高校化学 L01 第 166 講 二糖類

この講でできるようになること

- 二糖類がどのような構造をもつ糖であるかを説明できる。
- 代表的な二糖類について、構成単糖の組み合わせから区別できる。
- 二糖類の種類によって、結合する単糖と結合位置が異なることを説明できる。

二糖類とは

二糖類は、**加水分解によって単糖 2 分子になる糖**である。つまり、二糖類は単に「糖が 2 個つながったもの」と覚えるのではなく、加水分解によってどの単糖が生じるかを見ることが重要である。

二糖類では、2 つの単糖が酸素原子を介するグリコシド結合でつながっている。その形成は、水 1 分子分が失われる形式的な脱水縮合として表せる。このような結合を考えることで、もとの単糖の組み合わせと、できた二糖類の種類を対応させられる。

構成単糖と結合の見方

二糖類を区別するときは、次の 2 点を見る。

- どの単糖が組み合わさっているか
- 単糖どうしのどの位置が結合しているか

同じ分子式をもつ二糖類でも、構成単糖や結合位置が異なると別の物質になる。

代表的な二糖類であるスクロース（ショ糖）、マルトース（麦芽糖）、ラクトース（乳糖）は、いずれも分子式 $C_{12}H_{22}O_{11}$ である。しかし、同じ分子式だけではどの二糖類かを区別することはできない。

二糖類の種類を判断するには、分子式ではなく「どの単糖が、どの位置で結合しているか」を確認する必要がある。

代表的な二糖類の比較

二糖類の代表例を整理すると、次のようになる。

二糖類	構成単糖	結合の特徴
スクロース（ショ糖）	グルコース + フルクトース	グルコース側の C1 とフルクトース側の C2 が結合
マルトース（麦芽糖）	グルコース + グルコース	一方のグルコースの C1 と、もう一方のグルコースの C4 が結合
ラクトース（乳糖）	ガラクトース + グルコース	ガラクトースの C1 とグルコースの C4 が結合

