高校化学 L01 第 167 講 多糖類

この講でできるようになること

- 多糖類が多数の単糖単位からできた物質であり、加水分解によって単糖を生じることを説明できる。
- デンプン・グリコーゲン・セルロースについて、グルコース単位の結合の違いと鎖の形の違いを説明できる。
- 多糖類の性質の違いが、構成単位だけでなく結合の種類や枝分かれによって生じることを説明できる。

多糖類とは

糖類は、分子を構成する単位の数によって分類できる。1 個の糖の単位からなるものを単糖類、2 個の単糖が結合したものを二糖類、多数の単糖が結合したものを多糖類という。

多糖類は、多数の単糖単位からなり、加水分解によって単糖を生じる糖である。すべての多糖類が同じ単糖だけからできているわけではないが、この講では代表例としてグルコースのみが多数結合した多糖類を扱う。

今回扱う代表的な多糖類は、デンプン、グリコーゲン、セルロースである。これらはいずれもグルコースが多数つながった物質であるが、グルコース同士の結合の仕方や枝分かれの有無が異なるため、性質も異なる。

グルコース単位がつながる仕組み

グルコースなどの単糖が多数結合するとき、単糖同士は酸素原子を介した結合でつながる。このような結合をグリコシド結合という。

多糖類では、グルコースのどの炭素どうしが酸素を介して結合しているかを見ることが重要である。

結合位置を表す数字は、結合に関わる炭素番号を示している。例えば $\alpha(1 \to 4)$ では、一方のグルコースの 1 番炭素（C1）と、別のグルコースの 4 番炭素（C4）が酸素を介して結合していることを表す。

また、αやβ はグルコースの結合部分の向きの違いを表す。D-グルコースでは、この違いによって同じグルコース単位からなる多糖でも、できる鎖の形や性質が変化する。

代表的な結合の違い

代表的な多糖類では、次のような結合が見られる。

- デンプン：主鎖が $\alpha(1 \to 4)$ 結合でつながる。
- グリコーゲン：主鎖が $\alpha(1 \to 4)$結合で、枝分かれ部分が$\alpha(1 \to 6)$ 結合でつながる。
- セルロース：グルコース同士が $\beta(1 \to 4)$ 結合でつながる。

