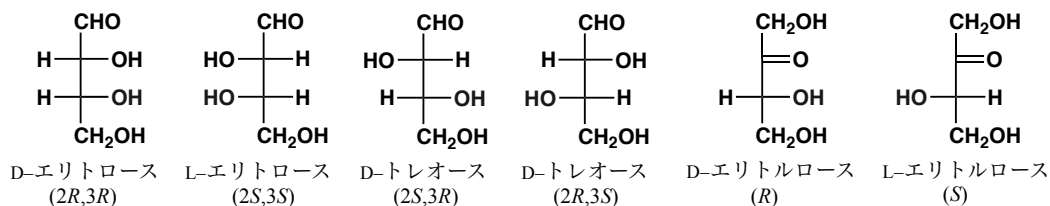


問題解答編

ウェブチャプター23A 炭水化物

23A.1 四つのアルドースと二つのケトースがあり、慣用名を構造式の下に示したがエリトロース、トレオース、エリトルロースのそれぞれ D 体と L 体がエナンチオマー対になっている。IUPAC 名は、アルドースが 2,3,4-トリヒドロキシブタナール、ケトースが 1,3,4-トリヒドロキシブタン-2-オンであり、構造式の下に示した *R,S* 配置を接頭辞としてつけ立体化学を表す。



23A.2

- (a) (*R*)-2,3-ジヒドロキシプロパナール ; (*R*)-2,3-dihydroxypropanal
 (b) (2*R*,3*R*,4*R*)-2,3,4,5-テトラヒドロキシペンタナール ;
 (2*R*,3*R*,4*R*)-2,3,4,5-tetrahydroxypentanal
 (c) (3*S*,4*R*,5*R*)-1,3,4,5,6-ペンタヒドロキシヘキサン-2-オン ;
 (3*S*,4*R*,5*R*)-1,3,4,5,6-pentahydroxyhexan-2-one

23A.3

ヘプトースの 7 個の炭素のうち、両末端を除く 5 個の炭素がキラル中心になる。

5 個のキラル炭素があり、32 (2^5) 種類の異性体が可能であり、そのうち 16 種類が D 糖である。

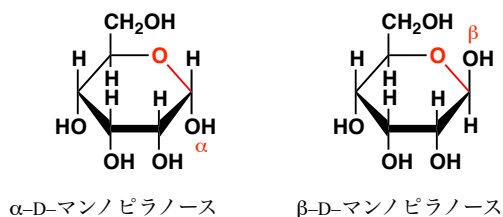
23A.4

D-アラビノース と D-キシロース

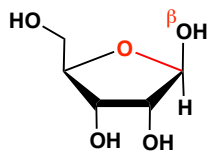
23A.5

α アノマー : *S*, β アノマー : *R*

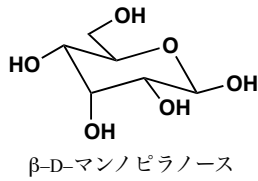
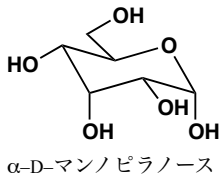
23A.6 マンノースはグルコースと C3 の立体配置が異なる。



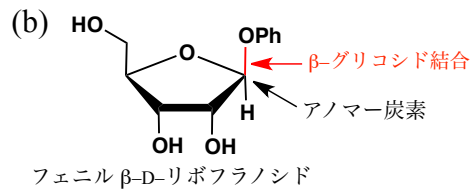
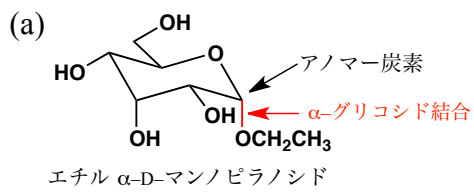
23A.7