ガラクトースはグルコースと同じ六炭糖の仲間である。しかし、炭素原子に結合する OH の向きが一部異なるため、グルコースとは異なる単糖として区別される。

名称と構成単糖の対応は、二糖類を区別するために覚える必要がある。

- スクロース：グルコース + フルクトース
- マルトース：グルコース + グルコース
- ラクトース：ガラクトース + グルコース

この対応を覚えることで、二糖類の種類を正しく判断できる。

©ミライコーチング

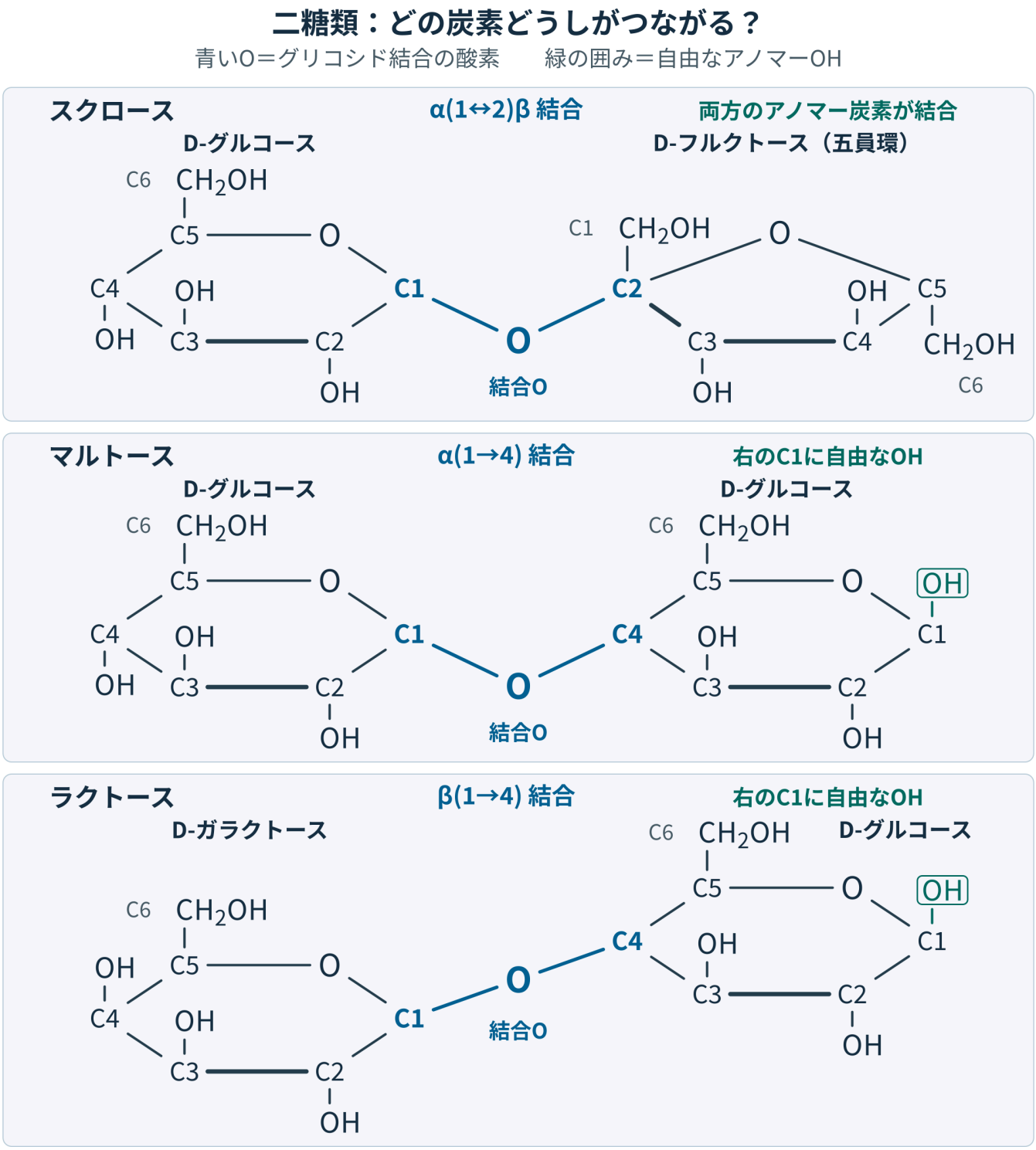

図 1　二糖類 3 種類の構成単糖と結合位置の比較

この図では、3 種類の二糖類で「どの単糖どうしが結合しているか」「どの炭素位置で結合しているか」を比較する。

スクロースでは、グルコースの C1 とフルクトースの C2 が結合している。精密には $\alpha\mathrm{Glc1} \leftrightarrow 2\beta\mathrm{Fru}$ と表される。

マルトースでは、左側のグルコースの C1 と右側のグルコースの C4 が結合している。精密には αGlc1 → 4Glc と表される。

ラクトースでは、ガラクトースの C1 とグルコースの C4 が結合している。精密には βGal1 → 4Glc と表される。

ただし、二糖類の分類を学ぶ段階では、まず「どの単糖のどの位置が結合しているか」を理解することが重要であり、α 型・β 型の名称だけを増やして暗記することが目的ではない。

マルトースとラクトースでは、右側のグルコースの C1 は糖間結合に使われず、自由なアノマー中心として残る。この部分では環状形と開鎖形が行き来し、環状形の α 型と β 型が変わり得る。図の右側に示した β 型は一例であり、糖間結合の α/β 表記とは区別する。