同じグルコースを材料としていても、α結合かβ 結合か、また枝分かれがあるかによって、鎖の形や物質の性質が変化する。

©ミライコーチング

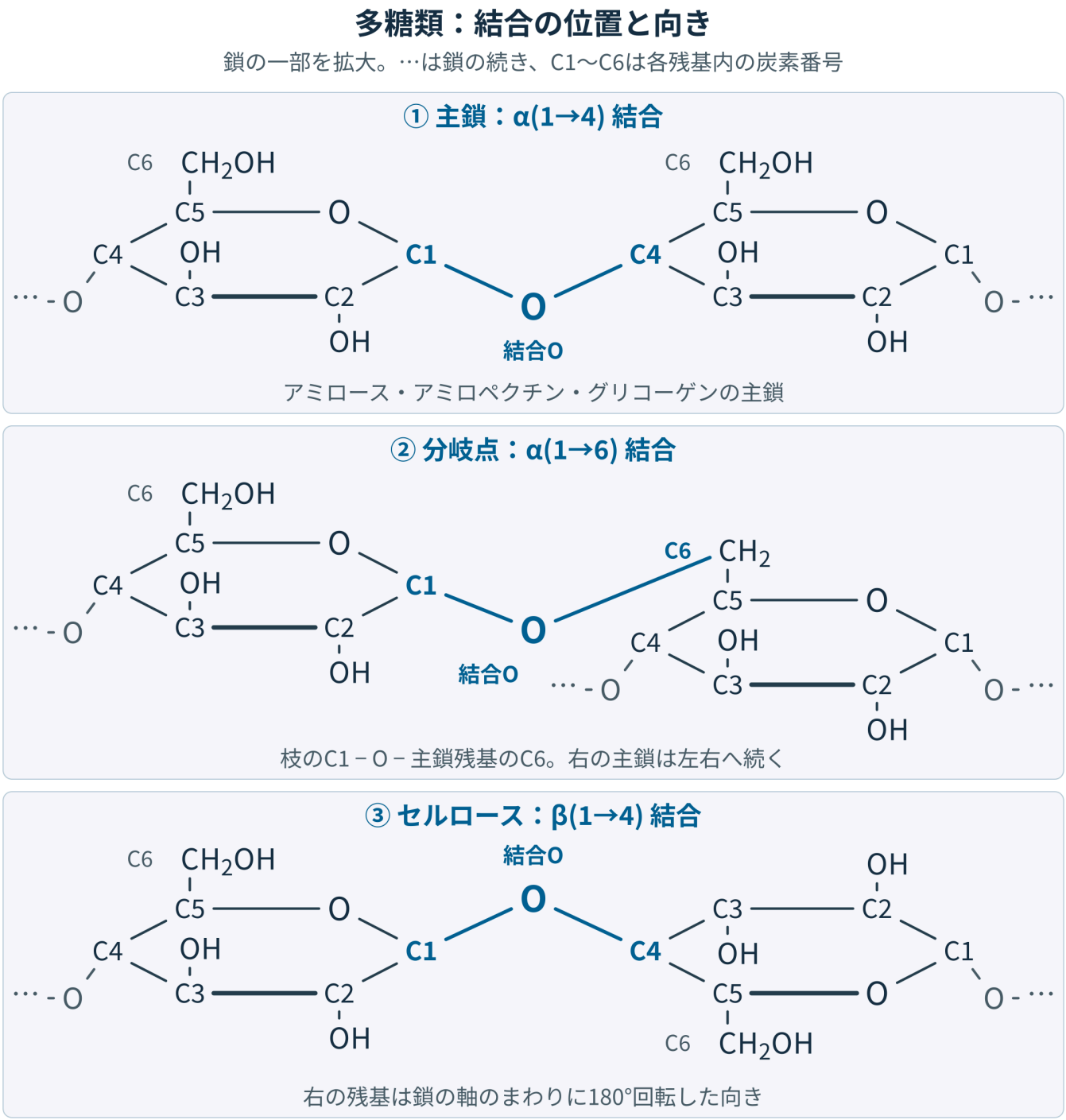

図 1　グルコース間の代表的なグリコシド結合の比較

図では、グルコース同士がどの炭素を介してつながるかを見る。酸素を介した結合そのものが多糖の鎖を作る共有結合であり、後に学ぶ水素結合とは異なる。

繰り返し単位と化学式

多数のグルコースがグリコシド結合でつながるとき、結合の形成では水 1 分子分が失われる形式的な脱水縮合として考えることができる。

これは、単糖を混ぜるだけで多糖類ができるという意味ではない。実際には適切な反応過程によって結合が形成される。

グルコース 1 分子の分子式は $C_6H_{12}O_6$ である。多数のグルコースがつながると、水が失われるため、繰り返し単位は $C_6H_{10}O_5$ と表される。

したがって、代表的なグルコース由来の多糖類は、末端部分の影響を無視した繰り返し単位の表現として通常 $(C_6H_{10}O_5)_n$ と表される。

この式は、多数の同じ単位が繰り返される構造を表すためのものであり、有限な 1 個の分子全体の厳密な分子式とは区別する必要がある。

多糖類の鎖の形と性質

多糖類は、同じグルコースを構成単位としていても、グルコース同士のつながり方によって鎖全体の形が変化する。その形の違いが、物質としての性質の違いにつながる。

デンプンは、植物がエネルギーを蓄えるために用いる代表的な多糖類である。デンプンには、アミロースとアミロペクチンが含まれる。

アミロースは、グルコースが $\alpha(1 \to 4)$ 結合でつながった枝分かれのない鎖である。鎖がらせん状の形になる特徴がある。

アミロペクチンは、$\alpha(1 \to 4)$ 結合による主鎖に加えて、$\alpha(1 \to 6)$ 結合による枝分かれをもつ構造である。

グリコーゲンも、アミロペクチンと同じく $\alpha(1 \to 4)$結合の主鎖と$\alpha(1 \to 6)$ 結合の枝をもつ多糖類である。ただし、一般にグリコーゲンはアミロペクチンより枝分かれが多い。

