

(2016年6月11日土曜日)

【国際希少糖研究教育機構：何森No.002】希少糖の構造表記法について (2)

No.001では「共通言語としてどのように希少糖を描くことにしましょうか」の問題提起の背景を書きました。No.002ではもう少し詳細な希少糖の構造のお話です。希少糖の理解には必要なことだと思われるものです。

1. 希少糖の構造に興味を持っていますか？

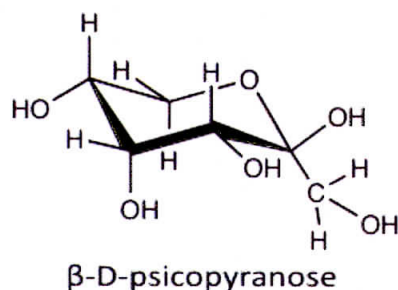
D-プシコースの場合を例にしましょう。希少糖の生産グループは、原料はD-フルクトースを使って3位のエピ化をすれば生産できる。じゃあD-フルクトースの溶液を作って、固定化酵素を使って、反応して分離し、結晶化.....こうしてD-プシコースを作ります。そして「このD-プシコースはD-フルクトースの炭素3位のOHの向きが異なるだけの希少糖です」と説明し、これを用途開発の人へ渡します。用途開発をする人は、このD-プシコースを用いて実験をします。

この場合に、D-フルクトースを対照として希少糖D-プシコースを用いてその影響の差を見ます。「希少糖D-プシコースは新しい生理活性を示した！」という結果得ます。そして、この結果が大切となり嬉しくなる。嬉しくなると、D-プシコースそのものの構造など「知りたいとは思わない」知る必要もない。このように、希少糖の構造に興味を持つ機会等はないということでしょう。

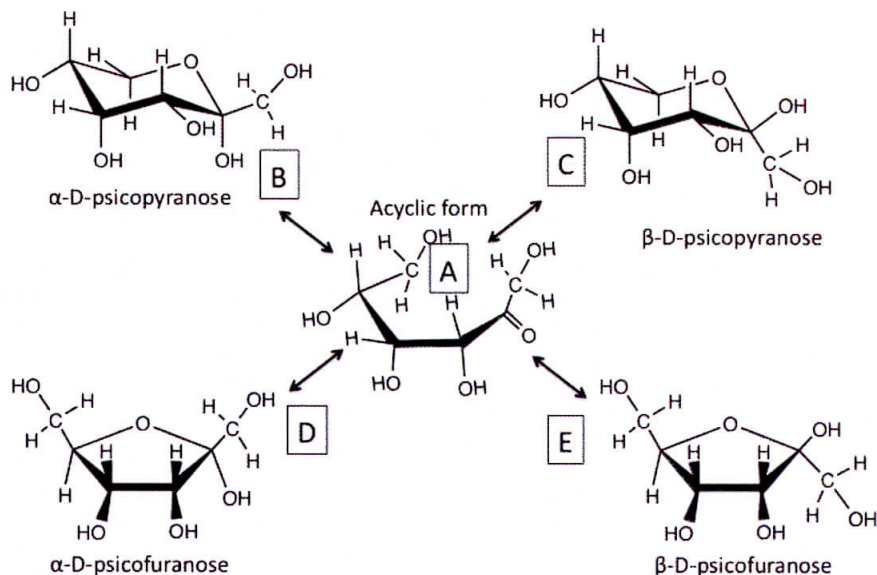
2. D-プシコースの信じ難い構造変化を知っていますか？

生産グループから受け取るD-プシコースの結晶の構造が β -D-プシコピラノースであることを知っていますか？(下図 :*Bull.Chem.Soc.Jpn.Vol.83,No.10,1193-1197(2010)*) そして、この結晶を水に溶かしたら直ぐに、 β -D-プシコピラノースであった結晶は α -D-プシコピラノース、 α -D-プシコフラノースと β -D-プシコフラノースの混合物になるのです。

そればかりではありません。水溶液中のD-プシコースの構造はこの4種の構造を行ったり来たり「刻々と変化している」のです。この信じ難い構造変化については、全く知られていないと思います。知る必要はないと考えているというよりも、単糖の構造がこのように「信じ難い構造変化」をしていることという事実を知らないということでしょう。知っている人は何人いるのでしょうか？ 私の予想は、ほぼ全ての人が、このような希少糖D-プシコースの構造に関する事実を知らないでしょう。



結晶のβ-D-プシコピラノース（下図では [C] ）は、水に溶解した直後から、[A]を経て[B] = [D] = [E]へと常に変化し続けている。これが希少糖D-プシコースの水溶液中での構造です。他の単糖も同様の構造変化を繰り返して溶液中で平衡に達しているのです。（図：希少糖秘話より）



3. 希少糖の構造変化は驚き！

このD-プシコースの水溶液中での構造変化を知った感想は？「じゃあ、一体希少糖の構造はどのように考えたらいいのか？」と疑問の声が聞こえるようです。混乱された人も多く、信じられないと感じられた人もあるでしょう。

一方、多糖でも同様に構造変化が起こるものも存在します。還元末端が存在する場合にのみ、その還元末端の単糖の炭素1位の α, β の変化です。しかし多糖全体の構造からすると無視できる微小なものです。ですから構造が安定しているため、構造表示が単純で、選択の余地はほとんどないことになるのです。

多糖と単糖は大違いです。構造全体がどんどん変わり続けているのですから。

4. 希少糖の構造をどのように表記すべきか

どんな場合でも科学の世界では、物質の構造を表記する場合には、基本的となる科学的理由が必要です。個人の好みで使用される構造表記法を決めようなどは、科学ではない。皆で使うのだから平等に「投票して決める」ことも科学の世界ではあり得ません。

それでは「希少糖の構造表記法」の共通言語を「**どのようにして決めるべきか**」が問題となる。決める方法の中に「難題」が存在するようです。単純な話ではなくなった。もう少し糖の化学的検討が必要のようです。

『では共通言語をどのようにして決めるべきだろうか』

それは、次回 No.003 へ「つづく」ということで。

どうも No.003 は難題を含んでいるようで、発信は相当先のことになるかも.....