

糖類の魅力に迫る授業展開の試み

— 分子模型の使用とともに —

理科（化学） 溝 口 恵

I. はじめに

高校「化学」で学習する「糖類」に関して、平成24年度から実施された高等学校理科学習指導要領（括弧内は、その解説）によると、内容（4）有機化合物の性質と利用 イ（ア）有機化合物と人間生活 の中で、単糖類、二糖類を扱うこと、（例えば、グルコース、フルクトース、マルトース、スクロースなど）また、（5）高分子化合物の性質と利用 ア（イ）天然高分子化合物 の中で、繊維や食物を構成している代表的な天然高分子化合物を扱うこと（その構造や性質を単量体との関係から扱う）と表記されている。さらに、有機化合物、天然高分子化合物ともに、その性質や反応を観察、実験などを通して探究し、特徴を理解させるとともに、それらを日常生活や社会と関連付けて考察できるようにする、とある。

旧指導要領にあった指導の上限の縛りがなくなり、自由度が増したとはいえ、現行指導要領に基づいて編集された「化学」教科書の多くは、糖類とは、繊維や食物を構成している代表格であり、それ以上の発展的な内容についての取り扱いはほとんどない。自身の出身大学・大学院研究室では、糖（複合糖質）を古くから扱っており、学生時代に、生体内、特に細胞表面の糖鎖についておおいに興味を惹かれたこともあり、繊維・食物以外の糖の魅力を生徒たちに伝えられる授業構想をこれまで温めていた。

今回、紙面上では理解しにくい糖分子の構造を立体的に捉えられるように、本校化学科教員前任者が以前から指導に用いてきた分子模型を使っての有機化合物・天然有機化合物の指導法も組み入れ、また、有機化合物がもつ官能基の特徴の学習を活用しながら基本的な糖分子だけでなく、糖誘導体の紹介とその性質の予測、更に生体内に存在する糖の性質や役割へとつなげることによって糖類の魅力に迫る授業展開の実践報告をする。なお、2014年度本校第19回公開教育研究会で実施した研究授業「糖類」の概要は本冊子159～161頁を参照されたい。

II. 化学カリキュラムと単元の指導計画

本校では、1年必修科目として「化学基礎」を標準単位数の2単位で、また3年選択科目（主に理系生徒対象）として「化学」を5単位で設置している。例年40人程度、つまり学年の約3割強の生徒が化学を選択している状況である。

「化学」の年間授業計画については、「物質の状態と平衡」の学習から始め、「物質の変化と平衡」および「有機化合物の性質と利用」をほぼ同時に平行して進め、その後「高分子化合物の性質と利用」に入り、「無機物質の性質の利用」で終了する。

以下に、「糖類」の内容が含まれる単元「高分子化合物の性質と利用」の指導計画を示す。

合成高分子化合物	・プラスチックほか	3時間
天然高分子化合物	・無機高分子 ・有機高分子（ゴム・タンパク質・核酸）	3時間
天然高分子化合物	・糖類	3時間
実験	・タンパク質ほか	2時間

今回の試みの中では、単量体との関係から高分子化合物を捉えることをより意識させられるよう合成高分子化合物からスタートし、天然高分子化合物の例として、まずは無機高分子であるケイ酸塩を、つぎに有機高分子の天然ゴム、タンパク質、核酸と続けて、最後に糖類を設定した。タンパク質、核酸、糖類の順序で単元構成した理由については、ひとつには、合成高分子の場合とは異なって、アミノ酸の種類と配列によって立体構造や性質に多種多様なタンパク質が存在することを学習し、そのタンパク質を生合成する役割を担う生体高分子として核酸を次ぎに学習、さらにその核酸高分子の構成単量体ともいえるヌクレオチド内に糖分子が存在していることから、最後に「糖類」へと学習することで授業展開がスムーズに進められると考えた。また、発展的内容として生体内の糖鎖（細胞表面にある糖鎖はタンパク質や脂質と結合して存在している）について学習する上で、タンパク質を先に学習しておくことがより深い理解につながると考えた。

類似型をいくつか学習すると一種マンネリ感が出てくるが、異種型が登場すると、驚きと新鮮さに興味がわき上がり、新たな学習意欲が増す。単元内の指導計画や授業展開もそのような構成を心掛けた。