グリコーゲンは、動物や菌類で貯蔵に用いられる代表的な多糖類である。

セルロースは、グルコースが $\beta(1 \to 4)$ 結合でつながった枝分かれのない鎖からなる多糖類である。伸びた形の鎖が多数並び、鎖どうしの間に働く水素結合などによって束をつくるため、植物細胞壁の強さに関係している。

ここで注意する必要があるのは、枝分かれをつくるグリコシド結合と、鎖どうしをまとめる水素結合は異なる結合であるという点である。グリコシド結合はグルコース単位をつなぐ共有結合である。水素結合は、OH 基の H と他の O 原子との間などに働く相互作用であり、鎖の中にも鎖どうしの間にも生じる。

また、セルロースは OH 基を多数もつが、それだけで水に溶けやすいとは決まらない。分子内や分子間でどのようにまとまっているかによって、溶けやすさなどの性質は変化する。

©ミライコーチング

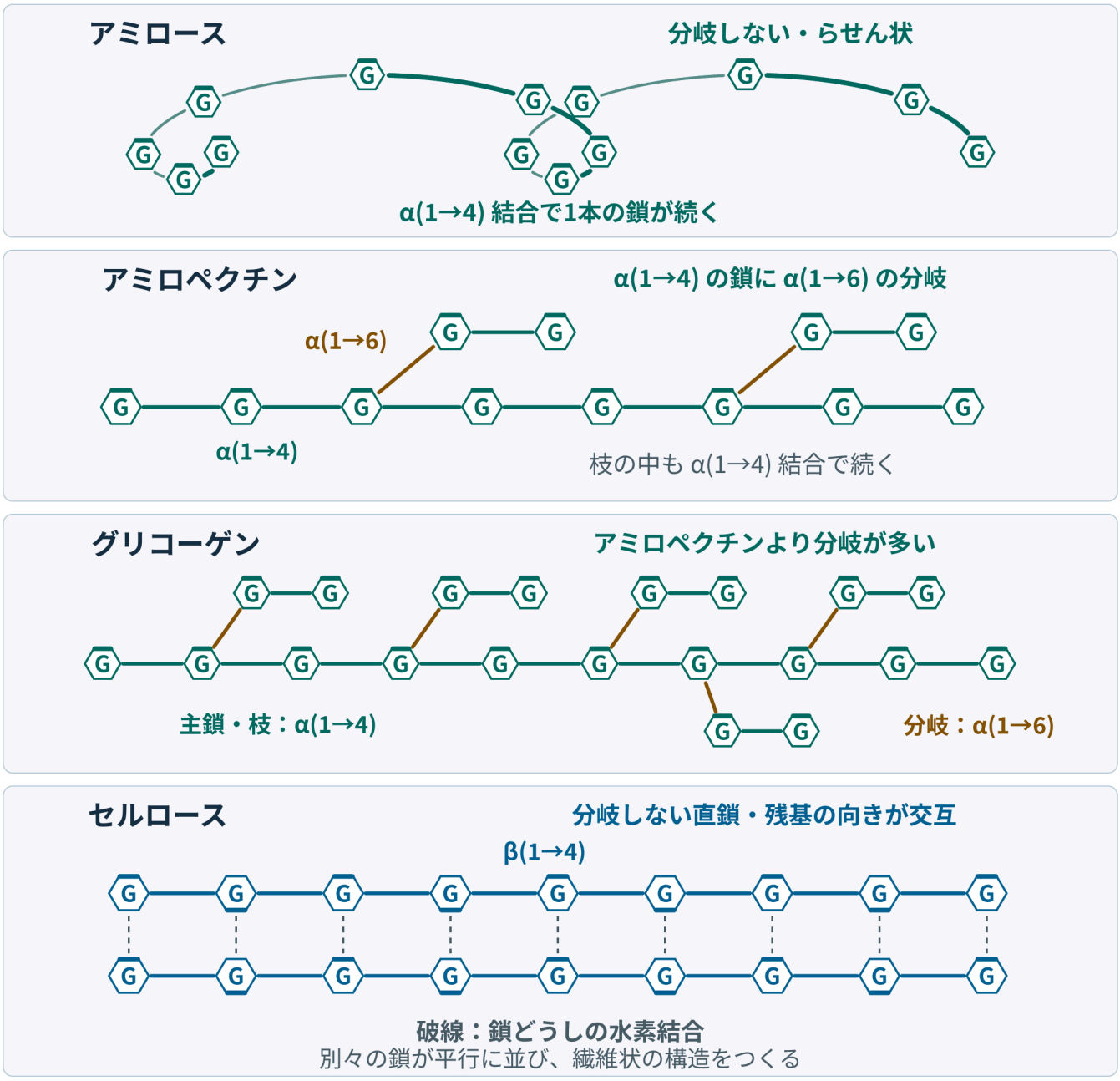

図 2　多糖類の鎖の形の違い

図では、局所的な結合の種類ではなく、多糖類全体の鎖の形や枝分かれの違いを見る。

多糖類	主な結合	鎖の形	代表的な役割・性質
アミロース	$\alpha(1 \to 4)$	枝分かれのないらせん状の鎖	デンプンの成分
アミロペクチン	$\alpha(1 \to 4)$、$\alpha(1 \to 6)$	枝分かれした鎖	デンプンの成分
グリコーゲン	$\alpha(1 \to 4)$、$\alpha(1 \to 6)$	アミロペクチンより枝分かれが多い鎖	動物や菌類の貯蔵物質
セルロース	$\beta(1 \to 4)$	伸びた鎖が平行に並ぶ	植物細胞壁の構成成分

©ミライコーチング

多糖類の性質の違い

デンプンは冷水には溶けにくいが、水とともに加熱すると水を吸収して膨潤し、糊状になる。

一方、セルロースは水に溶けにくく、繊維状の性質を示す。紙や綿などにもセルロースが含まれている。

