣のグルコース同士、また鎖どうしで水素結合し、丈夫な鎖を成す
- ・このためデンプンと異なり、消化分解を受けにくく、溶媒にも不溶
- ・麻や綿などの繊維、食物繊維などはセルロースが主成分
- ・植物により、毎年1兆トンのセルロースが作られる
- ・生物圏の炭素の半分はセルロース
- ・シロアリなどはセルロースを消化可能だが、効率は極めて悪い

# キチン



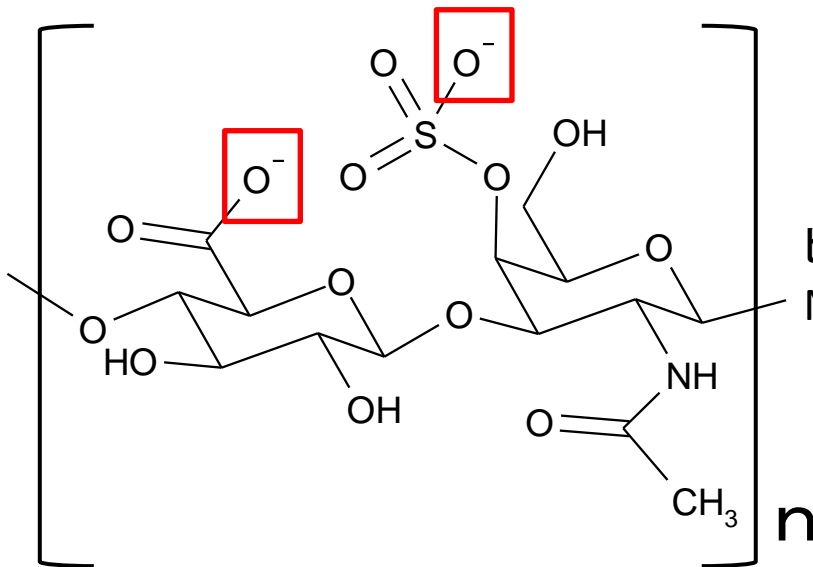
- ・セルロースの2位ヒドロキシ基が、アセトアミド(CH<sub>3</sub>CONH-)に変わった構造
- ・甲殻類、昆虫などの外骨格、細菌の細胞壁の主成分
- ・年間1000億トンも合成されるが、あまり利用されていない

# グリコサミノグリカン



## ヒアルロン酸

グルクロン酸とN-アセチル-D-グルコサミンが交互に連結した構造

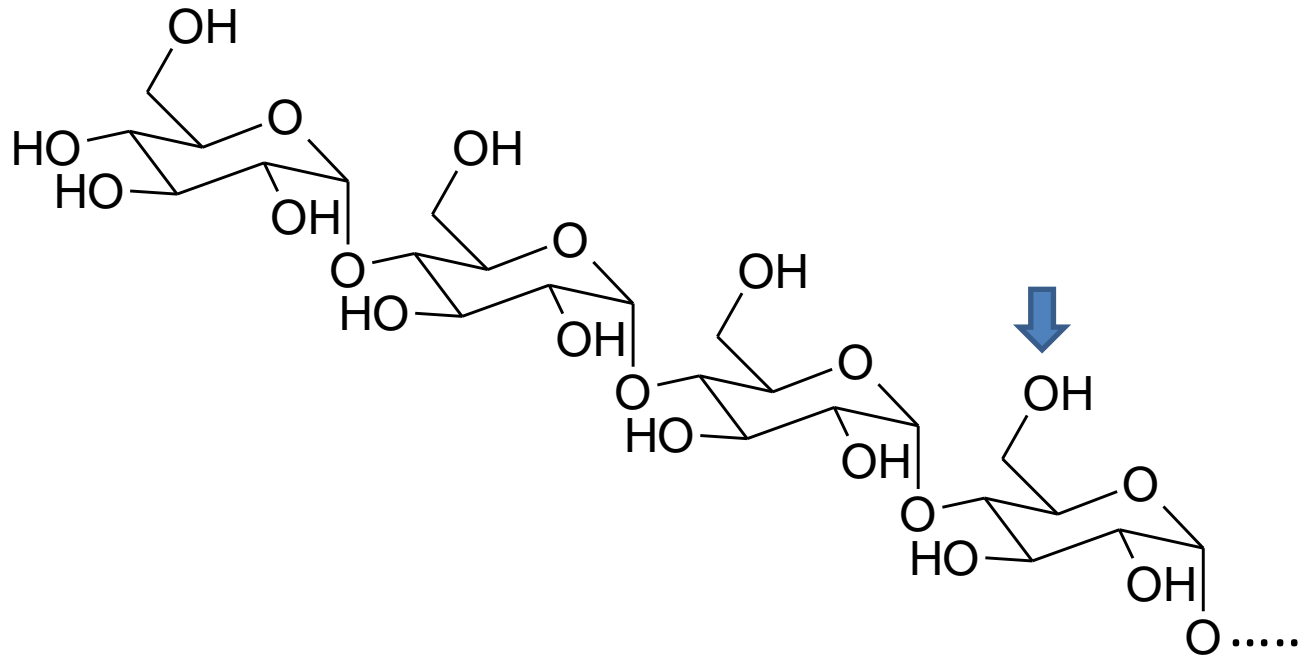


## コンドロイチン4-硫酸

ヒアルロン酸のN-アセチル-D-グルコサミンがN-アセチルガラクトサミン4-硫酸に変わったもの

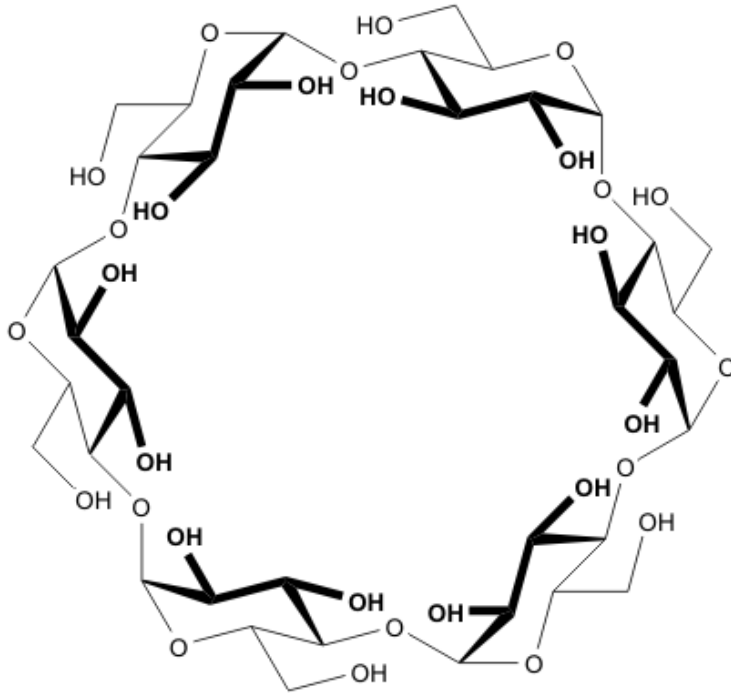
負電荷の反発により、水を多量に含んだ丈夫な物質になる  
細胞間物質や、関節の潤滑液として存在する

# デンプン(アミロース)



- ・グルコースが $\alpha$ -グリコシド結合で長くつながったもの
- ・グルコース約6個で1周のらせん状構造をとる
- ・アミロペクチンやグリコーゲンは、6位ヒドロキシ基から枝分かれを持つ(矢印)
- ・植物の栄養貯蔵庫、動物の栄養源

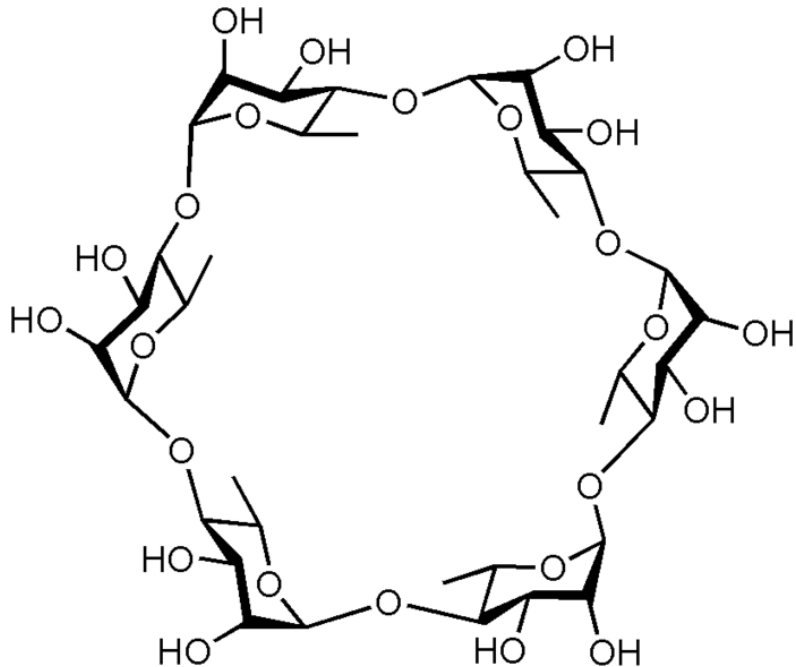
# シクロデキストリン



グルコース単位の数  
6:  $\alpha$ -シクロデキストリン  
7:  $\beta$ -シクロデキストリン  
8:  $\gamma$ -シクロデキストリン