Ⅲ. 授業「糖類」における評価規準

- 関心・意欲・態度・・・糖類に関心を持ち、積極的に学習・実習に取り組もうとする。
- 思考・判断・表現・・・糖類の構造や性質について、これまで学んだ官能基の特徴を活用し、分子を立体的に捉えて考察し、自分の考えを表現できる。
- 観察・実験の技能・・・糖類の分子模型を構造式（Fischer 投影式）から作成することができる。
- 知識・理解・・・糖類の基本構造、性質について理解し、生体内での糖類（糖鎖）の所在やその働きについての発展的知識を得る。

Ⅳ. 「糖類」の授業展開の概要と補足

導入

（下記【使用プリント番号】は93～98頁参照）

1. 天然高分子化合物の全体確認

【テキスト1】

無機高分子

有機高分子・・・タンパク質・核酸・多糖類

2. 糖類の定義

展開

1. 糖類の分類・・・単糖類・二糖類・多糖類

2. 単糖類について

- ① 基本構造・・・アルドース・ケトース 【資料1】
- ② 炭素数による分類 【資料1・2】
- ③ 立体構造 (Fischer 投影式) と立体異性体
- ④ 環状構造・・・ヘミアセタール形成、ピラノース型、フラノース型、
アノマー (α 型、 β 型) 【資料3・4】
【テキスト2】
- ⑤ 重要な単糖類と性質・・・グルコース、ガラクトース、マンノース、
フルクトース、リボース 【テキスト3】

3. 天然の糖誘導体について

- ① デオキシ糖・・・デオキシリボース、L-フコース
- ② 糖アルコール・・・キシリトール、グルシトール
- ③ ウロン酸
- ④ アミノ糖・・・グルコサミン、ガラクトサミン、N-アセチルグルコサミン

4. 二糖類について

- ① グリコシド結合
- ② 還元性の有無
- ③ マルトース、セロビオース、ラクトース、トレハロース、スクロース
- ④ 多糖類について 【テキスト5・6】

5. 概要

- ① 性質と所在
- ② デンプン・・・アミロース、アミロペクチン
- ③ グリコーゲン
- ④ セルロース

6. その他の多糖類について

- ① キチン
- ② 結合組織の多糖類 (複合多糖) 【資料6】

7. 生体内の糖類の知見紹介 (質疑含む)

- ① 血液型の糖鎖
- ② ガン細胞と糖鎖
- ③ ウイルス感染と糖鎖

まとめ

特に、展開2③～④では、分子模型を適宜用いながら、紙面上では困難な単糖の立体構造を理解できるようにした。今回の試みでは、最も重視した教具である。ちなみに本校では前述したように前任者からその指導法を引き継いで、生徒全員に分子模型を購入させている。

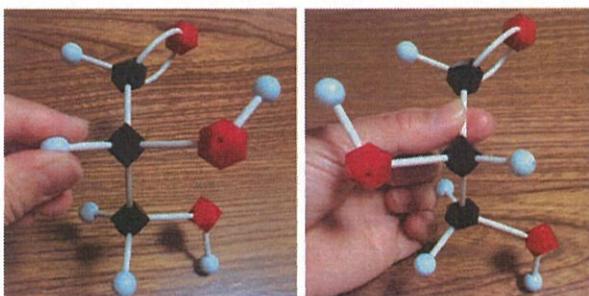
まず、最も単純な三炭糖のグリセルアルデヒドを Fischer 投影式を見ながら模型を作成し、光学異性体 (D 型、L 型) の確認をした。(写真1) アミノ酸とは異なり、天然の糖はその大部分が D 型であることも示した。続けて、この基本構造 (D-グリセルアルデヒド) をもとにして、つ

まり 1 位と 2 位の炭素の間にさらに

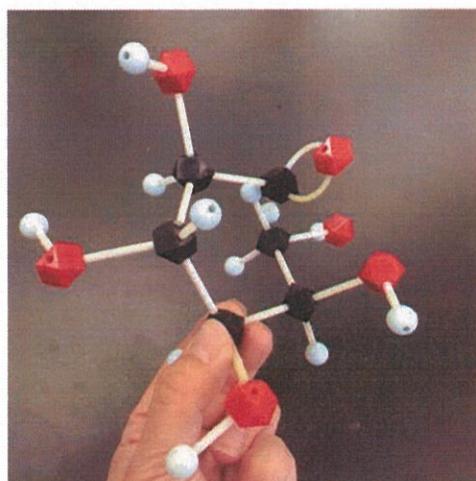
$$\begin{array}{c} | \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ | \end{array}$$
 を 3 組増やし、6 炭糖