単糖類では甘味を示したり水に溶けやすいものが多いが、その性質をそのまま多糖類に当てはめることはできない。多数の糖単位がどのようにつながっているかによって、物質としての性質は変化する。

ヨウ素溶液による多糖類の識別



図 3　デンプンとセルロースのヨウ素反応を比べる実験のイメージ

多糖類の構造の違いは、反応による観察でも確認できる。

ヨウ素溶液をデンプン糊に加えると、青紫色から青黒色を示す。この呈色は、特にアミロースのらせん状部分にヨウ素が入り込んでできる複合体と関係している。

一方、セルロース繊維ではこのような呈色は見られず、ヨウ素溶液の黄褐色が残る。

©ミライコーチング

ヨウ素はグルコース同士をつなぐ共有結合の一部になるわけではない。また、すべての多糖類が同じ色を示すわけではない。

ヨウ素反応の観察は、教員の管理下で行い、保護眼鏡を使用し、試薬を口に入れず、使用後は適切に廃液回収する。

多糖類の完全加水分解

多糖類は、糖単位どうしをつなぐグリコシド結合が切れることで、単糖を生じる。

デンプン、グリコーゲン、セルロースはいずれも、酸の濃度や加熱条件をそれぞれに適したものにして完全加水分解すると、グルコースを生じる。

繰り返し単位を用いた通常の表現では、反応は次のように表される。

$$(C_6H_{10}O_5)_n + nH_2O \rightarrow nC_6H_{12}O_6$$

この式では、末端部分の影響を無視した繰り返し単位で考えている。

繰り返し単位 1 mol の質量は $C_6H_{10}O_5$ として 162 g であり、完全加水分解後には水の成分が加わるため、グルコース 1 mol の 180 g になる。

この質量の増加は、水を構成する元素が反応によって加わるためである。反応の前後で元素の種類と数は保存されている。

例題 1

問題

(1) アミロース、アミロペクチン、グリコーゲン、セルロースのうち、$\alpha(1 \rightarrow 6)$ の枝をもつものを選べ。また、$\alpha(1 \rightarrow 4)$ の主鎖との違いを説明せよ。