- ・デンプンにシクロマルトデキストリングルカノトランスフェラーゼを作用させて得られる
- ・内部空間に各種化合物を取り込む。このため、超分子化学の素材として、一世を風靡した

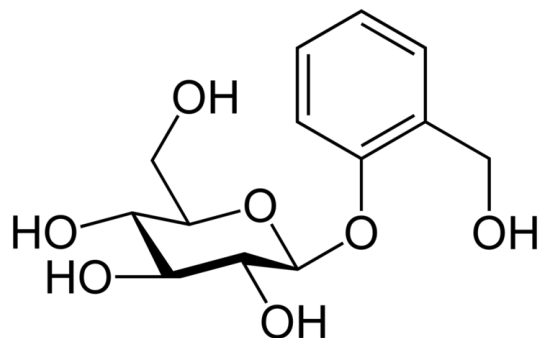
# シクロアワオドリン



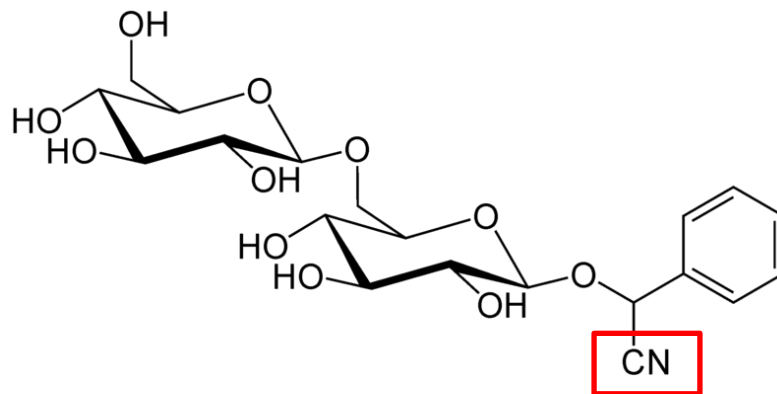
- ・徳島文理大学の西沢麦夫らが合成。地元の名物にちなみ命名
- ・グルコースの代わりに、L-ラムノースが構成単位となる
- ・西沢らは、地元の眉山(びざん)にちなんだVizantineという化合物も報告している



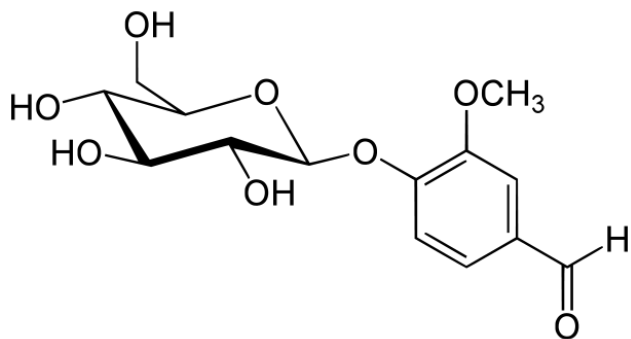
# 配糖体



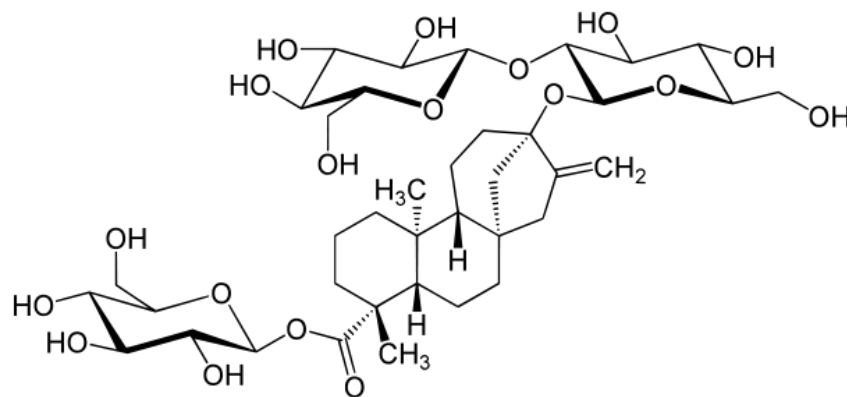
サリシン(ヤナギの鎮痛成分)  
アスピリンの元となった



アミグダリン(梅などの毒の元)  
酵素によって糖が切れると、シアンイオンを  
発生する

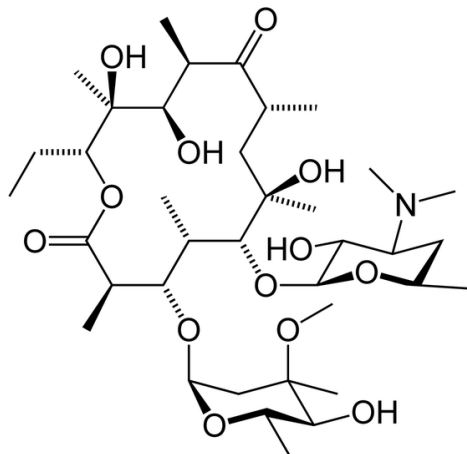


グルコバニリン  
発酵によって糖が切れると、バニラの  
香りを発する

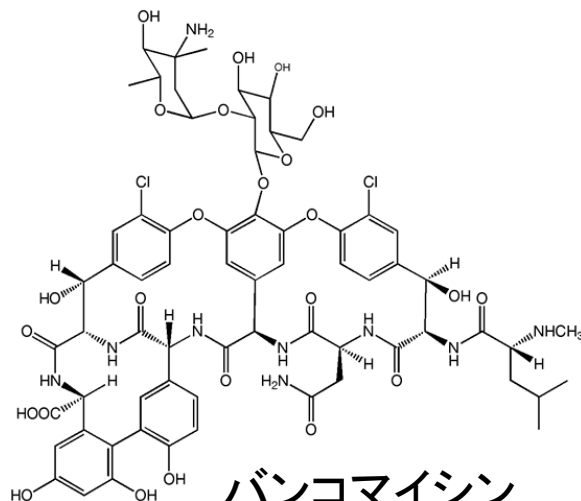


ステビオシド(ステビアの甘味成分)

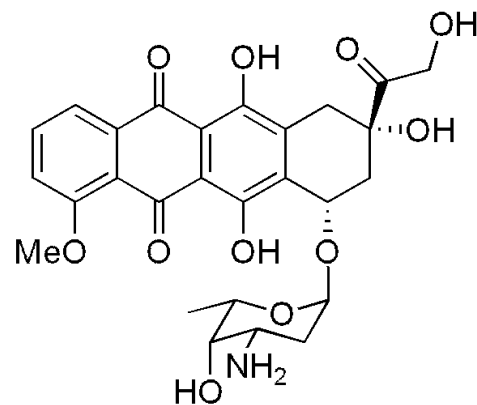
# 配糖体



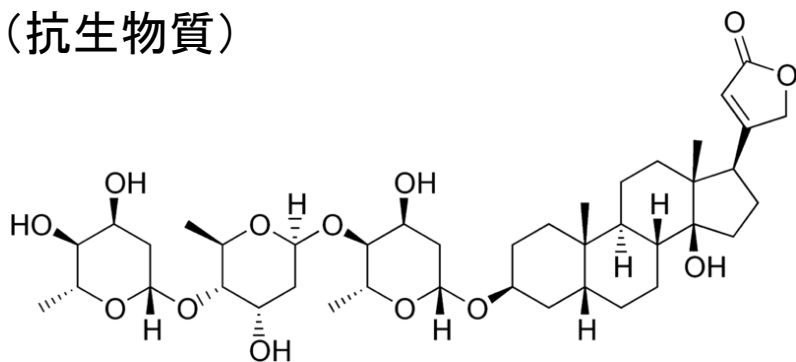
エリスロマイシン  
(抗生物質)



