高校化学 L01 第 165 講 単糖類

この講でできるようになること

- 単糖類の定義を説明し、代表的な単糖であるグルコースとフルクトースを分類できる。
- グルコースとフルクトースの構造を比較し、同じ分子式でも構造の違いによって分類が変わる理由を説明できる。
- 開鎖形と環状形の関係を踏まえ、グルコースとフルクトースの還元性を反応条件とともに説明できる。

単糖類とは

グルコースとフルクトースは、炭素・水素・酸素からなる有機化合物である。

単糖類とは、**加水分解によってさらに小さい糖に分けることができない糖**である。単糖類をつなぎ合わせたものが二糖類や多糖類であり、単糖類は糖の基本単位となる。

代表的な単糖類には、グルコース（ブドウ糖）とフルクトース（果糖）がある。どちらも生物のエネルギー源として重要な糖である。

単糖類を分類する 2 つの軸

単糖類は、主に次の 2 つの視点から分類する。

- **炭素数による分類**
- **開鎖形で存在するときの官能基による分類**

炭素数による分類では、炭素原子の数に注目する。グルコースとフルクトースはいずれも炭素原子を 6 個もつため、**六炭糖**に分類される。

一方、官能基による分類では、開鎖形の構造に含まれるカルボニル基の位置に注目する。末端にアルデヒド基 $-\mathrm{CHO}$をもつものをアルドース、炭素鎖の途中にケトン基$\mathrm{C=O}$ をもつものをケトースという。