(2) セルロース鎖の間にある点線で示された結合と、グリコシド結合による枝の違いを説明せよ。

解答・解説

(1) $\alpha(1 \rightarrow 6)$ の枝をもつものは、アミロペクチンとグリコーゲンである。

アミロペクチンとグリコーゲンでは、グルコース同士が $\alpha(1 \rightarrow 4)$結合で主鎖をつくり、枝分かれ部分が$\alpha(1 \rightarrow 6)$ 結合でつながっている。

$\alpha(1 \rightarrow 4)$ は、一方のグルコースの C1 と別のグルコースの C4 が酸素を介して結合していることを表す。一方、$\alpha(1 \rightarrow 6)$ は C1 と C6 が結合して枝をつくることを表す。

(2) グリコシド結合による枝は、グルコース単位どうしをつなぐ共有結合である。一方、セルロース鎖の間の点線で示された結合は、水素結合による鎖どうしのまとまりである。

図 2 では、枝分かれのように見える部分はグリコシド結合によって同じ鎖内につながった部分であり、セルロースで見られる点線は別々の鎖の間に働く水素結合を表している。

例題 2

問題

乾燥デンプン 16.2 g を完全加水分解した。末端部分を無視した繰り返し単位の近似として考え、原子量を C=12、H=1、O=16 とする。回収損失はないものとする。

(1) 生じるグルコース（Glc）の理論質量を求めよ。

(2) 加水分解によって増加した質量と、その由来を説明せよ。

解答・解説

(1) デンプンの繰り返し単位は $C_6H_{10}O_5$ であり、その式量は $6\times12+10\times1+5\times16=162$ である。

完全加水分解では、繰り返し単位 162 g が水の成分を受け取り、グルコース 180 g になる。

したがって、16.2 g のデンプンから生じるグルコースの質量は、比例より $16.2\times\frac{180}{162}=18.0$ g となる。

(2) 増加した質量は、反応によって加わった水の成分によるものであり、$18.0-16.2=1.8$ g である。

この増加分は、実験で加えた水全体の量を表すものではない。糖間のグリコシド結合が加水分解されるとき、反応に利用された水の成分がグルコース分子へ取り込まれた結果である。

例題 3

問題

- (1) 室温でヨウ素溶液を加えたデンプン糊とセルロース繊維では、それぞれどのような色の変化が観察されるか。
- (2) デンプンとセルロースはいずれもグルコース由来である。それにもかかわらず観察結果が異なる理由を説明せよ。

解答・解説

(1) デンプン糊では青紫色から青黒色を示す。

セルロース繊維ではデンプンのような呈色は示さず、ヨウ素溶液の黄褐色が残る。

(2) デンプンに含まれるアミロースのらせん状部分では、ヨウ素との複合体が形成されるため青紫色から青黒色の呈色が起こる。

一方、セルロースは $\beta(1\to4)$ 結合による伸びた鎖をもち、アミロースのようならせん状部分を形成しないため、同じような呈色を示さない。

この違いは、構成単糖が異なるためではなく、グルコース同士の結合の型や鎖の形が異なるためである。

演習問題

演習 1

(1) 今回扱ったデンプン、グリコーゲン、セルロースについて、構成単糖と繰り返し単位の式を答えよ。

(2) これらの多糖類は同じ繰り返し単位の式をもつが、性質が異なる理由を結合の型と枝分かれから説明せよ。

演習 2

(1) 図 2 のアミロース、アミロペクチン、グリコーゲン、セルロースについて、「枝がなくらせん状の鎖」「枝がなく伸びた鎖」「α 型の枝をもつ構造」に分類せよ。

(2) グリコーゲンとアミロペクチンの枝分かれの違い、およびセルロースが丈夫な繊維をつくる要因を説明せよ。

演習 3

(1) $\alpha(1\to4)$、$\alpha(1\to6)$、$\beta(1\to4)$ の数字が何を表しているか、炭素番号と酸素原子を用いて説明せよ。