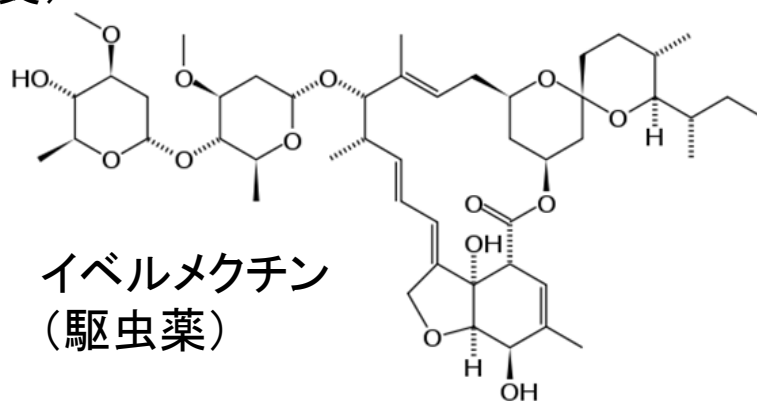
バンコマイシン  
(抗生物質)



ドキシソルビシン  
(抗がん剤)



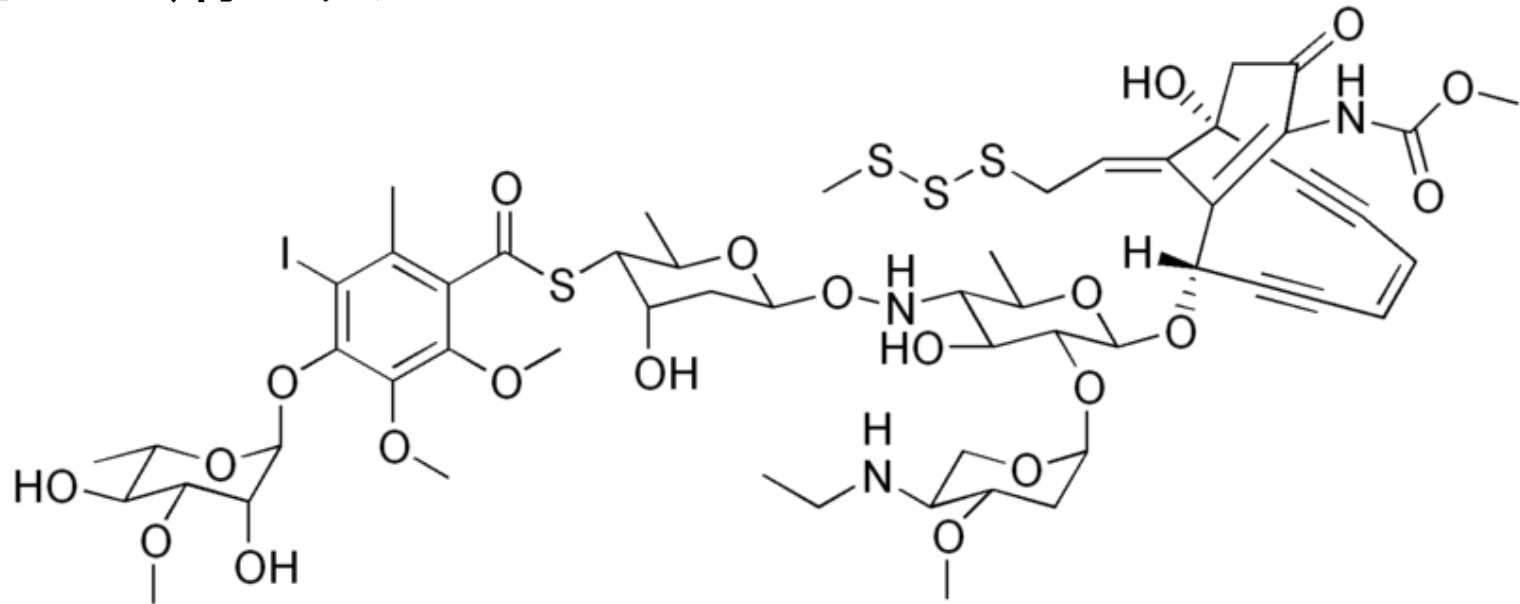
ジギトキシン(強心剤)



イベルメクチン  
(駆虫薬)

医薬として使われる化合物にも、配糖体は多い  
水溶性の向上、DNAの認識などに関わると見られる

# 抗がん剤カリチェミン

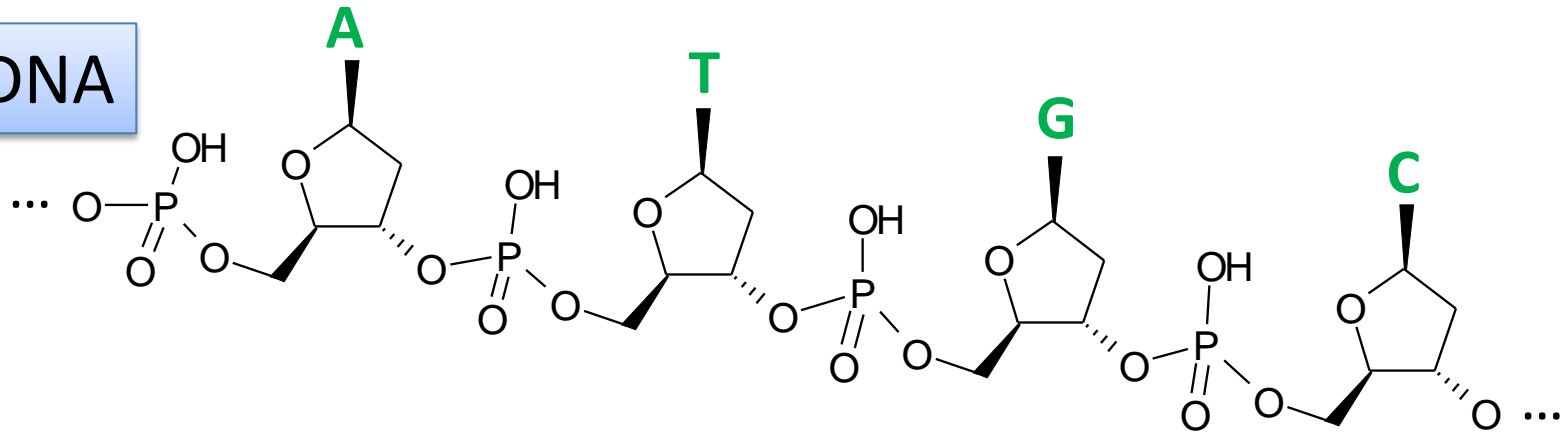


糖鎖部分がDNAの配列を認識して結合し、エンジンコア部分が  
ビラジカルを発生してDNA2本鎖をまとめて切断する  
「[ゲムツズマブオゾガマイシン](#)」の名で、抗がん剤として実用化された