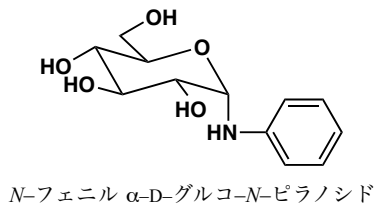
23A.8



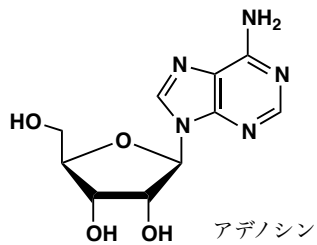
23A.9



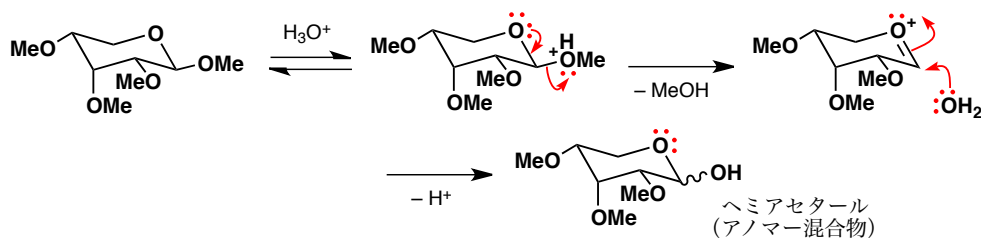
23A.10



23A.11

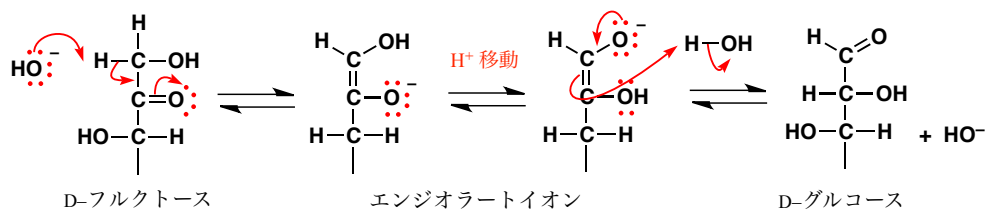


23A.12 ヘミアセタール生成物は α と β のアノマー混合物である.



23A.13 エリトリトールはエリトロースまたはエリトルロースの還元で得られ, キシリトールはキシロースまたはキシルロースの還元で得られる. これらのアルジトールはいずれもメソ体であるために, D糖からもL糖からも同じものが得られる. なお, 2-ケトースであるエリトルロースとキシルロースはC2の立体配置が異なるエピマーも生成する.

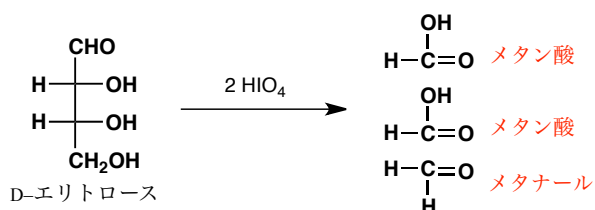
23A.14



23A.15 グルカル酸ではC1とC6がカルボン酸になっているので, この二つを入れ換えてみると対応するアルドースの構造がみえてくる.

L-グルコース

23A.16 反応式に示すように, 2当量の過ヨウ素酸を消費し, メタン酸2当量とメタナール1当量得られる.



23A.17

D-マンノースとD-フルクトース

23A.18

(a) D-グルコース, D-マンノース

(b) D-アロース, D-アルトロース

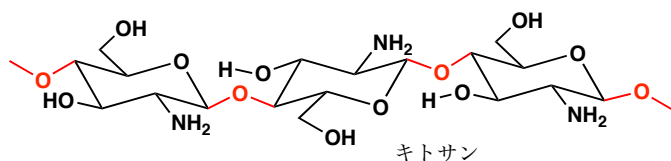
23A.19 糖の環状構造はヘミアセタールであり，鎖状構造（アルデヒド）と平衡状態にあり，そのアルデヒドが Ag^+ や Cu^{2+} を還元する．マルトースやラクトースではグルコースの 1'末端がヘミアセタール構造のままなので，中性条件でもアルデヒドになり還元作用をもつ．しかしスクロースでは，グルコースの 1-OH とフルクトースの 2'-OH でグリコシド結合を作っているため，遊離のヘミアセタール OH をもっていない．そのため中性からアルカリ性の条件ではアルデヒドを生成できず，還元作用を示さない．