(2) セルロースの鎖間水素結合は、$\alpha(1\to6)$ の枝と同じものか。共有結合との違いを説明せよ。

演習 4

- (1) 乾燥デンプン 8.10 g を完全加水分解し、グルコースを損失なく得た。末端部分を無視した繰り返し単位の近似として考え、原子量を C=12、H=1、O=16 として、生じるグルコースの理論質量を求めよ。
- (2) 生じるグルコースの物質量と、反応によって増加する質量を求め、その増加の理由を説明せよ。

演習 5

(1) デンプン糊とセルロース繊維に室温でヨウ素溶液を加えたとき、それぞれどのような観察結果になるか答えよ。

(2) セルロースは OH 基を多くもつにもかかわらず、水に溶けにくい。その理由を鎖どうしのまとまりに注目して説明せよ。

©ミライコーチング

演習問題の解答・解説

解答 1

(1) デンプン、グリコーゲン、セルロースはいずれもグルコースを構成単糖とする多糖類である。

繰り返し単位は $C_6H_{10}O_5$ で表される。

(2) 同じグルコース由来で同じ繰り返し単位をもっていても、グルコース同士の結合の種類や枝分かれの有無が異なるため、鎖の形や性質は変化する。

α 型・β 型の糖間結合や、$\alpha(1\to6)$ による枝分かれの違いが、多糖類ごとの特徴を生じさせる。

解答 2

(1) アミロースは、枝分かれのないらせん状の鎖である。

セルロースは、枝分かれのない伸びた鎖である。

アミロペクチンとグリコーゲンは、$\alpha(1\to6)$ 結合による枝をもつ構造である。

(2) グリコーゲンとアミロペクチンはいずれも、$\alpha(1\to4)$結合の主鎖と$\alpha(1\to6)$ 結合の枝をもつ。

ただし、一般にグリコーゲンの方がアミロペクチンより枝分かれが多い。

セルロースは、$\beta(1\to4)$ 結合による伸びた鎖が多数並び、鎖間の水素結合などによってまとまりをつくるため、丈夫な繊維となる。

解答 3

(1) $\alpha(1\to4)$、$\alpha(1\to6)$、$\beta(1\to4)$ の数字は、グルコースのどの炭素番号どうしが酸素原子を介して結合しているかを表す。

例えば、$\alpha(1\to4)$ は一方のグルコースの C1 から酸素を介して、別のグルコースの C4 につながっていることを示す。

$\alpha(1\to6)$ では C1 と C6 が結合して枝分かれをつくる。

また、αとβ は C1 側の結合の向きの違いを表す。

(2) セルロースの鎖間水素結合は、$\alpha(1\to6)$ の枝とは異なる。

$\alpha(1\to6)$ の枝は、グルコース単位どうしをつなぐ共有結合によってできている。一方、水素結合は別々の鎖の間に働く相互作用であり、枝をつくる共有結合ではない。

©ミライコーチング

解答 4

(1) デンプンの繰り返し単位のモル質量は $C_6H_{10}O_5$ より162 g/mol である。

乾燥デンプン 8.10 g は、 $8.10 \div 162 = 0.0500$molの繰り返し単位に相当する。

完全加水分解では、繰り返し単位 1 mol がグルコース 1 mol になるため、グルコースの物質量も 0.0500mol である。

グルコースのモル質量は 180 g/mol なので、$0.0500 \times 180 = 9.00$g

したがって、生じるグルコースの理論質量は 9.00g である。

(2) 生じるグルコースの物質量は 0.0500mol である。

増加した質量は、 $9.00 - 8.10 = 0.90$gである。

この増加分は、グリコシド結合の加水分解でグルコース分子へ取り込まれた水の成分による。

解答 5

(1) デンプン糊に室温でヨウ素溶液を加えると、青紫色から青黒色を示す。

一方、セルロース繊維ではこのような青色の呈色は起こらず、ヨウ素試薬の黄褐色が残る。

(2) セルロースは OH 基を多くもつため、水と関わる部分はあるが、OH 基の数だけで水への溶けやすさは決まらない。

セルロースでは、伸びた鎖どうしが水素結合などによって強くまとまり、繊維状の構造をつくるため、水中で鎖どうしが容易には離れず、溶けにくい。