©ミライコーチング

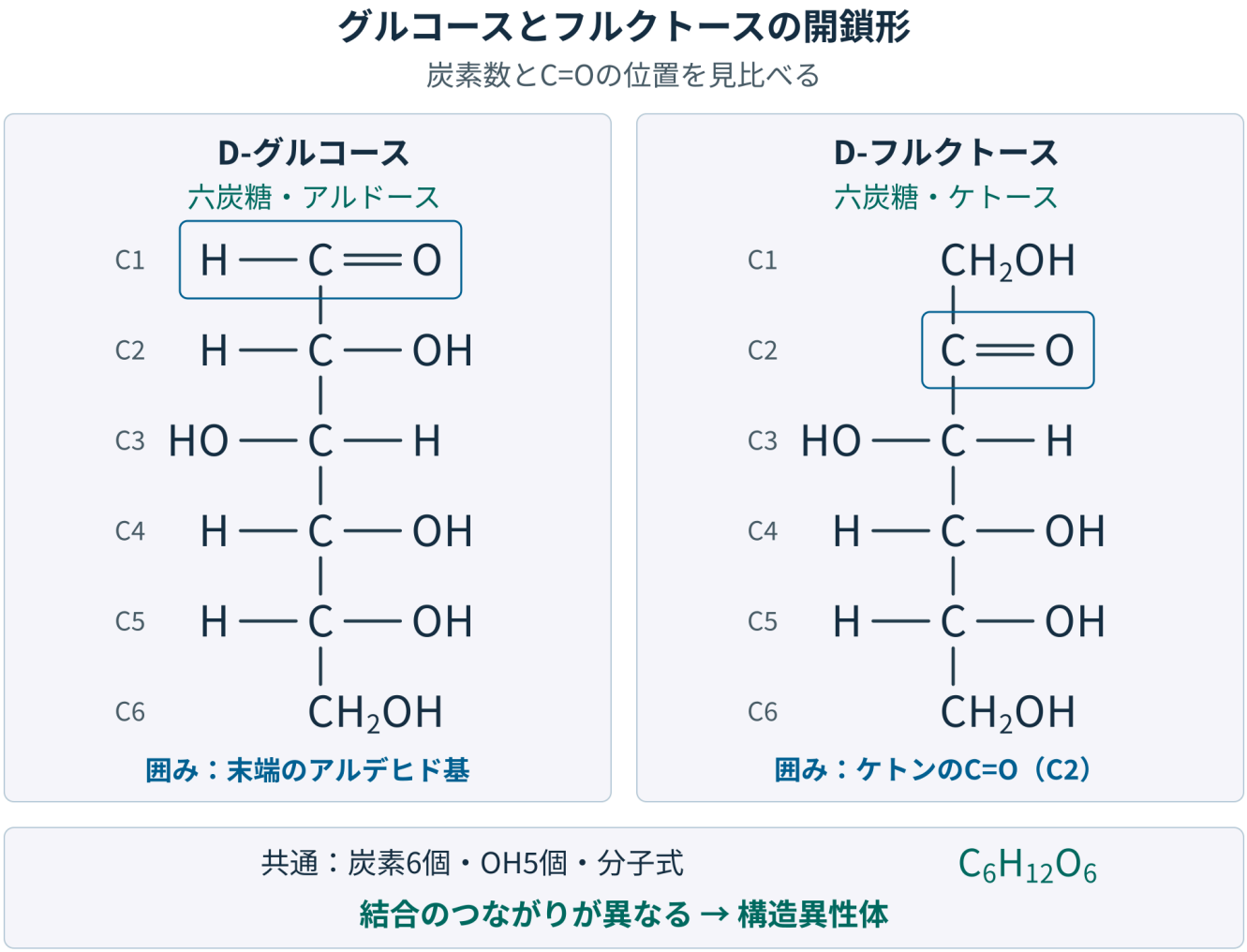

図 1　グルコースとフルクトースの開鎖形の構造比較

グルコースとフルクトースは、どちらも分子式 $\mathrm{C_6H_{12}O_6}$ をもつ六炭糖である。

グルコースの開鎖形は末端にアルデヒド基をもつため、**アルドース**に分類される。

一方、フルクトースの開鎖形は 2 番目の炭素にカルボニル基 $\mathrm{C=O}$ をもつため、**ケトース**に分類される。

グルコースとフルクトースの構造の違い

グルコースとフルクトースは、分子式が同じである。

$$\mathrm{C_6H_{12}O_6}$$

しかし、原子のつながり方が異なるため、性質に違いが生じる。このように、同じ分子式をもちながら結合関係が異なるものを**構造異性体**という。

グルコースの開鎖形は、模式的に次のように表せる。

$\mathrm{CHO-[CH(OH)]_4-CH_2OH}$

末端にアルデヒド基をもち、2〜6 番目の炭素にはヒドロキシ基 $\mathrm{-OH}$ が 1 個ずつ結合している。

フルクトースの開鎖形は、模式的に次のように表せる。

$CH_2OH-C(=O)-[CH(OH)]_3-CH_2OH$ 2 番目の炭素にカルボニル基をもち、1 番目と 3〜6 番目の炭素にはヒドロキシ基が 1 個ずつ結合している。