の D-グルコースの模型を作成した。研究授業では時間の都合上、増やした上記 3 組の炭素 (3 位、4 位) にはヒドロキシ基ではない水素原子のみ結合させ、作成時間を短縮した。Fischer 投影式と見比べながら正しく模型が組み立てられているかを机間指導しながら確認するには 15 名のクラスで 10 分は要した。完成した鎖状構造を眺めると (写真2)、鎖状とはいうものの、ひものように伸びた状態ではなく、ほとんど環状に近いまるまった形状になっていることがわかる。

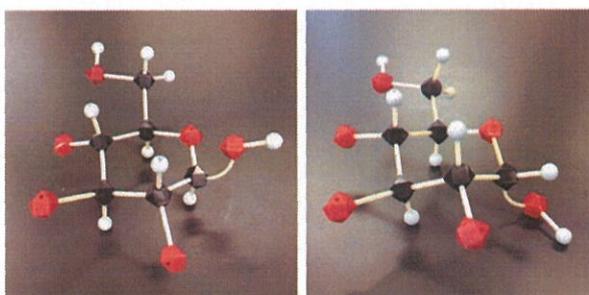
さらに、分子内でヘミアセタールを形成することを説明したのち、生徒には、作成した鎖状模型を見ながら第何位の炭素原子のヒドロキシ基が関与しそうかを予想させた。4, 5 位との回答が挙がったが、実際には水溶液中では、ピラノース形がほとんどであるというデータを示し、5 位の炭素が関わっていることを理解させた。分子構造全体の安定性の観点から、どちらの構造がより多く存在できるかが決定されるということも学習できる。また、4 位のフラノース形の可能性は、



(写真1)



(写真2)



(写真3)

展開 2⑤で登場するフルクトースの環状構造（ピラノース形とフラノース形の両方が存在）の理解へとつなげられる。

続けて、グルコースのピラノース形を作成すると、例年のことであるが α 型と β 型の必ず 2 種類が完成する。（写真 3：2 位、3 位、4 位の C 原子に結合しているヒドロキシ基の H 原子は省略してある）これは作成した生徒たち自身も驚く。割合は年によっても若干異なるが、おおよそ半数ずつといったところである。

実際の平衡水溶液中では、資料 4 表 1.2、表 1.3 にあるように α 型 36%、 β 型 64%、アルデヒド形（鎖状）0.024%であることから水溶液に還元性がある理由が理解できる。

展開 2⑤では、単糖として、日常生活に関連があるものを追加した。こんにゃくいもの成分多糖の構成単糖であるマンノース、リボ核酸 RNA の構成単糖であるリボースである。

展開 3 の糖誘導体は、有機化合物を官能基の特徴によってその性質を理解することを活用するよい題材になると考え、発展的内容だが取り扱うことにした。（教科書では 1 社のみ簡単な記載がなされている。）①デオキシ糖は、ヒドロキシ基の酸素原子が脱離しており、デオキシリボ核酸 DNA の構成単糖のデオキシリボース、血液型糖鎖（展開 7）にある L-フコース（6-デオキシ-L-ガラクトース）を提示した。ヒドロキシ基の親水性が失われることから、リボースとデオキシリボースの親水性の違い、ひいては RNA と DNA の性質の違いへと結びつけることができる。また L 型単糖の存在も示せる。②糖アルコールはキシリトール、グルシトール（ソルビトール）を、③ウロン酸は特にグルクロン酸を ④アミノ糖はグルコサミン、ガラクトサミン、さらに N-アセチルグルコサミン、N-アセチルガラクトサミンを提示した。グルクロン酸、グルコサミン、ガラクトサミンは展開 6②の生体内結合組織の複合糖質構成糖であり、N-アセチルグルコサミンは、展開 6①のキチンの構成糖、N-アセチルガラクトサミンは細胞表面糖鎖（展開 7）に存在する。②③④ともに構造式から判断して、基本糖のどの官能基がどのように変化しているか、また、その結果どのような性質を持つかも考えさせる。

