

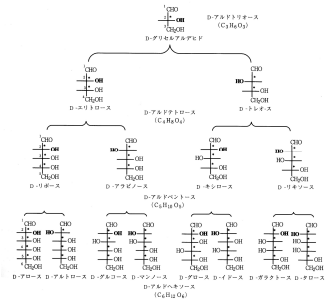
生体高分子化学

Chemistry in Biopolymers

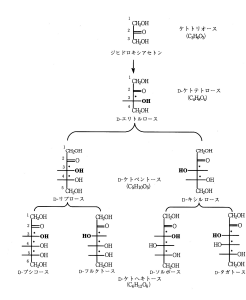
糖・オリゴ糖・多糖・糖鎖

グルコースなどの糖類は炭水化物としてエネルギー源となる、一方でセルロース、キチンなどは生体の骨格構造を維持している高分子であり、その機能は多彩である。近年、糖類は生体内で分子認識に関与していることが明確となり、その構造や機能の研究が始まっている。ここでは、糖類の基本的な構造について学ぶ。

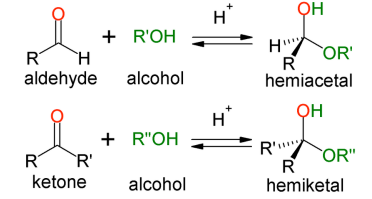
D-アルドースの鎖状構造と立体異性体



D-ケトースの鎖状構造と立体異性体

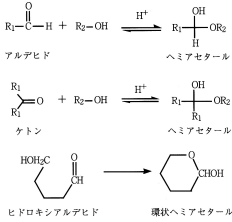


ヘミアセタールとヘミケタール

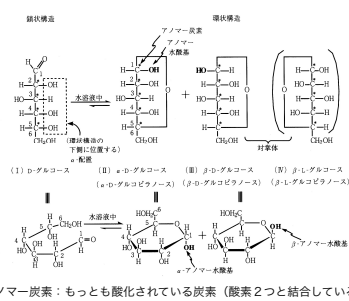


ヘミアセタールの生成

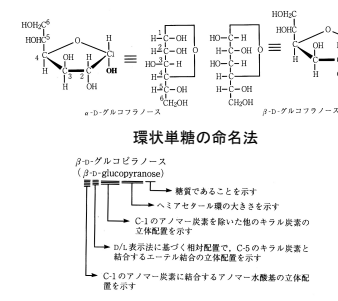
アルデヒド、ケトンのカルボニル基は、アルコールと求核付加反応によってヘミアセタール構造を形成する。単糖は分子内にカルボニル基と水酸基をもつため、分子内で環化する。