どちらも開鎖形ではヒドロキシ基を 5 個もつが、カルボニル基の位置が異なる。この違いによって、グルコースはアルドース、フルクトースはケトースとして分類される。

構造式から読み取るポイント

単糖類の構造を見るときは、糖の名前を先に覚えるのではなく、構造から次の順番で判断する。

1. 炭素原子の数を数える。
2. カルボニル基 C＝O の位置を確認する。
3. 末端にアルデヒド基があるか、炭素鎖の途中にケトン基があるかを判断する。

例えば、炭素数が 6 個で、開鎖形の末端に –CHOがあればアルドースである。一方、炭素数が 6 個で、2 番目の炭素にC＝O があればケトースである。

水溶液中での単糖類の形

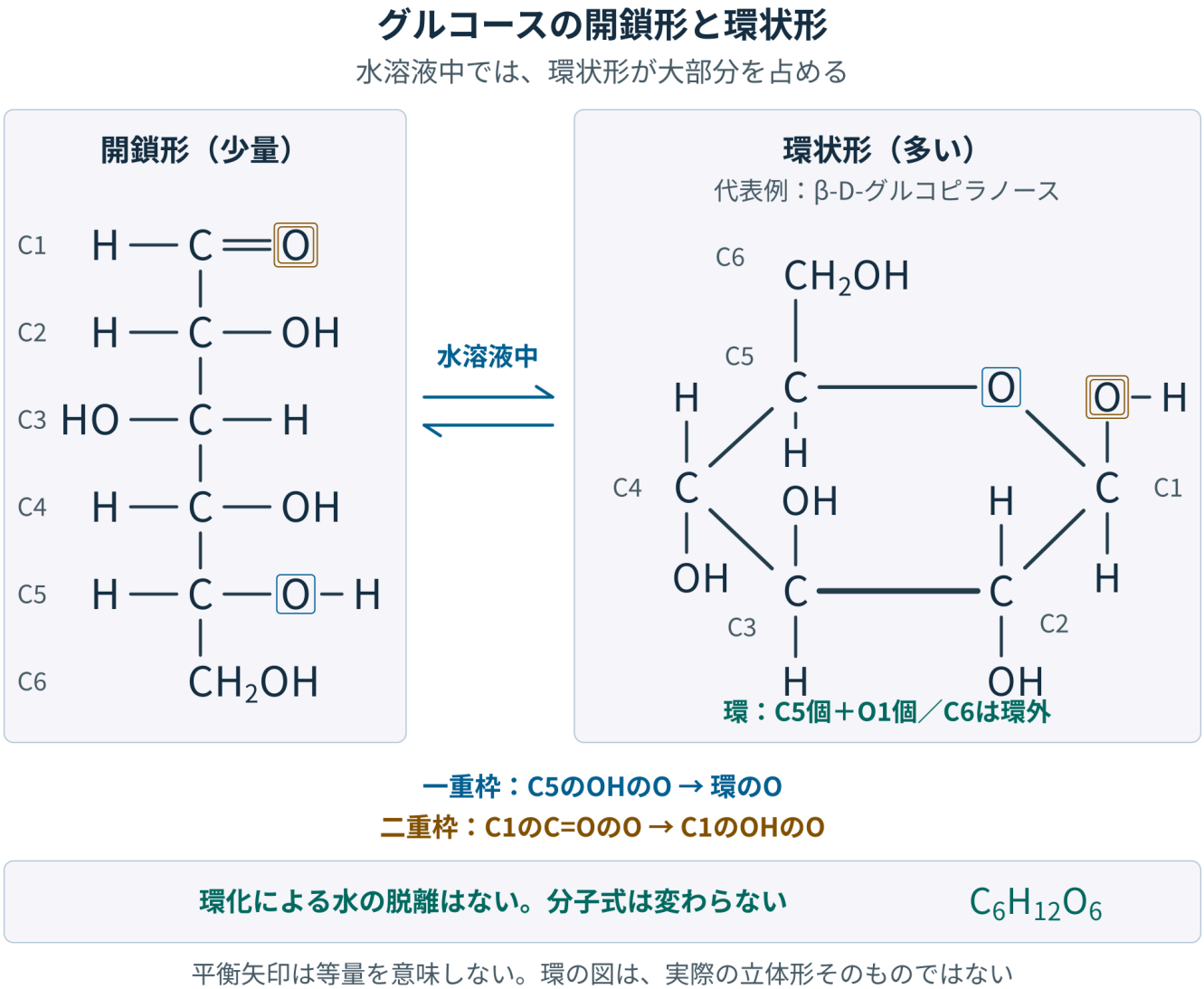

図 2　グルコースの開鎖形と環状形の関係

単糖類は、固体や水溶液中で常に同じ形をとっているわけではない。グルコースは水溶液中で環状構造が大部分を占め、少量の開鎖形との間を行き来している。

グルコースの開鎖形では、1 番目の炭素にあるカルボニル基 C＝Oと、5 番目の炭素に結合したヒドロキシ基–OH が反応して環状構造ができる。

図 2 では、開鎖形の C1 と C5 の位置関係に注目する。C1 のカルボニル基と C5 のヒドロキシ基がつながることで、環内には炭素 5 個と酸素 1 個からなる環ができる。また、6 番目の炭素にある CH_2OH は環の外側に残る。

この環化は、水分子が取れる脱水反応ではない。そのため、環状になっても分子式は変化せず、グルコースは引き続き $C_6H_{12}O_6$ である。

グルコースが環状構造をとっていても、アルドースであることは変わらない。アルドース・ケトースの分類は、開鎖形でどの位置にどの官能基をもつかによって決まる。環状構造の見た目だけから分類するものではない。

フルクトースも水溶液中では環状形をとる。

単糖類の還元性

グルコースとフルクトースは還元性を示す。還元性とは、相手の物質を還元し、自身は酸化される性質である。

グルコースは水溶液中で環状形が大部分であるが、少量存在する開鎖形が反応する。開鎖形が反応すると、環状形との平衡によって新たな開鎖形が補われるため、全体として還元性を示す。