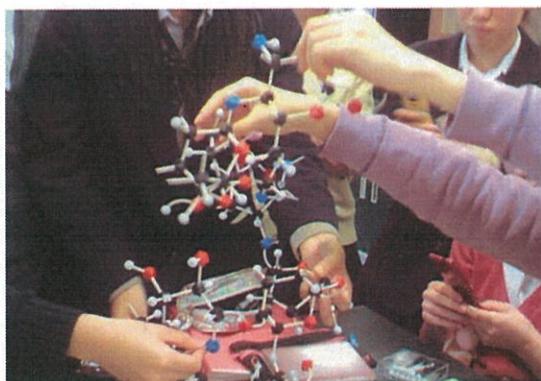
展開 5③アミロースと⑤セルロースについては、分子模型を作成することが多糖の立体構造を理解する上で非常に有効である。（公開教育研究会で実施した 100 分間の研究授業の中では作成時間が不足し実施できなかった）

これも、昔から毎年実施してきた取り組みである。 α -グルコースを一人 1 個作成したのち、展開 4 では座席の隣同士で α 1 \rightarrow 4 でグリコシド結合を作り二糖のマルトースを、次ぎに β -グルコースを β 1 \rightarrow 4 でグリコシド結合を作り二糖のセロビオースを完成させる。さらに、それぞれ同種の二糖分子をつぎつぎにつなぎ合わせ、らせん状のアミロース（写真 4）と、線状のセルロース（写真 5）を作る。選択クラスのメンバー全員が協力して多糖の分子模型を完成させると、一斉に歓喜の声が上がる。秋が深まり、受験モード一色の時期に実施する内容だが、例年、この時間は和気

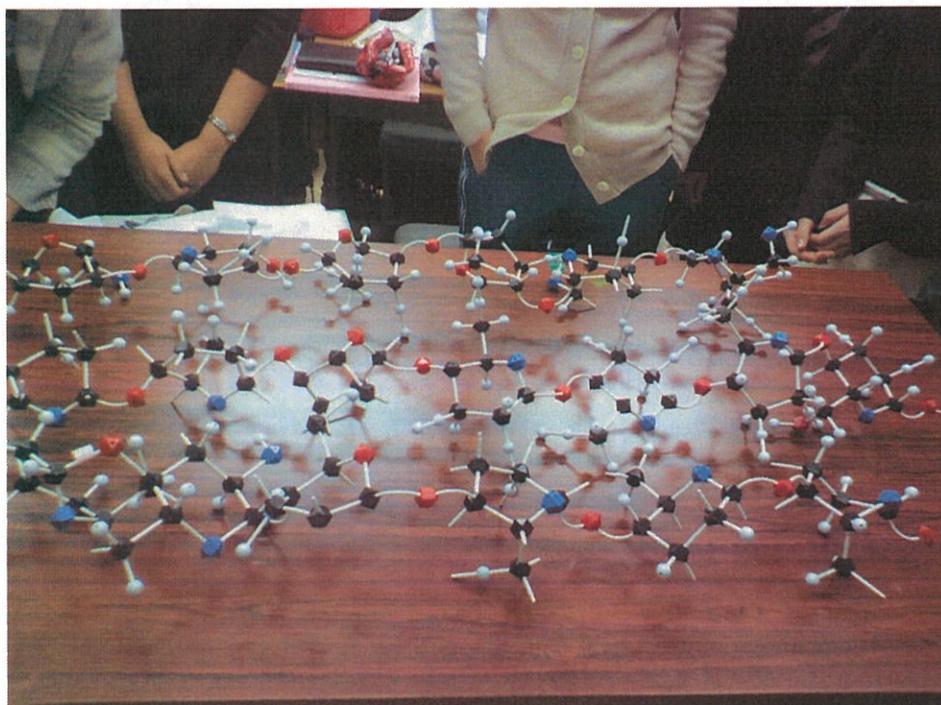
あいあいと模型作成を楽しむ光景が見られる。



(写真 4 ①)