水を含む結合形成と加水分解

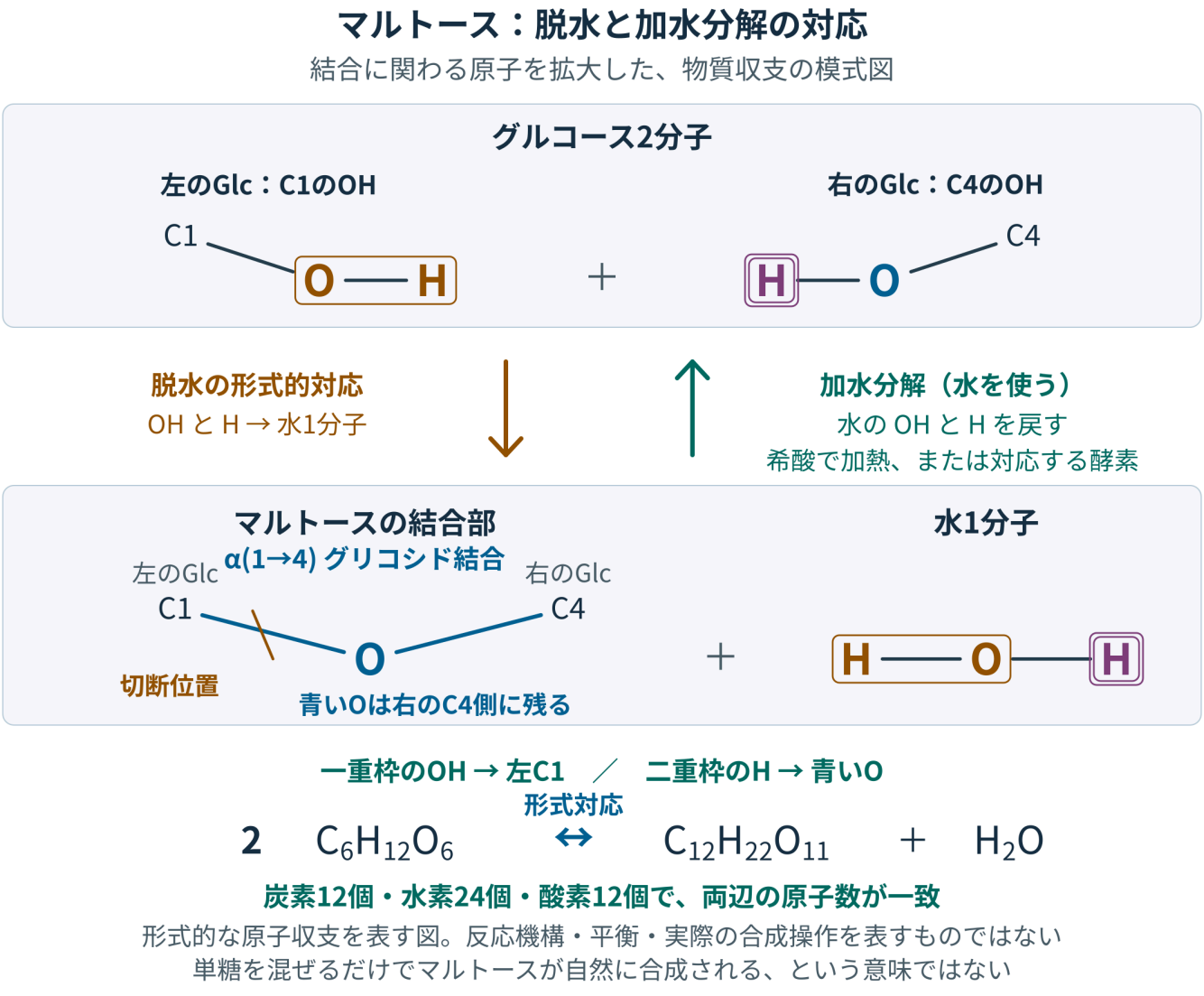

図 2　二糖類の結合形成と加水分解の物質収支

二糖類は、2 つの単糖が結合するときに水分子 1 個が失われてできる。この結合形成は、形式的には脱水縮合として表せる。

例えば、マルトースは 2 分子のグルコースが結合してできる。このとき、2 つの単糖の間で結合に関わる部分から水 1 分子が外れ、二糖類となる。

逆に、二糖類を希酸とともに加熱するか、対応する酵素をはたらかせると、水を使って糖間結合が切れ、単糖 2 分子に分かれる。この反応を**加水分解**という。

図では、結合形成と加水分解における原子の出入りを物質収支として示している。実際の反応機構を表したものではなく、水の出入りと生成物の対応を理解するための模式的な見方である。