したがって、「環状形が多いから還元性を示さない」と考えるのは誤りである。

銀鏡反応

グルコースなどの還元性をもつ糖に、アルカリ性のアンモニア性銀(I)試薬を加えて穏やかに加温すると、銀(I)イオンが還元されて銀 Ag が生じる。

観察される変化は、試験管の内壁に銀が付着することである。

銀の酸化数は +1から0 へ下がるため、銀は還元されたことが分かる。一方、糖は酸化されている。

フェーリング反応

フェーリング反応では、グルコースやフルクトースの水溶液に青色のアルカリ性試薬を加えて加熱すると、酸化銅(I) Cu_2O の赤色沈殿が生じる。

©ミライコーチング

還元反応の実験イメージ

銀鏡反応
アンモニア性の銀(I)を含むアルカリ性試薬
無色の試薬＋試料 → 穏やかな湯浴

フェーリング反応
銅(II)錯体を含むアルカリ性の青色試薬
青色の試薬＋試料 → 加熱（湯浴）



内壁に金属Agが薄く析出　　**赤色〜赤褐色のCu_2O固体沈殿**

グルコース・フルクトースは、どちらの試験でも陽性

教員管理下での観察を想定。量・反応時間・温度を示す図ではありません

図 3　還元反応の実験イメージ

図 3 のように、銀鏡反応では銀の付着、フェーリング反応では赤色沈殿という観察結果が得られる。

フェーリング試薬中の銅の酸化数は +2であり、生成したCu_2O中の銅の酸化数は+1 である。この変化から、銅が還元されたことが分かる。

注意：これらの反応は教員管理下で行い、防護眼鏡など学校の安全管理を守る。銀鏡試薬は作り置きせず、銀や銅を含む廃液は適切に回収する。密閉した状態での加熱や直接炎による加熱は行わない。

グルコースとフルクトースの還元性

フルクトースは開鎖形ではケトースに分類される。しかし、銀鏡反応やフェーリング反応のようなアルカリ性条件では、アルドースへの異性化を含む構造変化が起こり、還元性を示す。

このため、「フルクトースはケトースだから還元性を示さない」と考えるのは誤りである。

©ミライコーチング

また、「糖の中にヒドロキシ基が多いから必ず還元性を示す」という判断も正しくない。還元性は、官能基や反応条件によって決まる。

グルコースとフルクトースはいずれも銀鏡反応やフェーリング反応で陽性を示す。そのため、これら2つの反応だけではグルコースとフルクトースを区別することはできない。

例題 1

図1の名称付きグルコースとフルクトースの開鎖形を参照して答えよ。

(1) グルコースとフルクトースの炭素数を答え、炭素数による分類を示せ。

(2) グルコースとフルクトースを、カルボニル基の位置からアルドース・ケトースに分類せよ。また、同じ分子式をもつのに異なる物質である理由を説明せよ。

解答・解説

(1)

グルコース、フルクトースはいずれも炭素原子を6個もつ。

したがって、どちらも**六炭糖**に分類される。

(2)

グルコースは開鎖形で末端にアルデヒド基 $-\mathrm{CHO}$ をもつため、**アルドース**である。

フルクトースは開鎖形で炭素鎖の途中にカルボニル基 $\mathrm{C=O}$ をもつため、**ケトース**である。

両者はどちらも分子式 $\mathrm{C_6H_{12}O_6}$ をもつが、原子の結合関係が異なるため、構造異性体である。

省略された構造式だけから糖名を決定するのではなく、炭素数や官能基の位置を確認して判断する。

例題 2

図 2 のグルコース開鎖形と環状形の関係を参照して答えよ。

(1) グルコースの環状形について、環内に含まれる炭素原子と酸素原子の数、環外にある CH_2OH の炭素番号を答えよ。また、環化前後で分子式が変化するか答えよ。

(2) グルコースは水溶液中で環状形が大部分を占める。それでも還元性を示す理由を説明せよ。

解答・解説

(1)

グルコースの代表的な環状形では、環内には炭素原子 5 個と酸素原子 1 個が含まれる。

環外にある CH_2OH の炭素は 6 番目の炭素である。

また、環化は水の脱離によって起こる反応ではないため、環化前後で分子式は変化しない。

したがって、どちらも $C_6H_{12}O_6$ である。

(2)

グルコースの水溶液では環状形が大部分であるが、少量の開鎖形も存在している。

開鎖形のカルボニル基が反応することで還元性を示し、開鎖形が減少すると環状形との平衡によって補われる。

そのため、環状形が多くてもグルコース全体として還元性を示す。

例題 3

図 3 のグルコースとフルクトースの検出反応を参照して答えよ。

(1) 銀鏡反応とフェーリング反応について、それぞれの条件と観察される物質を答えよ。

(2) ケトースであるフルクトースが、銀鏡反応とフェーリング反応で陽性になる理由を説明せよ。また、この 2 つの反応だけでグルコースとフルクトースを区別できるか答えよ。

解答・解説

(1)

銀鏡反応では、アルカリ性のアンモニア性銀(I)試薬を加えて穏やかに加温すると、試験管内壁に銀 Ag が付着する。

フェーリング反応では、グルコースやフルクトースの水溶液に青色のアルカリ性試薬を加えて加熱すると、赤色の酸化銅(I) Cu_2O の固体沈殿が生じる。

(2)