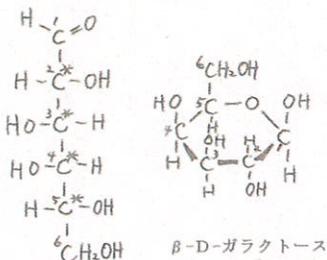


(写真 4 ②)

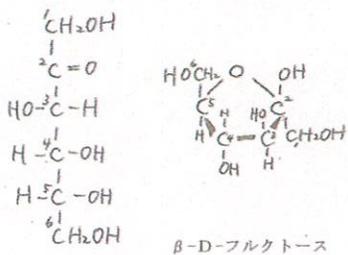


(写真 5)

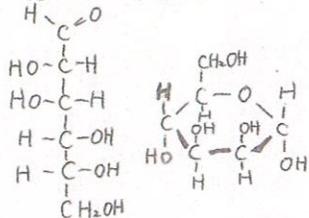
②ガラクトース Gal



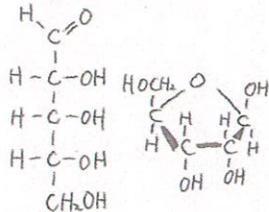
③フルクトース (果糖) Fru



④マンノース Man



⑤リボース

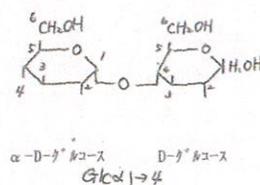


単糖類の性質と反応

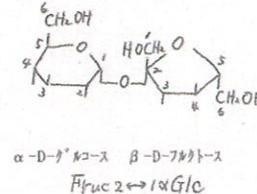
- 白色粉末状結晶
- 水によく溶けるが有機溶媒にはほとんど溶けない
- 還元性あり (銀鏡反応、フェーリング液との反応)
- アルコール発酵 (酵母菌中のチマーゼにより分解されてエタノール生成)

C. 二糖類……単糖 2 分子から水 1 分子を失って縮合したもの $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$

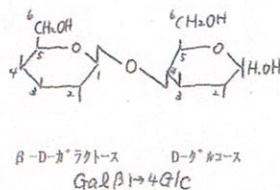
① マルトース (麦芽糖)



② スクロース (ショ糖)



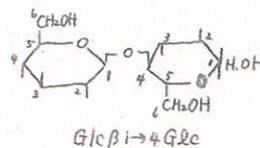
③ ラクトース (乳糖)



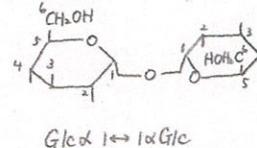
グリコシド結合

糖類のヒドロキシ基 2 個から水 1 分子がとれてできる結合

④ セロビオース

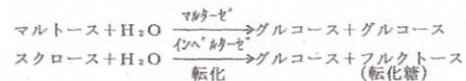


⑤ トレハロース



二糖類の性質と反応 白色粉末状結晶

- 水によく溶けるが有機溶媒にはほとんど溶けない
- 還元性 (銀鏡反応、フェーリング液との反応) ?
- 酸や酵素で単糖に加水分解

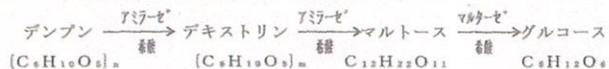


D. 多糖類…多数の単糖類分子が水を失って縮合重合して生じた高分子

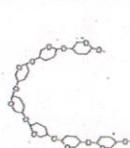


栄養多糖 … デンプン (植)、グリコーゲン (動)、イヌリン (植)
 構造多糖 … セルロース (植)、ペクチン (果実)、キチン (甲殻類)

① デンプン (植物の種子、根、果実、地下茎に含まれる)



☆ アミロース (内容) α -D-グルコースの α -1,4-グリコシド結合の鎖状高分子

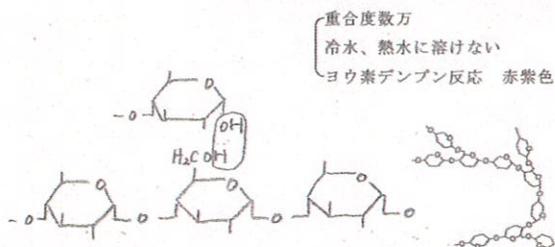


重合度数十～数千
 60～70℃の熱水に溶解
 ヨウ素デンプン反応 濃青色

らせん構造



☆ アミロペクチン (皮膜) α -D-グルコースの α -1,4-グリコシド結合 (直鎖)
 α -D-グルコースの α -1,6-グリコシド結合 (枝分かれ)