二糖類の加水分解は、一般に酸を触媒として加温する条件や、対応した酵素がはたらく条件で進む。

代表的な二糖類では、次のような関係になる。

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$$

ただし、この式だけではどの単糖が生じるかは分からない。二糖類ごとに構成単糖を確認する必要がある。

- スクロース（ショ糖）　$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \rightarrow$ グルコース + フルクトース
- マルトース（麦芽糖）　$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \rightarrow$ グルコース + グルコース
- ラクトース（乳糖）　$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \rightarrow$ ガラクトース + グルコース

反応式から分かる重要な関係は、二糖類 1 mol を完全に加水分解すると、単糖の合計 2 mol が生じ、水 1 mol が消費されることである。

二糖類の還元性

糖の還元性は、糖の中に環状構造から開いた形になり、カルボニル基をもつ形へ変化できる部分が残っているかで判断する。

マルトースとラクトースでは、結合に使われていないグルコース側の C1 が残っている。その部分は開環できるため、還元性を示す。

一方、スクロースではグルコースの C1 とフルクトースの C2 が結合に使われている。そのため、加水分解前には開環できる部分が残らず、還元性を示さない。

二糖類	結合に使われる部分	還元性
スクロース	グルコース C1 とフルクトース C2	なし
マルトース	一方のグルコース C1 ともう一方のグルコースC4	あり
ラクトース	ガラクトース C1 とグルコース C4	あり

還元性は、単に OH 基の数が多いかどうかでは決まらない。また、「二糖類はすべて還元性を示さない」という考え方も誤りである。

重要なのは、結合によって開環できる部分が残っているかどうかである。

なお、マルトースやラクトースで残っているグルコース側の C1 では、環の開閉にともなって状態が変化する。この自由な C1 部分の変化と、結合に使われた部分の α/β 表記は区別して考える必要がある。

©ミライコーチング

スクロースの加水分解と還元性の変化



図 3　スクロースの加水分解前後を比べる実験のイメージ

スクロースは加水分解前には還元性を示さない。しかし、加水分解するとグルコースとフルクトースが生じ、それぞれが還元性を示す。

この変化は、同じスクロース水溶液を分けた別々の試料で比較すると確認できる。

未加水分解のスクロース水溶液に Fehling 試薬を加えて加温しても、赤色沈殿は生じない。これはスクロースが加水分解前には還元性を示さないためである。

©ミライコーチング

一方、別に用意したスクロース水溶液を酸で加水分解した場合、加水分解後に中和してから Fehling 試薬を加えると、アルカリ性条件で加温することで赤褐色の酸化銅(I) Cu_2O の固体沈殿が生じる。

これは、加水分解によって生じたグルコースとフルクトースが還元性を示すためである。

この比較では、未加水分解の試料と、酸加水分解後に中和した試料を別々に試験する。

酸や Fehling 試薬を用いる操作は、教員管理のもとで保護眼鏡を使用し、適切な廃液回収を行う。加温する場合は開放した試験管を湯浴で扱い、密閉や直火による加熱は避ける。

例題 1

スクロース、マルトース、ラクトースについて答えよ。

(1) それぞれを完全に加水分解したときに生じる単糖の組合せを答えよ。

(2) スクロース、マルトース、ラクトースの還元性について、結合の違いに注目して説明せよ。

解答

(1)

スクロースはグルコースとフルクトースからなる。

マルトースはグルコース 2 分子からなる。

ラクトースはガラクトースとグルコースからなる。

(2)