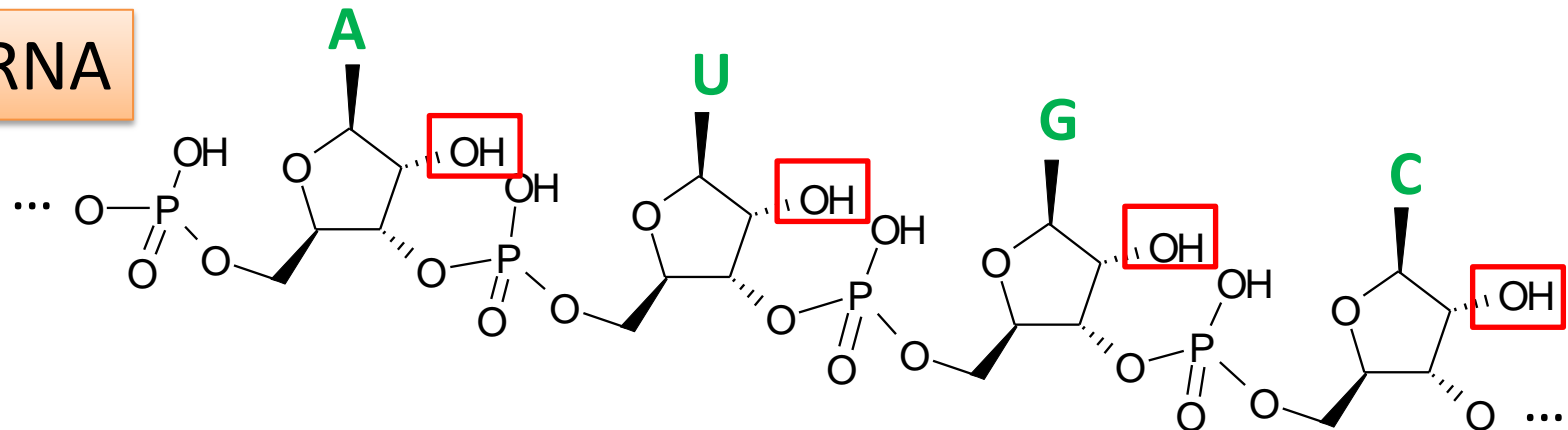
アレクサンダー大王はこの化合物で中毒死したという説もある

# DNAとRNA

DNA



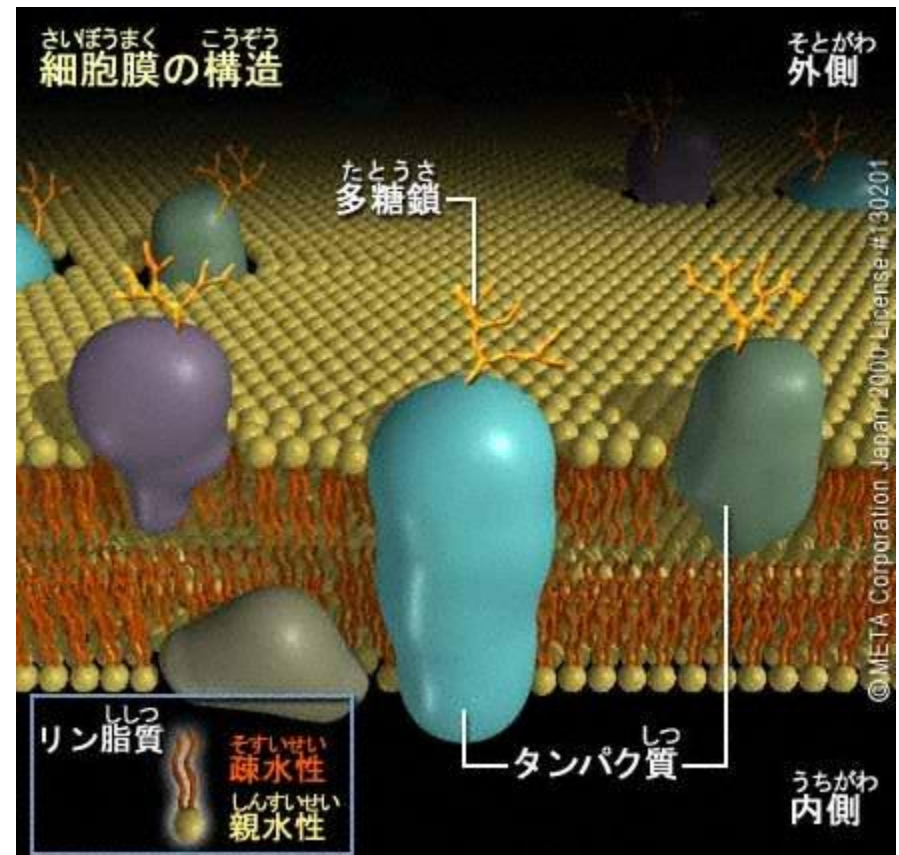
RNA



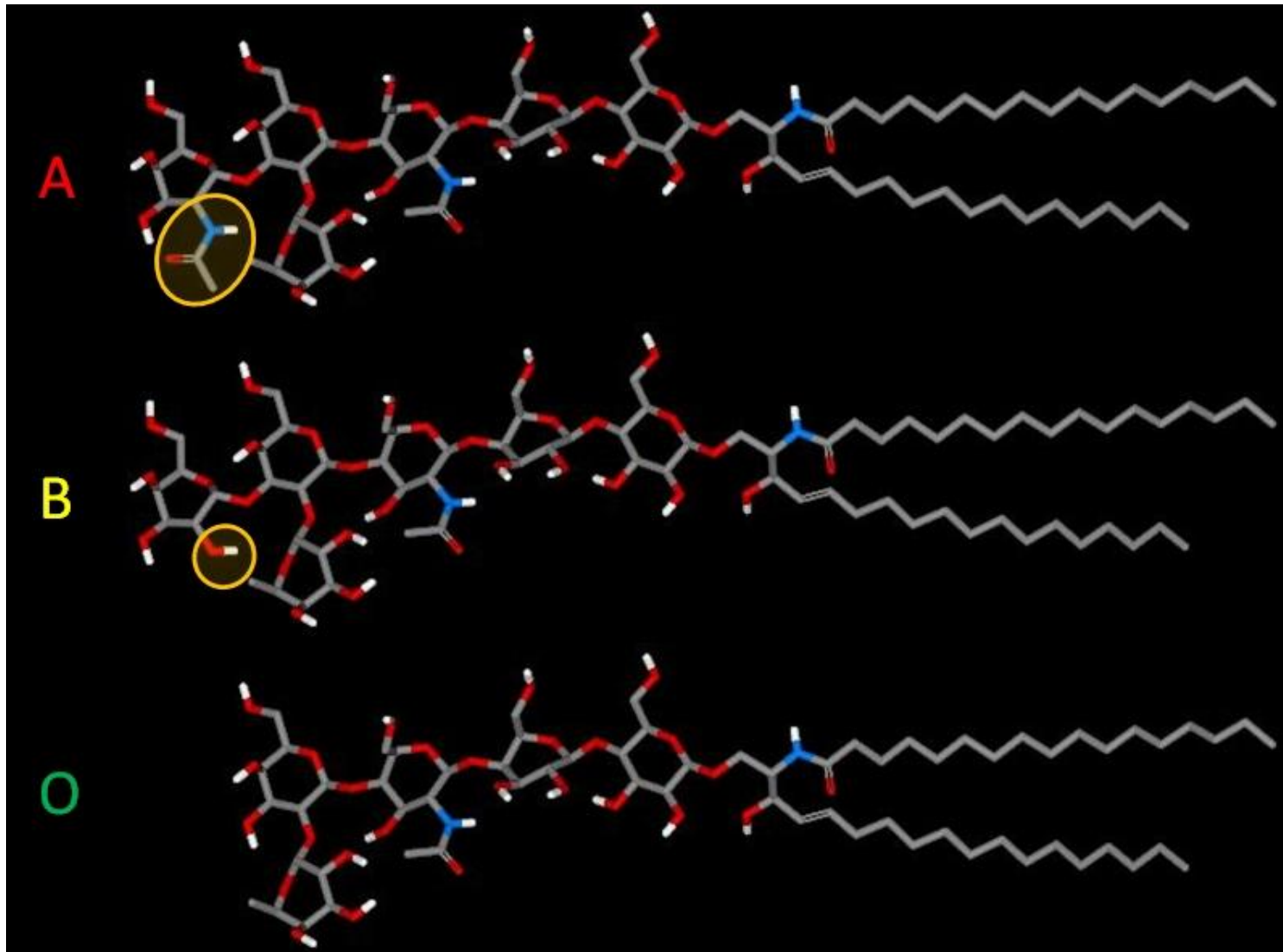
DNAとRNAの反応性の差は、リボースのヒドロキシ基の有無によるこの違いが、両者の役割を大きく分けている

# 糖鎖：細胞のコミュニケーター

- ・細胞膜表面に出ているタンパク質の多くは、糖鎖が結びついた「糖タンパク質」
- ・糖と脂質が結びついた「糖脂質」も膜に突き刺さるように存在しており、細胞の表面には糖鎖がたくさん生えた状態
- ・これらは、細胞同士の接着や認識に関わる。細菌やウイルスの感染、免疫応答、抗原抗体反応などに重要な役割を果たす