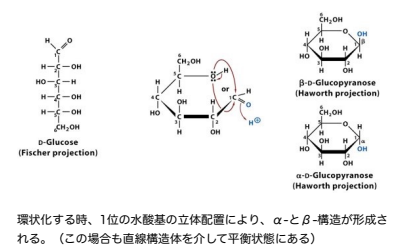
D-グルコースの鎖状構造と環状構造（6員環）



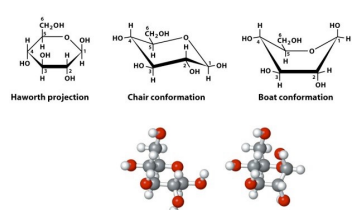
D-グルコフラノースの鎖状構造と環状構造（5員環）



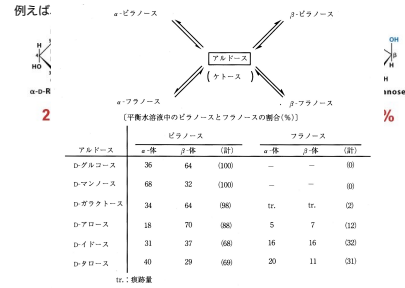
環状構造（6員環）形成時の立体化学（α-とβ-）



単糖の立体構造



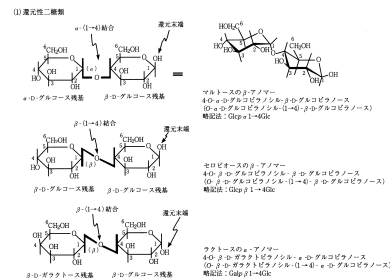
環状構造の水溶液中での平衡状態



天然二糖類

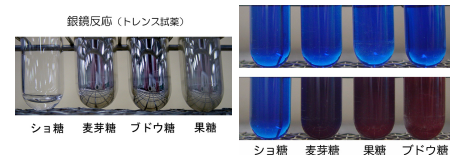
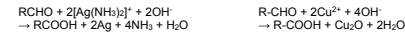
糖名	分子式	所在、用途、性質など
マルトース (maltose) (麦芽糖)	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	大麦などの麦芽に存在。穀類アミンの酵素アミラーゼによる加水分解で得られる。糖質は麦芽糖(マルトース)・α-グルコピラノース(麦芽糖)で2分子のD-グルコースに分解される。還元性二糖類
セロビオース (cellobiose)	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	セルロースの糖による加水分解で得られる。酵素(β-グルコシダーゼ)による加水分解で2分子のD-グルコースを生成する。還元性二糖類
ラクトース (lactose) (乳糖)	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	乳汁中に存在し、糖質は酵素(β-ガラクトシダーゼ)で加水分解されてD-グルコースとD-ガラクトースを生成する。還元性二糖類
スクロース (sucrose) (ショ糖)	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	植物中(とくにさとうきび)に広く存在し、砂糖として我々の生活に広く用いられている。糖質は酵素(α-グルコシダーゼ)で加水分解されてD-グルコースとD-フルクトースを生成する。非還元性二糖類
トレハロース (trehalose)	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	酵母、菌類中に存在する。加水分解すると2分子のD-グルコースを生成する。非還元性二糖類

還元性二糖類



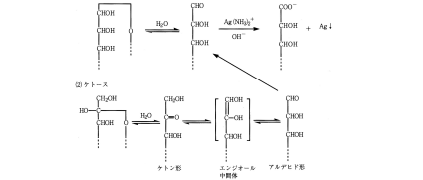
還元糖

アルカリ性溶液中で銀や銅などの重金属イオンを還元するため、この反応を利用したフェーリング反応や銀鏡反応によって検出可能。

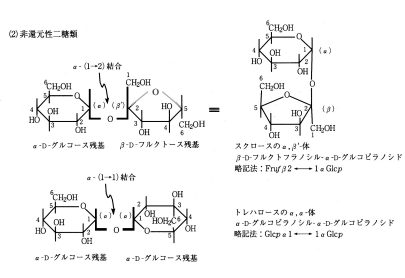


還元糖

アルカリ性溶液中で銀や銅などの重金属イオンを還元するため、この反応を利用したフェーリング反応や銀鏡反応によって検出可能。



非還元性二糖類

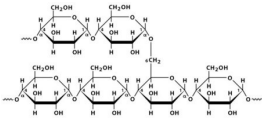


天然多糖類

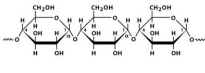
分類と名称	構成単糖(略号)	所在、用途
単一多糖類		
デンプン (amylum)	Glc	高等植物、とくに粟、米、とうもろこしの種子。糖質に含まれる。酸化剤、爆薬の原料
グリコーゲン (glycogen)	Glc	肝臓、筋肉に存在し、動物性アミンとも呼ばれる。動物の貯蔵炭水化物
セルロース (cellulose)	Glc	繊維素とも呼ばれ、植物界の主要成分。紙、プラスチック、薬品の原料
マンナン (mannan)	Man	ゾウガヤシの種子乳孔。タンパク質の糖鎖などの細胞壁に存在
ガラクトサン (galactan)	Gal	細菌製のタンパク質に含まれる。実天の主要成分
フルクトサン (fructan)	Fru	キヌイ科の根茎に含まれる
複合多糖類		
アミノ糖 (aminopolysaccharide)	キチン (chitin)	甲殻類、甲虫類の殻、キノコの細胞壁、角質、関節液、動物に存在
ヒアルロン酸 (hyaluronic acid)	GlcA	牛の目の硝子体、動物の関節液、ニワトリの卵中に存在
ヘパリン (heparin)	GlcA	肝臓に存在。血液凝固作用、血栓防止作用、腫瘍促進作用をもつ
コンドロイチン硫酸 (chondroitin sulfate)	GlcA	動物の軟骨、皮膚、軟骨細胞(サメキイ)に含まれる