23A.20

三つの単糖は D-ガラクトース，D-グルコース，D-フルコースであり，二つのグリコシド結合は $\alpha(1\rightarrow6)$ と $\alpha,\alpha(1\leftrightarrow1)$ である．

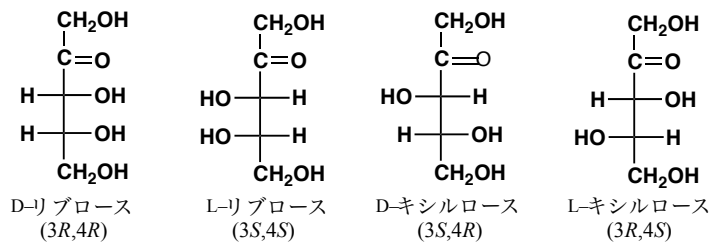
ラフィノースは，スクロースとガラクトースがつながった形になっており，非還元糖である．おもにビートから抽出され，スクロースと比べると，甘味は 1/5，カロリーは 1/2 程度であり，大腸まで届いてビフィズス菌を増殖させる．

23A.21



章末問題

23A.22 慣用名で示したように，リブロースとキシロースのそれぞれ D 体と L 体がエナンチオマーの関係にある．IUPAC 名は，1,3,4,5-テトラヒドロキシペンタン-2-オンであり，構造式の下に示した *R,S* 配置を接頭辞としてつけ立体化学を示す．



23A.23

- (a) (2*S*,3*R*)-2,3,4-トリヒドロキシブタナール； (2*S*,3*R*)-2,3,4-trihydroxybutanal
- (b) (2*R*,3*R*,4*R*)-1,3,4,5-テトラヒドロキシペンタン-2-オン；
(2*R*,3*R*,4*R*)-1,3,4,5-tetrahydroxypentan-2-one
- (c) (2*R*,3*S*,4*R*,5*R*)-2,3,4,5,6-ペンタヒドロキシヘキサナール；
(2*R*,3*S*,4*R*,5*R*)-2,3,4,5,6-pentahydroxyhexanal

23A.24

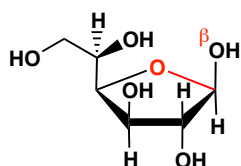
4 個のキラル炭素があり，16 (2^4) 種類の異性体が可能であり，そのうち 8 種類が D 糖である。