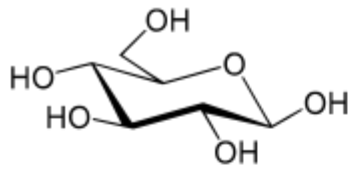


# 血液型を決める分子

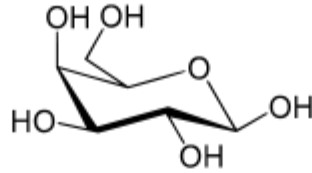


赤血球の表面糖鎖のうち、0.8%だけがABO式血液型に關与する

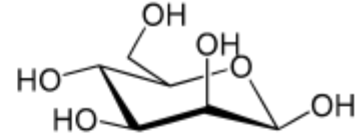
# 糖タンパク質に用いられる糖



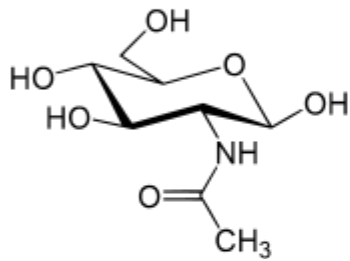
D-グルコース



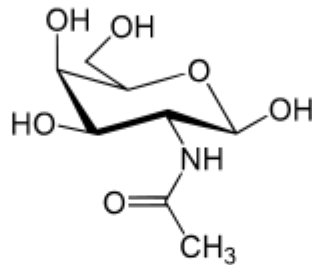
D-ガラクトース



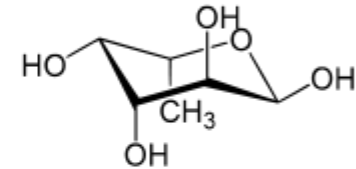
D-マンノース



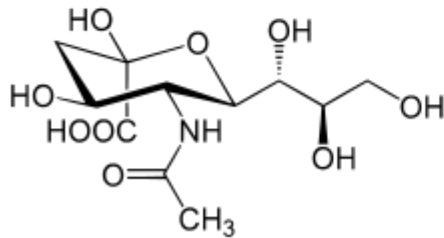
N-アセチル-  
D-グルコサミン



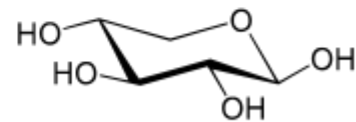
N-アセチル-  
D-ガラクトサミン



L-フコース



N-アセチル-D-ノイラミン酸

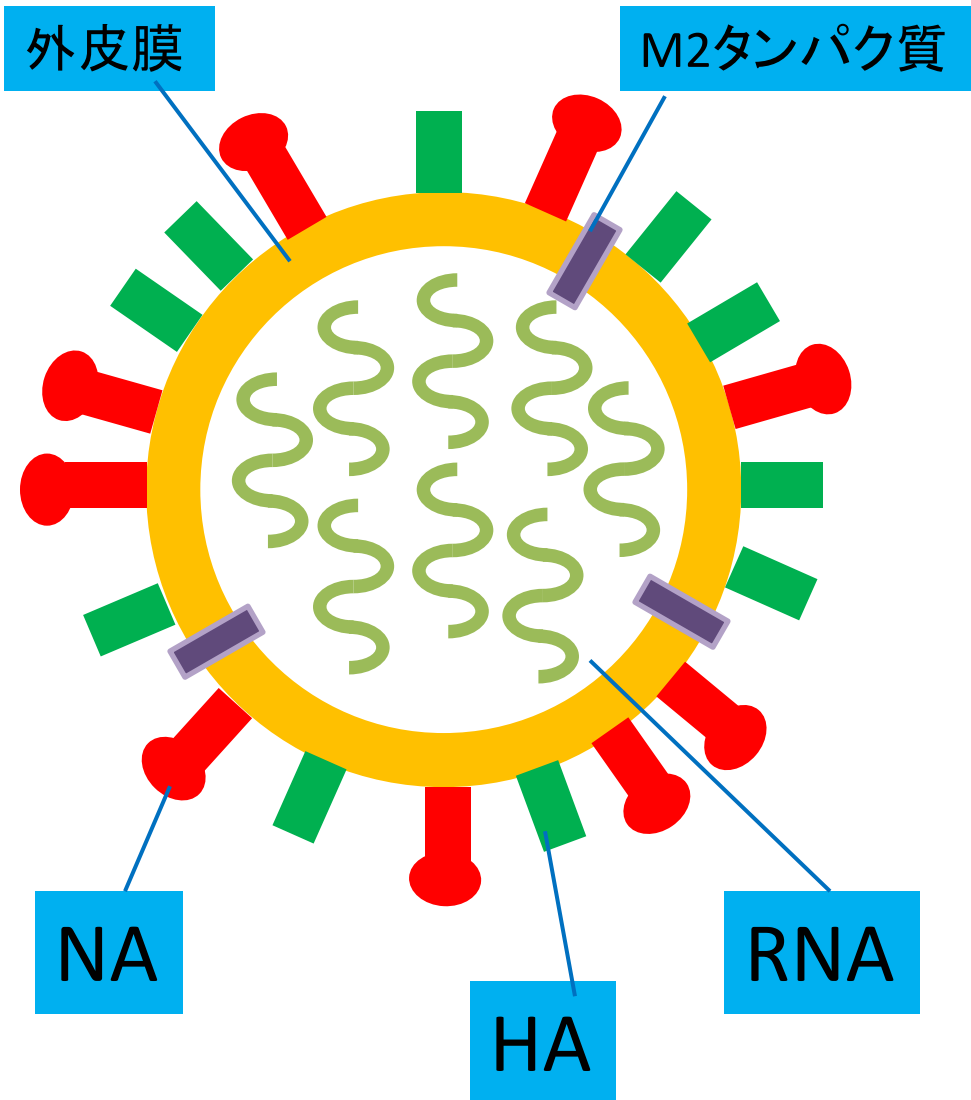


D-キシロース

せいぜい7~8種類

# 糖鎖と感染

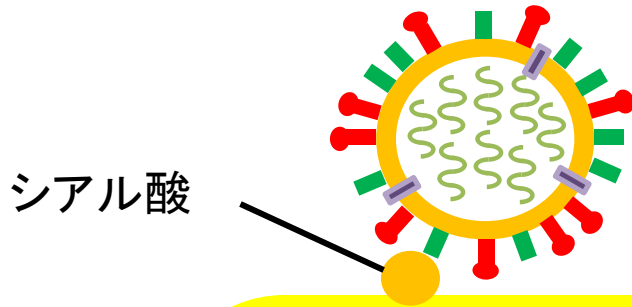
## インフルエンザウイルスの仕組み



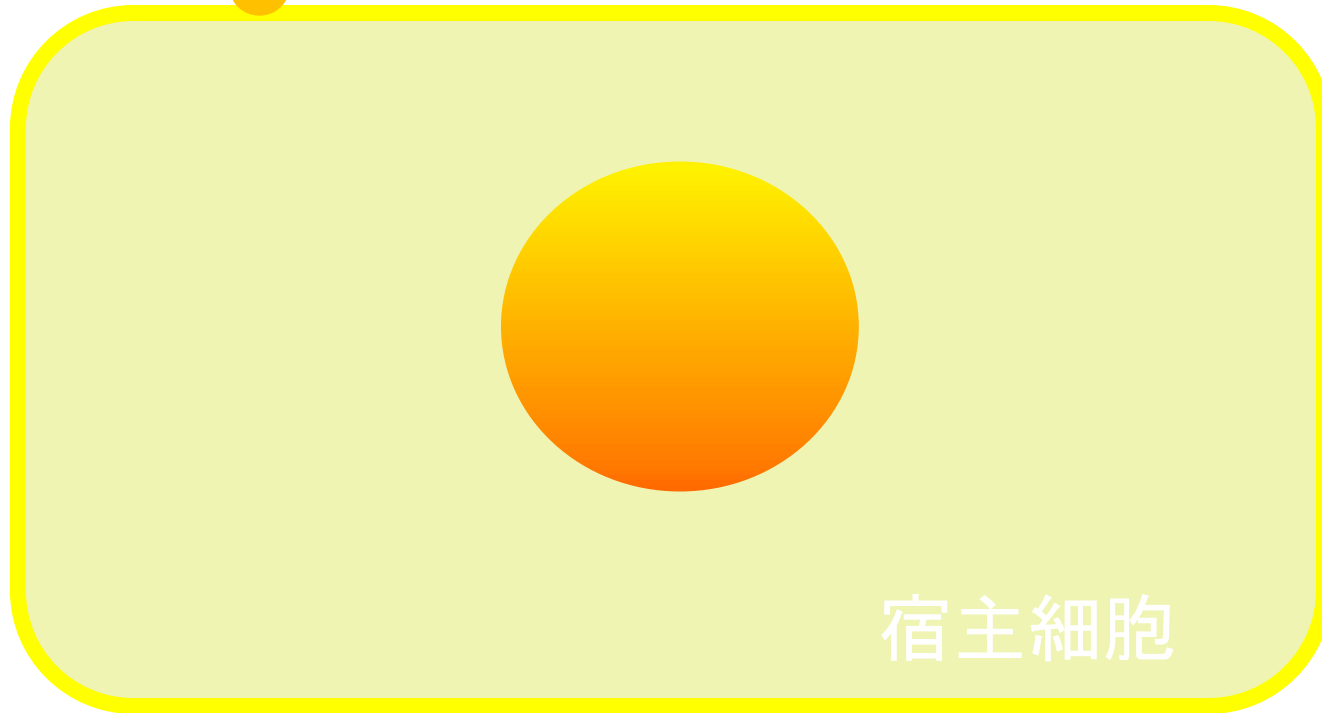
- ・直径100nmほどの脂質膜でできたエンベロープに、8本のRNAが遺伝子として内包されている
- ・ウイルスを構成するのはRNAとたった9種類のタンパク質
- ・表面には**ヘマグルチニン**(HA)と**ノイラミニダーゼ**(NA)という2種のタンパク質が数百個突き出ている
- ・HAには16種類、NAには9種類の「亜型」があり、この組み合わせがウイルスの型を決める (H1N1, H5N1, H9N2など)