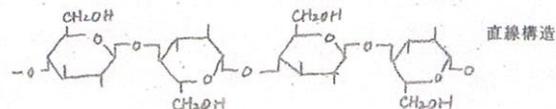
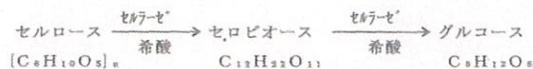


重合度数万
 冷水、熱水に溶けない
 ヨウ素デンプン反応 赤紫色

植物の種類によりアミロースとアミロペクチンの組成比が異なる
 (20～25%) (75～80%)

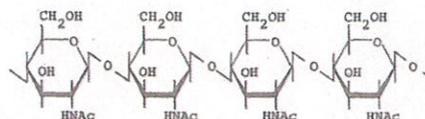
② グリコーゲン 動物の体内 (肝臓中) に貯蔵される栄養多糖
 α -D-グルコースの縮合重合体、枝分かれ多数
 ヨウ素デンプン反応赤褐色

③ セルロース (繊維素) β -D-グルコースの β -1,4-グリコシド結合の鎖状高分子
 木綿、紙など、重合度一万、吸湿性、染色性大



直線構造

④ キチン N-アセチル-D-グルコサミンの β -1,4-グリコシド結合の鎖状高分子
 エビ、カニ、昆虫など節足動物の体表面をおおう無脊椎動物の支持物質



参考(その1)

出典: 『有機化学の基礎』 阿武喜美子 著
 講談社 瀬野信子

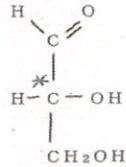
① アルドースとケトース

	炭素数	トリオース	テトロース	ペントース	ヘキソース
アルドース	1	CHO	CHO	CHO	CHO
	2	*CHOH	*CHOH	*CHOH	*CHOH
	3	CH ₂ OH	*CHOH	*CHOH	*CHOH
	4		CH ₂ OH	*CHOH	*CHOH
	5			CH ₂ OH	*CHOH
	6				CH ₂ OH
ケトース	1	CH ₂ OH	CH ₂ OH	CH ₂ OH	CH ₂ OH
	2	C=O	C=O	C=O	C=O
	3	CH ₂ OH	*CHOH	*CHOH	*CHOH
	4		CH ₂ OH	*CHOH	*CHOH
	5			CH ₂ OH	*CHOH
	6				CH ₂ OH

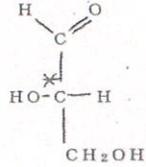
* 不斉炭素原子

② 糖の立体構造と光学異性体

トリオース (グリセルアルデヒド)



D-グリセルアルデヒド



L-グリセルアルデヒド

資1

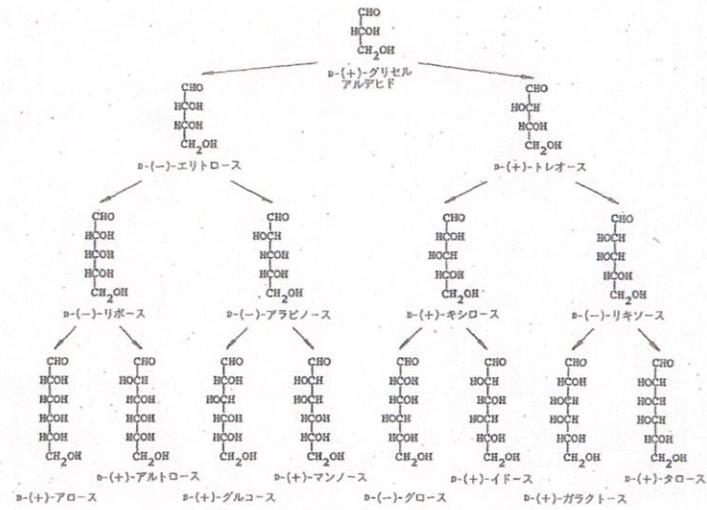
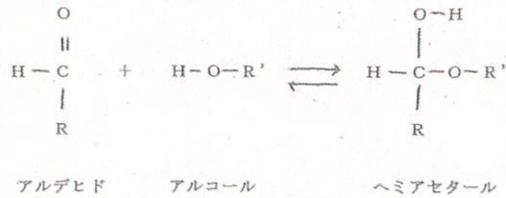