23A.25

(a) D 糖としては D-プシコース と D-ソルボースであるが，L-タガトースも C5 の配置を異にするエピマーである

(b) C2, C3, C4, C5 の立体配置が異なる糖は順に，L-マンノース，L-アロース，L-ガラクトース，D-イドースである。

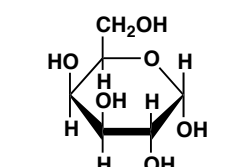
23A.26



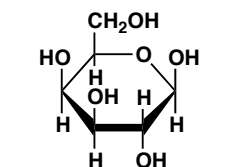
β -D-グルコフラノース

23A.27

ガラクトースはグルコースと C4 の立体配置が異なる。

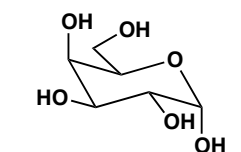


α -D-ガラクトピラノース

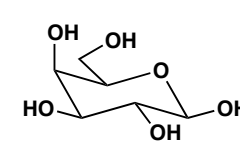


β -D-ガラクトピラノース

23A.28

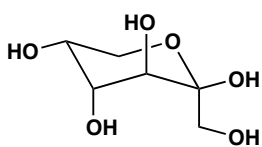


α -D-ガラクトピラノース



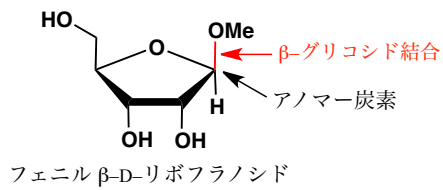
β -D-ガラクトピラノース

23A.29

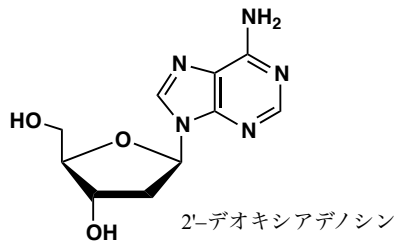


β -D-フルクトピラノース

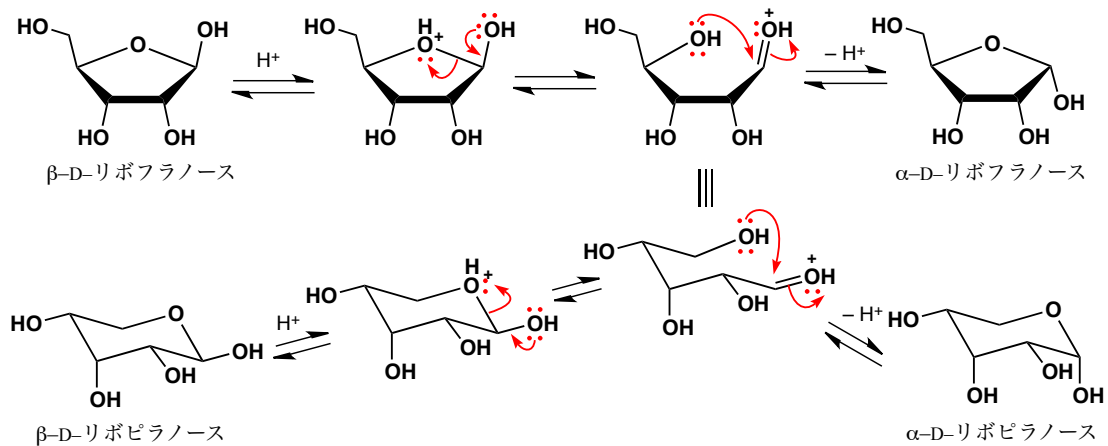
23A.30



23A.31



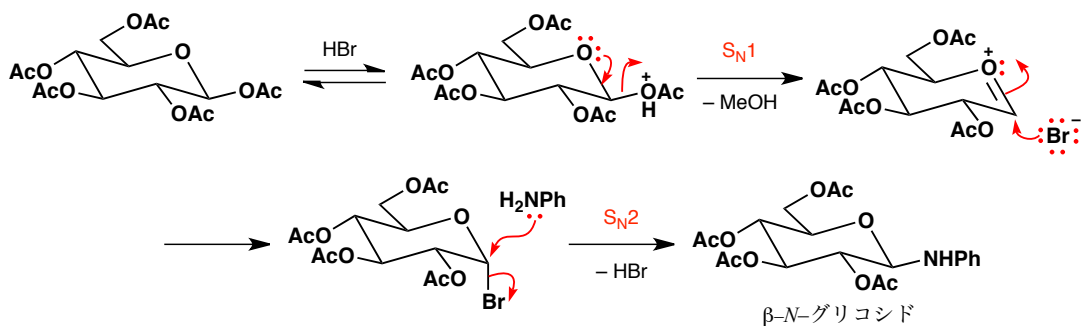
23A.32



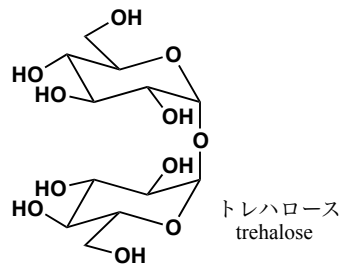
D-リボフラノースと D-リボピラノースの α と β アノマーが生成する。

23A.33

酸触媒 S_N1 機構でより安定な 1-ブロモ体の α アノマーが生成し、 S_N2 機構で β -N-グリコシドが生成する。



23A.34 還元糖ではない（アノマー位でいずれもアセタールになっているので還元されない）。



23A.35 まず、D-フルクトフラノースの構造式を書くことから始めよう。