フルクトースは開鎖形ではケトースであるが、アルカリ性条件では構造変化が起こり、アルドースへの異性化を含む変化によって還元性を示す。

ただし、これは「すべてのケトンが銀鏡反応で陽性になる」という意味ではない。

また、グルコースとフルクトースはいずれも銀鏡反応・フェーリング反応で陽性になるため、この 2 つの反応だけで両者を区別することはできない。

©ミライコーチング

演習問題

演習 1

(1) 単糖とはどのような糖か。加水分解との関係を含めて説明せよ。

(2) 図 1 のグルコースとフルクトースについて、共通する分子式と炭素数による分類を答えよ。

演習 2

図 1 のグルコースとフルクトースの開鎖構造を参照して答えよ。

(1) グルコースとフルクトースについて、カルボニル基 $\mathrm{C=O}$ の位置からアルドース・ケトースを判断し、その理由を答えよ。

(2) グルコースとフルクトースが構造異性体であり、鏡像異性体ではない理由を、原子の結合関係に注目して説明せよ。

演習 3

図 2 のグルコースの開鎖形と環状形の関係を参照して答えよ。

(1) グルコースの環状形について、環内に含まれる炭素原子と酸素原子の個数、および環外にある $\mathrm{CH_2OH}$ の炭素番号を答えよ。

(2) 「グルコースの環化では水が失われるため、分子式が変化する」という説明の正誤を答え、正しい分子式を示せ。

演習 4

(1) 水溶液中のグルコースは環状形が大部分を占めている。それでも銀鏡反応を示す理由を、開鎖形と環状形の行き来に注目して説明せよ。

演習 5

図 3 のグルコースとフルクトースの検出反応を参照して答えよ。

(1) 銀鏡反応とフェーリング反応で生じる物質名・化学式・観察される変化をそれぞれ答え、必要な反応条件を示せ。

(2) フルクトースがこれらのアルカリ性試験で陽性になる理由を説明せよ。また、陽性という結果だけからグルコースであると断定できるか答えよ。

©ミライコーチング

演習問題の解答・解説

解答 1

(1)

単糖とは、**加水分解によってさらに小さい糖に分けることができない糖**である。

単糖は糖類の基本単位であり、これ以上加水分解して別の糖を生じることはない。

(2)

グルコースとフルクトースの共通する分子式は、

$C_6H_{12}O_6$である。

どちらも炭素原子を 6 個もつため、炭素数による分類では**六炭糖**に分類される。

解答 2

(1)

グルコースは開鎖形で末端にアルデヒド基 $-CHO$ をもつため、**アルドース**である。

フルクトースは開鎖形で 2 番目の炭素にカルボニル基 $C=O$ をもつため、**ケトース**である。

(2)

グルコースとフルクトースは、どちらも分子式 $C_6H_{12}O_6$ をもつが、原子の結合関係が異なる。

そのため、同じ分子式で異なる構造をもつ**構造異性体**である。

鏡像異性体は、原子の結合関係が同じで、互いに鏡像の関係にあり、重ね合わせることができない立体異性体である。グルコースとフルクトースは結合関係そのものが異なるため、鏡像異性体ではない。

解答 3

(1)

グルコースの代表的な環状形では、環内には炭素原子 5 個と酸素原子 1 個が含まれる。

また、環外にある CH_2OH の炭素は 6 番目の炭素である。

(2)

説明は誤りである。

グルコースの環化は水の脱離によって起こるものではないため、分子式は変化しない。

環化前後ともに、

$C_6H_{12}O_6$である。

解答 4

(1)

グルコースの水溶液では環状形が大部分であるが、少量の開鎖形も存在している。

開鎖形のカルボニル基が反応することで還元性を示し、開鎖形が反応によって減少すると、環状形との平衡によって再び補われる。

そのため、環状形が大部分でもグルコースは銀鏡反応を示す。

©ミライコーチング

解答 5

(1)

銀鏡反応では、アルカリ性のアンモニア性銀(I)試薬を用いて穏やかに加温すると、銀 Ag が生じ、試験管内壁に付着する。

フェーリング反応では、グルコースやフルクトースの水溶液にアルカリ性の青色試薬を加えて加熱すると、酸化銅(I) Cu_2O の赤色沈殿が生じる。

これらは、糖が相手を還元し、糖自身は酸化されることで起こる反応である。

(2)

フルクトースは開鎖形ではケトースであるが、アルカリ性条件では構造変化が起こり、アルドースへの異性化を含む変化によって還元性を示す。

ただし、これはすべてのケトンが銀鏡反応やフェーリング反応で陽性になるという意味ではない。

また、グルコースとフルクトースはいずれもこれらの還元試験で陽性を示すため、陽性という結果だけからグルコースであると断定することはできない。

©ミライコーチング