図1' D-系列のアルドース (C₂-C₆)

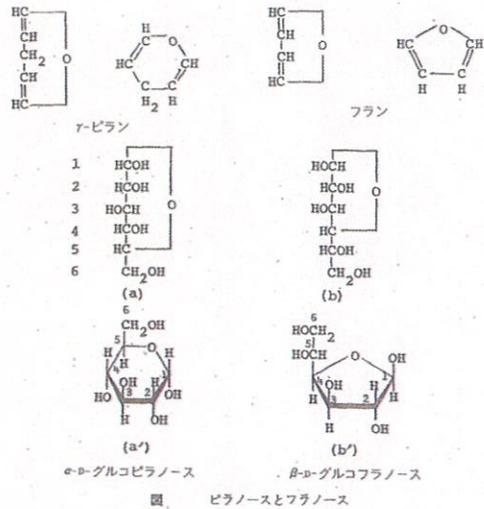
資2

参考 (その2)

④アルデヒドの反応性のひとつ (ヘミアセタールの形成)



⑤単糖類の環状構造 …… 6員環 (ピラノース)、5員環 (フラノース)



資 3

⑥アルドースの水溶液中での平衡状態



表 1.2 平衡水溶液中のピラノース形とフラノース形の割合

アルドース	ピラノース		フラノース	
	α%	β%	α%	β%
D-アロース	18	70	5	7
D-アルトロース	27	40	20	13
D-グルコース	36	64	…	…
D-マンノース	68	32	…	…
D-グロース	16	78	← 6 →	← 6 →
D-イドース	31	37	16	16
D-ガラクトース	36	64	← 痕跡量 →	← 痕跡量 →
D-タロース	40	29	20	11
D-リボース	20	56	6	18
D-アラビノース	63	34	← 3 →	← 3 →
D-キシロース	37	63	…	…
D-リキソース	72	28	…	…

表 1.3 平衡水溶液中に存在するアルデヒド形

アルドース	アルデヒド形 (%)*
D-グルコース	0.024
D-マンノース	0.064
D-ガラクトース	0.082
L-アロース	(1.38)
D-キシロース	0.17
L-アラビノース	0.28
D-リキソース	0.40
D-リボース	(8.5) (0.1M)

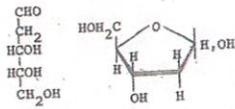
*0.25M, pH7, 25°C

資 4

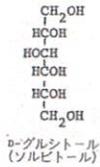
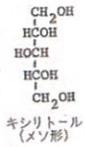
参考 (その3)
天然の糖誘導体

●デオキシ糖

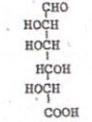
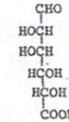
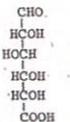
2-D-デオキシリボース



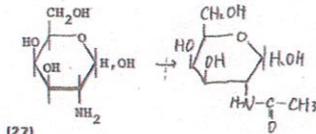
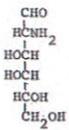
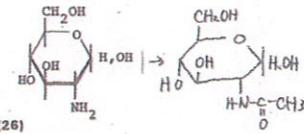
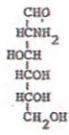
●糖アルコール



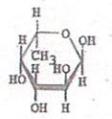
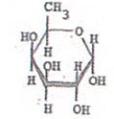
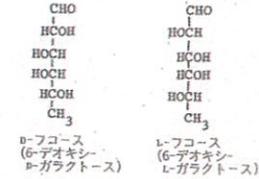
●ウロン酸



●アミノ糖



資5



複合多糖

●ムコ多糖

動物の結合組織の基質や体液に広く分布するアミノ糖を含む複合多糖 (グリコサミノグリカンともいう)