# ウイルスのライフサイクル(1)～感染～



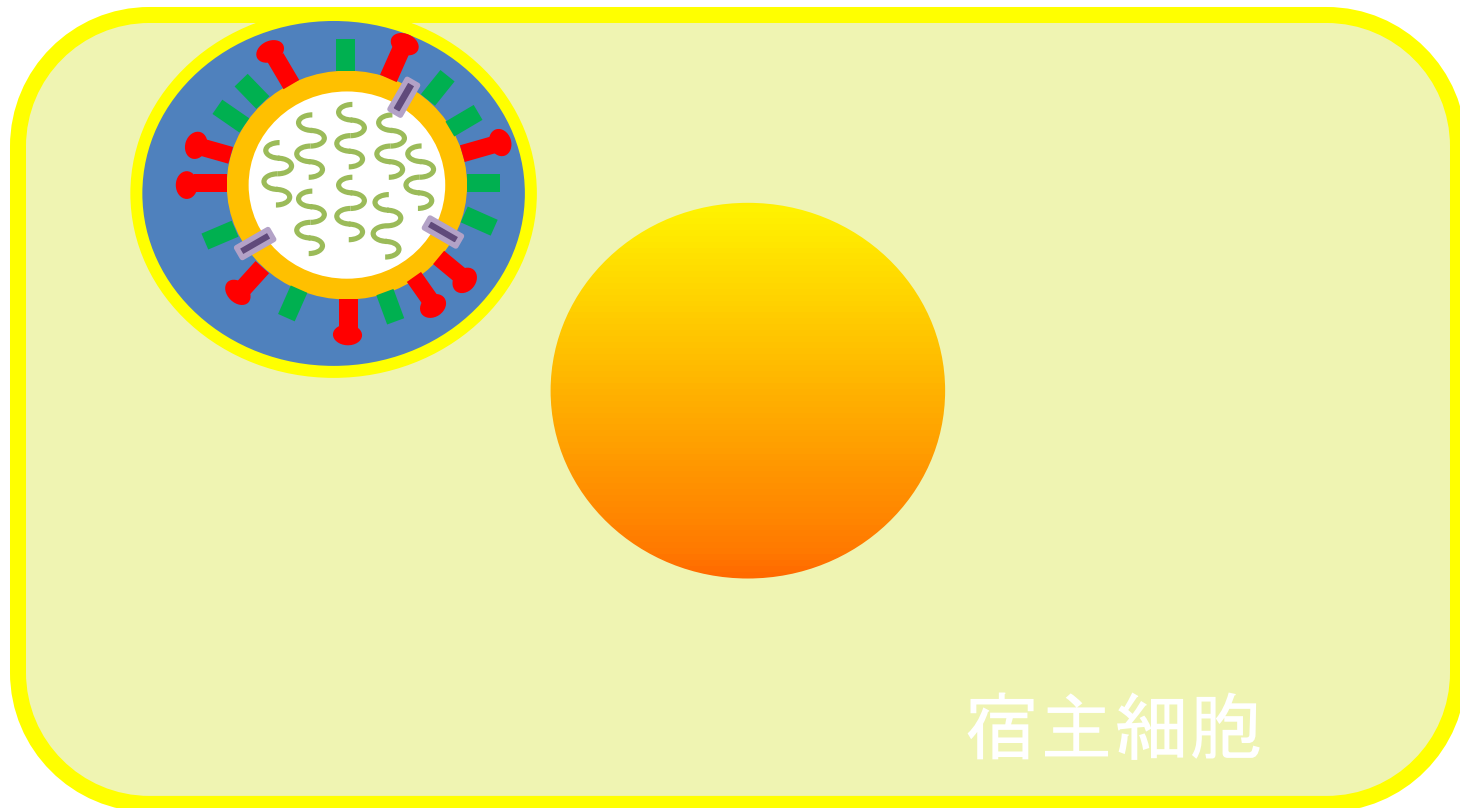
まず、ウイルスが細胞表面のシアル酸に付着



宿主細胞

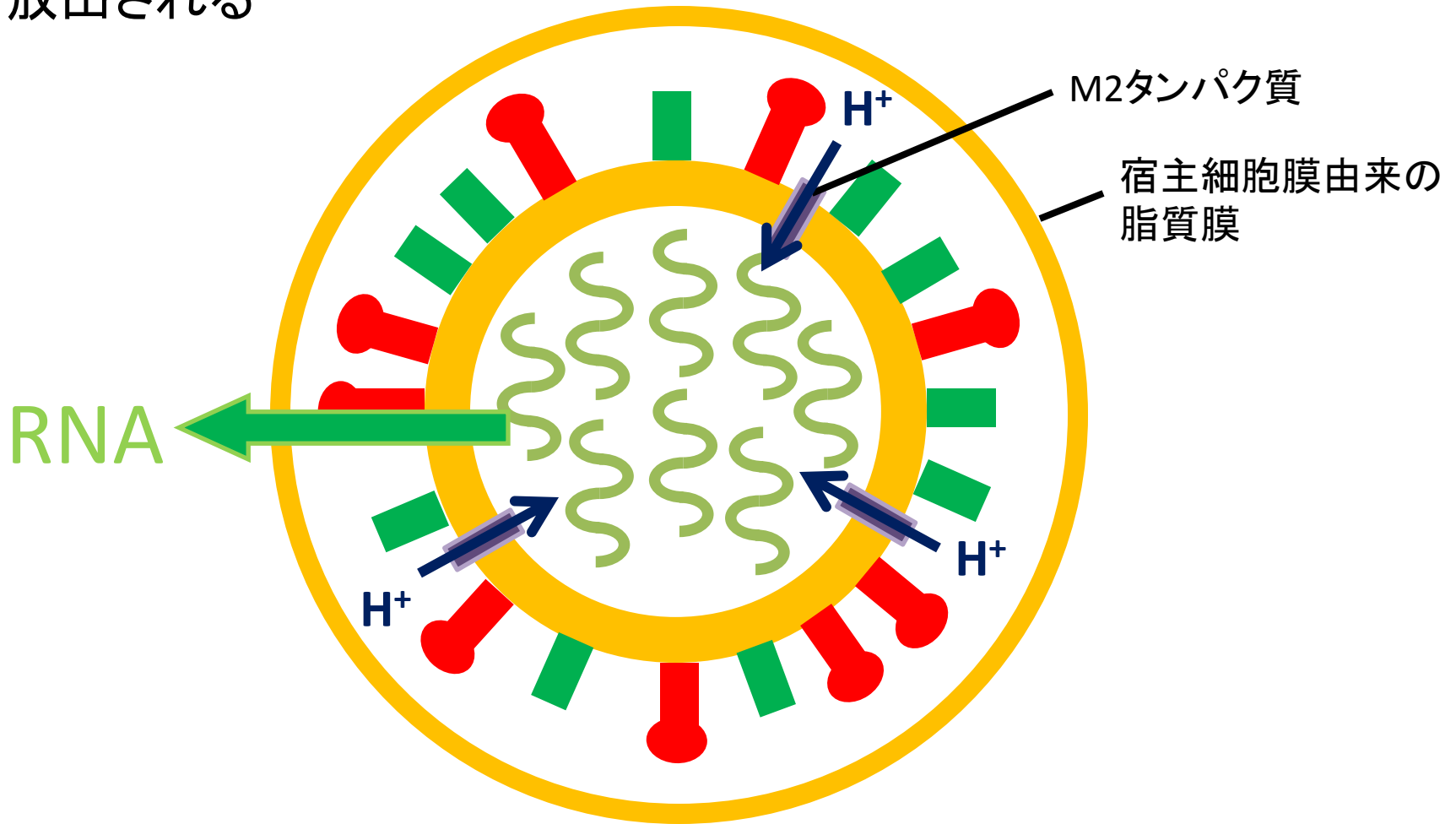
# ウイルスのライフサイクル(2)～侵入～

エンドサイトーシスによって細胞内に侵入



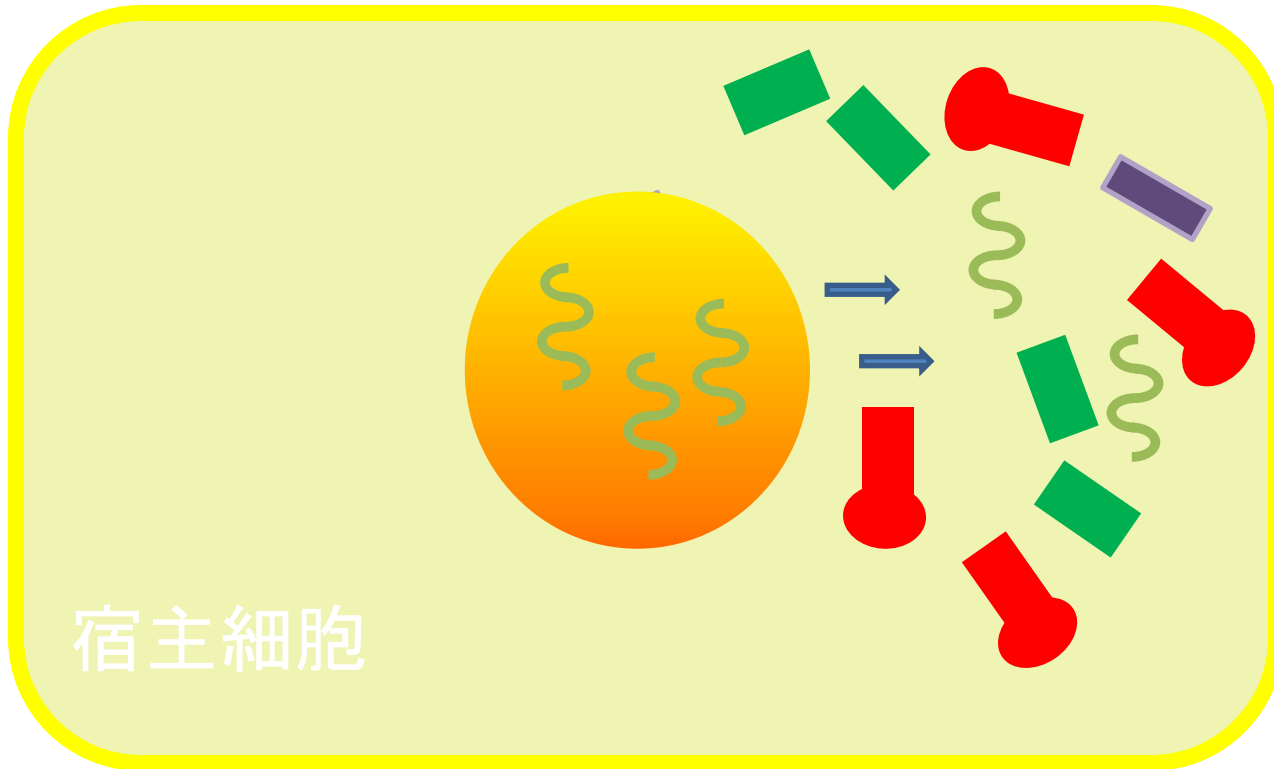
# ウイルスのライフサイクル(3)～脱殻～

M2タンパク質からウイルス内部にプロトンが流れ込む  
この刺激でウイルスの膜が変形・融合し、RNAが細胞内に  
放出される



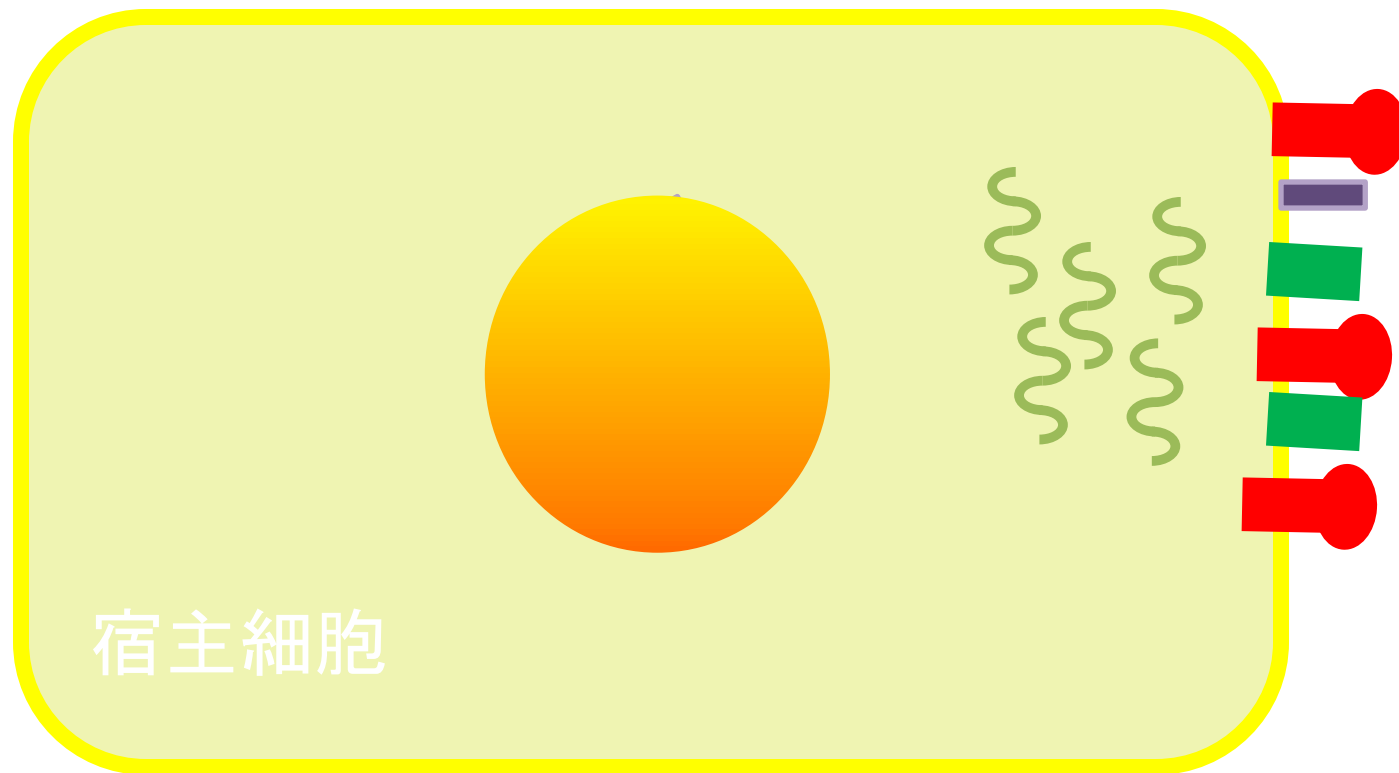
# ウイルスのライフサイクル(4)～複製

ウイルスのRNAは細胞質から核内へ侵入  