デンプン

デンプンは、アミロースとアミロペクチンに分けることができる。それぞれ構造が異なるが、いずれもグルコース単位からなる高分子である。
グリコーゲンは、アミロペクチンよりもさらに分岐構造が多く、網目構造を形成している。

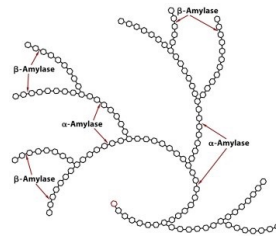


アミロペクチン (枝分れ高分子)
グルコースのα1→4結合とα1→6結合



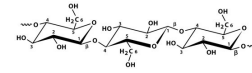
アミロース (直線状高分子)
グルコースのα1→4結合

天然多糖類



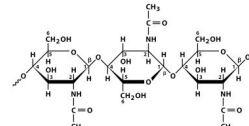
アミロペクチン：デンプンに含まれる多糖
(α-アミラーゼ、β-アミラーゼは消化、分解酵素)

セルロースとキチン



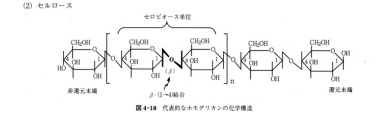
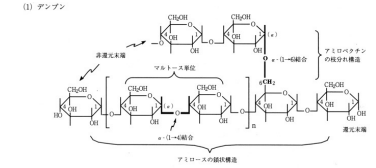
セルロース (直線状高分子)
グルコースのβ1→4結合

セルロース、キチンはいずれも水酸基を多く持っているにも関わらず、水への溶解性が極めて低い。これは、これらの糖の結晶性、結晶構造と関係している。

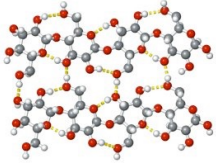


キチン (直線状高分子)
N-アセチルグリコサミンのβ1→4結合

デンプンとセルロース



セルロースの多重水素結合



セルロースは、デンプンと同じグルコースから構成される高分子であるが、デンプンと異なり水には溶解しにくい。これは、図のように分子間で多重水素結合を形成しているためである。
セルロースは、繊維、フィルムの材料として、ビスコース法などを用いて加工されたが、現在ではほとんどが合成繊維、フィルムに置き換わっている。
セルロース (グルコースのβ1→4結合) を分解するには、セルラーゼが必要であり、牛などの反芻動物は消化管にセルラーゼを生産する微生物を生息させている。

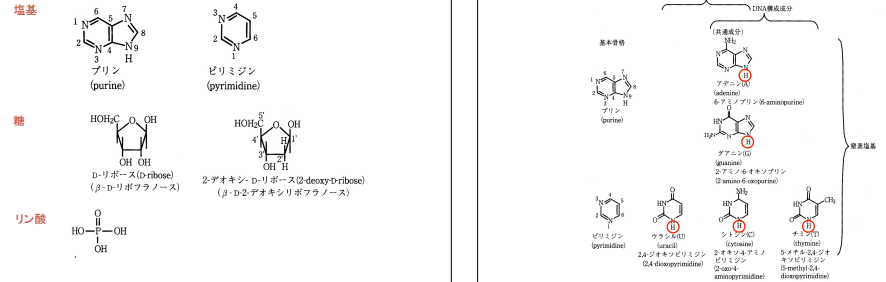
生体高分子化学

Chemistry in Biopolymers

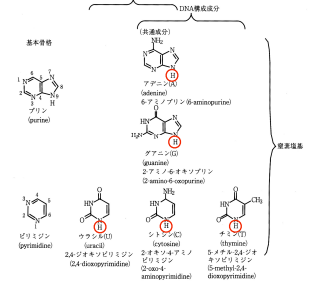
核酸塩基・DNA・RNA

遺伝子は生物の遺伝的な形質を規定する因子であり、核酸塩基類 (DNA、RNA) により、遺伝情報が保持され、複製、転写されることで情報の維持、発現を行っている。
核酸塩基は、糖、リン酸、塩基 から構成される。RNAは糖としてリボース、DNAは2'-デオキシリボース (2'位のヒドロキシ基が脱離したリボース) が組み込まれている。