スクロースでは、グルコースの C1 とフルクトースの C2 が結合しているため、両方の開環に関わる部分が結合に使われている。そのため、未加水分解のスクロースは還元性を示さない。

一方、マルトースとラクトースでは、グルコース側の C1 が自由な状態で残る。その部分が開環できるため、還元性を示す。

3 種類はすべて分子式 $C_{12}H_{22}O_{11}$ をもつが、構成単糖や結合位置が異なるため別の二糖類として区別される。分子式だけから種類や還元性を判断することはできない。

©ミライコーチング

例題 2

図 2 を参考に、二糖類の加水分解について答えよ。

(1) マルトースの加水分解を化学反応式で表し、水の役割と形式的な縮合との関係を説明せよ。

(2) スクロース 0.25 mol を完全に加水分解したとき、生じる各単糖の物質量、単糖の合計物質量、消費される水の物質量を求めよ。

解答

(1)

マルトースの加水分解は次のように表せる。

$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$

マルトースでは、1 mol の二糖類に対して 1 mol の水が加わり、2 mol のグルコースになる。

二糖類の結合形成は、この反応の逆向きであり、単糖 2 分子から水 1 分子が失われる形式的な脱水縮合として表せる。ただし、単糖を混ぜるだけで常温において瞬時に二糖類ができるという意味ではない。

(2)

スクロースの加水分解では、1molのスクロース →グルコース1mol+ フルクトース1molとなる。

スクロースは 0.25 mol なので、

- グルコース：0.25mol
- フルクトース：0.25mol
- 単糖合計：0.50molとなる。

また、水はスクロース 1 mol あたり 1 mol 消費されるため、消費される水は 0.25mol である。

例題 3

図 3 を参考に、スクロースの加水分解と Fehling 反応について答えよ。

(1) 同じスクロース水溶液から分けた未処理試料と、酸で加水分解後に中和した試料へ Fehling 試薬を加えて加温したときの観察差と、生成する固体を答えよ。

(2) 酸加水分解後に中和が必要な理由と、加水分解後に還元性が現れる理由を説明せよ。

解答

(1)

未処理のスクロース試料では、加温しても赤色沈殿は生じない。

一方、酸で加水分解した後に中和した試料では、Fehling 試薬を加えてアルカリ性条件で加温すると、赤褐色の酸化銅(I) Cu_2O の固体沈殿が生じる。

(2)

Fehling 反応はアルカリ性条件で行うため、酸加水分解後の試料に酸が残っていると適切な条件にならない。そのため、中和してから試験を行う。

スクロースは加水分解によってグルコースとフルクトースになる。生成した単糖はこの条件で還元性を示すため、加水分解後の試料では Fehling 反応が陽性になる。

酸を Fehling 試験中の試験管へ加えるのではなく、加水分解した試料を別に調整して確認する。

フルクトースも、このアルカリ性条件では還元性を示す。

演習問題

演習 1

二糖類について答えよ。

(1) 二糖類の定義を答えよ。

(2) スクロース、マルトース、ラクトースについて、それぞれを構成する単糖の組合せを答えよ。

演習 2

二糖類 A〜C について考える。A は加水分解によってグルコースのみを生じ、B はグルコースとフルクトースを生じ、C はガラクトースとグルコースを生じる。A〜C は今回扱った 3 種類の二糖類のいずれかである。

(1) A〜C がそれぞれどの二糖類か答えよ。

(2) A〜C の未加水分解状態での還元性の有無を答え、その理由を結合から説明せよ。

演習 3

図 1 を参考に、二糖類の結合について答えよ。

(1) スクロースでは、グルコースとフルクトースのどの炭素番号同士が結合しているか答えよ。

(2) マルトースとラクトースについて、自由端として残る部分と還元性の関係を説明せよ。

演習 4

マルトース 0.20 mol を完全に加水分解した。

(1) 生じるグルコースの物質量と、消費される水の物質量を求め、反応式の係数比をもとに説明せよ。

演習 5

図 3 を参考に、スクロースの加水分解前後の実験について答えよ。

(1) 未処理のスクロース試料と、酸加水分解後に中和したスクロース試料へ Fehling 試薬を加えて加温したときの観察差、生成する固体の名称と化学式を答えよ。

(2) 酸加水分解後に中和する理由を説明せよ。また、Fehling 反応が陽性になったことだけから、生成した単糖をグルコース 1 種類だけと断定できるか。理由を含めて答えよ。