自らのRNA鋳型や、必要なタンパク質の複製を行う



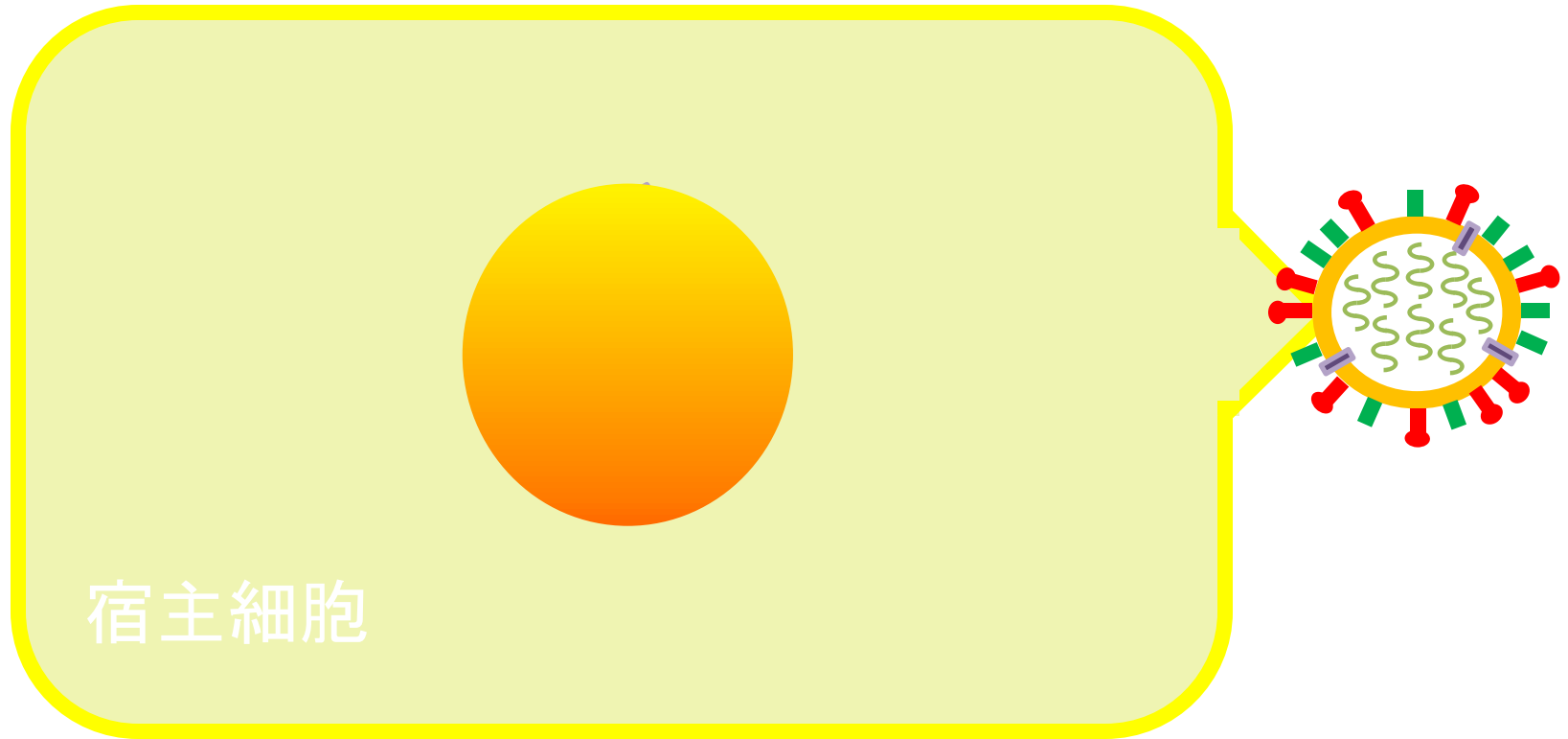
# ウイルスのライフサイクル(5)～準備

宿主細胞の膜直下に、必要なタンパク質とRNAが集合する



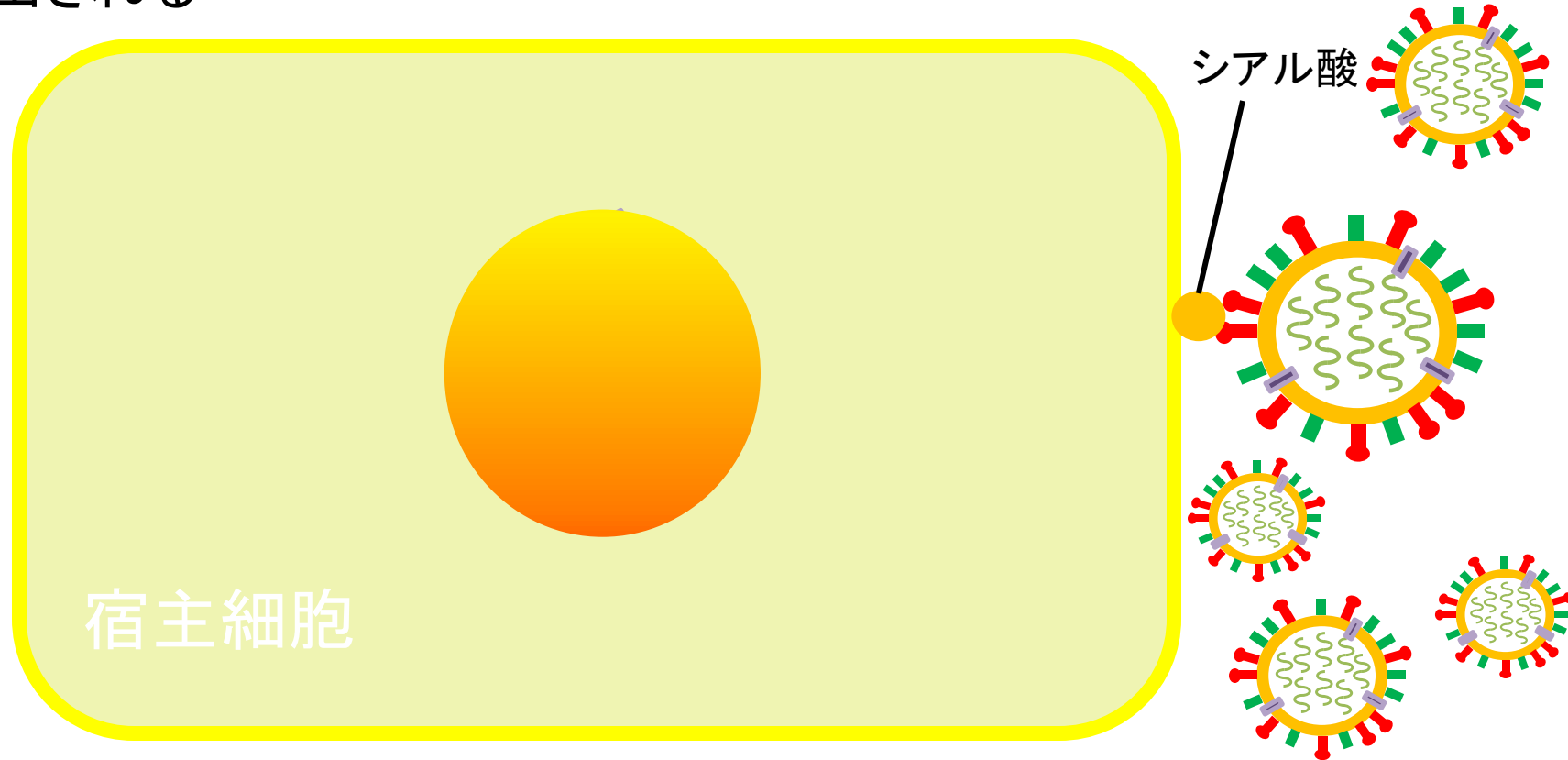
# ウイルスのライフサイクル(6)～形成

宿主細胞の膜の一部をちぎり取る形でウイルスのエンベロープが形成され、子ウイルスが細胞から放出される

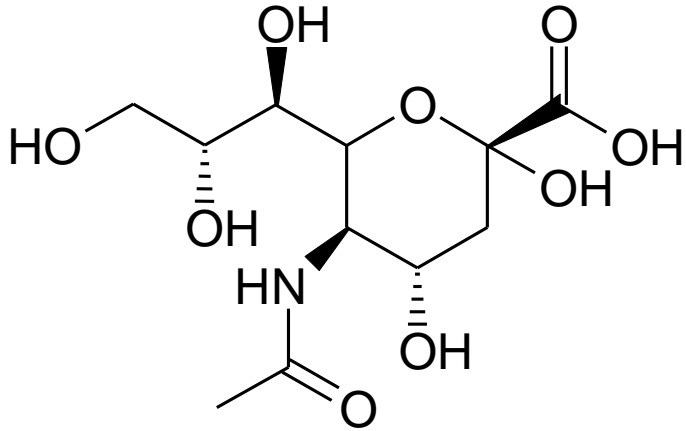


# ウイルスのライフサイクル(7)～脱出

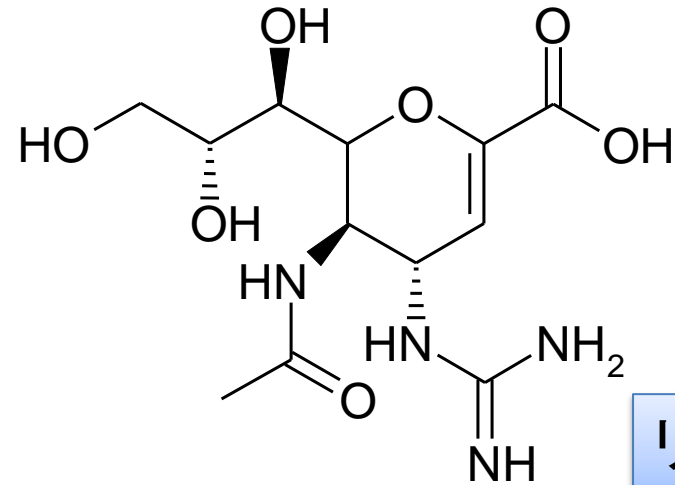
子ウイルスはそのままでは細胞表面のシアル酸にくっつき、脱出できない。**ノイラミニダーゼ**が働いてこれを切断、外界へ放出される