生体内でタンパク質と共有結合して存在。

どの種類もアミノ糖とウロン酸との二糖単位の繰り返し構造からなる長い直鎖状。硫酸基またはカルボキシル基の存在によって高い負電荷をもつ。

細胞や組織を支えて安定化、潤滑剤の役割、酸性基によるイオン交換によって電解質の調節、水分の保持にあずかっている。

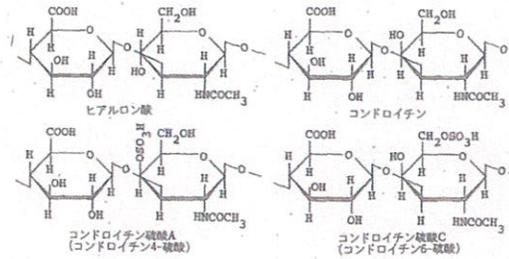


表 3.1 結合組織の主なムコ多糖の組成

ムコ多糖 (グリコサミノグリカン)	アミノ糖	ウロン酸	グリコシド結合		硫酸基
			ウロニド	ヘキササミニド	
ヒアルロン酸	D-グルコサミン	D-グルクロン酸	β(1→3)	β(1→4)	-
コンドロイチン	D-ガラクトサミン	D-グルクロン酸	β(1→3)	β(1→4)	-
コンドロイチン4-硫酸 (コンドロイチン硫酸A)	D-ガラクトサミン	D-グルクロン酸	β(1→3)	β(1→4)	0-硫酸
コンドロイチン6-硫酸 (コンドロイチン硫酸C)	D-ガラクトサミン	D-グルクロン酸	β(1→3)	β(1→4)	0-硫酸

資6

展開6の複合多糖の例として、最近よく耳にするヒアルロン酸やコンドロイチン、コンドロイチン硫酸など動物の結合組織（血管、軟骨、腱など）に分布する複合多糖を提示した。展開3で登場した糖誘導体の官能基の特徴（コンドロイチン硫酸は、糖のヒドロキシ基が硫酸エステル化されていることがわかる）から、これらが高い負電荷を持った高分子であることが理解される。これは、既に学習した機能性合成高分子の1種である高吸水性ポリマーとして知られるポリアクリル酸ナトリウムと類似しており、負電荷同士の反発により水分の保持や衝撃をやわらげるクッション性、潤滑剤としての役割を担っていることが理解できる。

展開7は、公開教育研究会の研究授業版として初めて実施させていただいた。「生体内の糖類（糖鎖）の知見紹介」ということで、お茶の水女子大学大学院人間文化創成科学研究科 糖鎖科学教育研究センター センター長 小川温子教授にお越しいただき、「細胞表面の糖鎖のはなし」というテーマで、特に健康に関わる細胞表面糖鎖について発展的なお話をしていただくことができた。糖類がエネルギー源や繊維質としてだけでなく、あらためてユニークな存在として生徒に認識されたという実感が持てた講義であった。

V. まとめ

高分子化合物は、3年生の授業時間数が残り少なくなる時期に、ともすると物質の羅列と知識の詰め込みで片付けてしまう恐れのある單元ではないだろうか。その昔、筆者自身がそのような授業を受けた記憶が残っているからかもしれない。特に、多種多様な種類と機能性のあるタンパク質とは違って、糖類は地味で、構造の理解も難しいという印象があった。しかし、ここであえて糖類に光を当てて、その魅力を引き出す授業展開に再チャレンジしてみた。かなり盛り込んだ内容になり、限られた時間数内ではハイスピードな授業になってしまったが、それでも生徒たちは必死についてきてくれた。筆者が想像する以上に官能基の性質の理解が深まっており、ウロン酸は6位炭素のヒドロキシ基がカルボキシル基まで酸化されているのに、なぜ1位の炭素がアルデヒド基のままなのか など、鋭い質問も出るようになった。また、紙面上では理解しにくい分子模型を扱うことで、より具体的に、立体的に構造をとらえる視点をもつことができたと思う。分子模型1セットはそれほど高価なものではなく、生徒1人1個は教材として触れられるように用意することはそれほど困難ではないと思う。

最後に、本研究授業を参観した方からは、「大学で指導している糖の授業レベルと同じですね。」との感想をいただいた。中途半端な理解よりは、より専門的に糖を学習したほうがよくわかった！と生徒は感じてくれるに違いないとの思いで実践した。糖を少しでも魅力的に感じてくれたら幸いである。