演習問題の解答・解説

解答 1

(1)

二糖類とは、**加水分解によって単糖 2 分子になる糖**である。

二糖類は、単糖 2 分子がグリコシド結合でつながった糖であり、加水分解によって単糖 2 分子になる。生じる単糖の組合せは、二糖類の種類を区別する手掛かりになる。

(2)

スクロースは、グルコースとフルクトースからなる。

マルトースは、グルコース 2 分子からなる。

ラクトースは、ガラクトースとグルコースからなる。

二糖類は分子式が同じでも、構成単糖や結合位置が異なるため別の物質として区別される。

解答 2

(1)

A はマルトースである。加水分解するとグルコース 2 分子を生じる。

B はスクロースである。加水分解するとグルコースとフルクトースを生じる。

C はラクトースである。加水分解するとガラクトースとグルコースを生じる。

(2)

A のマルトースと C のラクトースは還元性を示す。

マルトースとラクトースでは、糖間結合に使われていないグルコースの C1 が自由端として残る。その部分が開環してカルボニル基をもつ形になれるため、還元性を示す。

B のスクロースは還元性を示さない。

スクロースではグルコースの C1 とフルクトースの C2 が結合に使われており、両方のアノマー中心が結合している。そのため、加水分解前には開環できる部分が残らない。

解答 3

(1)

スクロースでは、グルコースの C1 とフルクトースの C2 が酸素を介して結合している。

この結合によって、グルコース側とフルクトース側の開環に関わる部分がともに使われる。

(2)

マルトースとラクトースでは、還元末端側のグルコース C1 が糖間結合には使われず自由端として残る。

その自由な C1 部分が開環できるため、マルトースとラクトースは還元性を示す。

なお、糖間結合における α/β 表記と、自由端として残ったグルコース C1 が開環に伴って変化することは別の内容である。自由端の α/β 変化を糖間結合の種類と混同してはいけない。

解答 4

(1)

マルトースの加水分解は、

1molのマルトース + 1molの水 → 2molのグルコース

という係数比で進む。

マルトースは 0.20 mol なので、

グルコースは、$0.20\text{mol} \times 2 = 0.40\text{mol}$生じる。

また、水はマルトース 1 mol あたり 1 mol 消費されるため、

$0.20\text{mol} \times 1 = 0.20\text{mol}$消費される。

したがって、生じるグルコースは 0.40mol、消費される水は 0.20mol である。

ここでいう水の量は、反応に使われる水の物質量である。溶媒として存在する水の全量とは区別する。完全加水分解では、二糖類がすべて単糖へ分かれる条件を考える。

解答 5

(1)

未処理のスクロース試料では、Fehling 試薬を加えて加温しても青色のままで、赤色沈殿は生じない。

これは、スクロースが加水分解前には還元性を示さないためである。

一方、酸で加水分解した後に中和した別試料では、Fehling 試薬を加えてアルカリ性条件で加温すると、赤色〜赤褐色の酸化銅(I) Cu_2O の固体沈殿が生じる。

(2)

酸加水分解後に中和するのは、残った酸によって Fehling 反応に必要なアルカリ性条件が損なわれないようにするためである。

また、Fehling 反応が陽性になったことだけから、生成した単糖がグルコース 1 種類であるとは断定できない。

スクロースの加水分解ではグルコースとフルクトースが生じ、フルクトースもこの条件では還元性を示すためである。

酸を Fehling 試験中の液へ加える操作ではなく、加水分解した試料を別に調整してから確認する。

©ミライコーチング