核酸塩基の構成要素

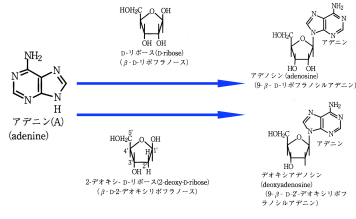


塩基 (プリン, ピリミジン)



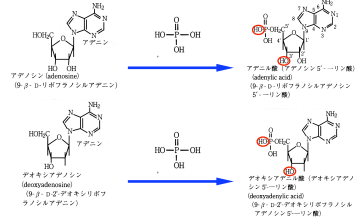
ヌクレオシド

- プリンやピリミジン誘導体の核酸塩基が糖と結合したものをヌクレオシドと呼ぶ。
- 核酸塩基のNH基と糖のOHとの間で脱水縮合してN-グリコシド結合により結合される。
- 構成糖がD-リボースのものをリボヌクレオシド (RNAを構成)、2'-デオキシ-D-リボースのものをデオキシリボヌクレオシドと呼ぶ。

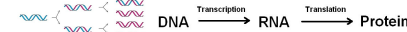


ヌクレオチド

- ヌクレオシドを構成する五炭糖の水酸基にさらに無機リン酸がエステル結合したものをヌクレオチドと呼ぶ。
- 構成糖がD-リボースのものをリボヌクレオチド (RNAを構成)、2'-デオキシ-D-リボースのものをデオキシリボヌクレオチドと呼ぶ。



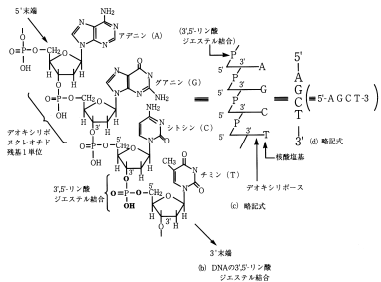
遺伝情報の複製と伝達



DNAの3つの塩基配列がRNAを介して1つのアミノ酸配列に伝達される。

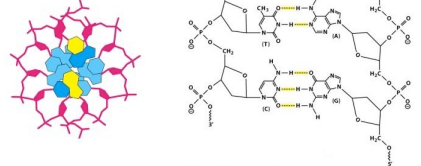
First position (5' end)	Second position	Third position (3' end)
U	C	A
U	C	U
U	G	A
C	C	A
C	G	G
A	C	U
A	G	C
G	C	G
G	G	U

DNAの一次構造

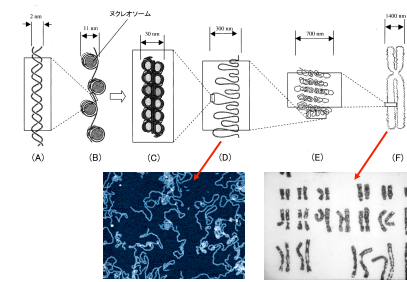


DNAの二重らせん構造

2本のDNA鎖は、AとT、GとCの間で分子間水素結合を形成する。その結果、二重らせん構造が形成される。
下図は、DNAの断面図である。DNAの二重らせんは塩基対を内部に持ち、リン酸基が外部を取り囲んだ構造をしている。



核酸塩基の高次構造



t-RNA (転写RNA)

DNAからmRNAに転写された遺伝情報は、tRNAに転写され、その後タンパク質の合成に用いられる。ここで、アンチコドンアームの3つの塩基配列がアミノ酸の種類を決定する。