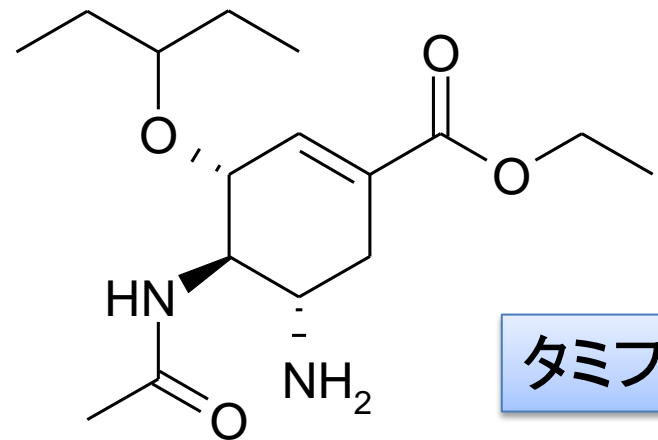
# インフルエンザ治療薬のデザイン



N-アセチルノイラミン酸  
(ウイルスがとりつく場所)



リレンザ



タミフル

## ノイラミニダーゼ阻害剤

インフルエンザウイルスのノイラミニダーゼが切り離すシアル酸に似せた化合物で酵素の働きをブロック、感染の拡大を防ぐ



# 今回のまとめ

- 糖類はヒドロキシ基を多く含むアルデヒドまたはケトン
- 基本的な糖は、栄養源などとして重要
- 構造は極めてバリエーションが多い
- 糖同士、または他の化合物とグリコシド結合を介して連結し、多彩な化合物を作り出す
- 繰り返し構造の糖鎖は、生体を作る高分子として重要
- 細胞表面の糖鎖は、細胞同士のコミュニケーションを担う

