

(2016年6月21日火曜日)

## 【国際希少糖研究教育機構：何森No.004】希少糖の構造表記法について（4）

No.004では「希少糖の構造表記」の終わりへ進むことにします。可能な限り単純な結論がいいように思うのですが・・・。

### まえがき

以下の【ご指摘】があった。

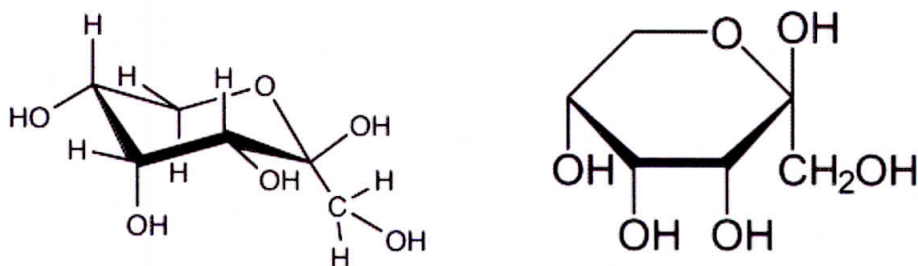
「2014年の国際希少糖学会において、D-プシコースを英語表記する時は D-allulose を使用することに決めた。それなのに、 $\beta$ -D-psicopyranose と図に書いてある。」というものです。申し訳ありません。今後はalluloseを使用します。なお「日本語の場合はD-プシコースを使用してもよい」とも決めました。しかし、科学的な議論をする場合は、やはり日本語の場合においても「D-アルロース」を使用することがよいと思われます。特に今扱っている課題は、希少糖の構造表記法ですので、今後このように表記することにいたします。いろいろとご意見をお送り下さり有り難うございます。

~~~~~

## 1. 結晶状態の希少糖の構造表記法は「そのままの構造」とする

通常、ヘキソースの希少糖では結晶状態のものは5種のアノマーの一つの構造で存在する。ということは、結晶構造はアノマーをそのまま表すことが適切だと思われます。これは誰もが賛成する共通した構造表記法と考えられます。

現在我々が使用している結晶のD-アルロースの構造を表記する時には、構造は $\beta$ -D-アルロピラノースであるので下記のように記載することにする。



6員環の描き方は色々な方法があるので二つを例示した。C や H を省いたり、OH の方向を環の上下の方向のみとしたり等々である。ここでは結晶の構造を表す時、そのアノマーの構造が決まっている場合は、環状構造を描くと決めるにとどめたい。

**【結論1】**「希少糖（単糖）が結晶であり結晶構造が確定している場合はその構造をそのまま描くこととする。」

## 2. 水溶液中での希少糖の構造表記法

ようやく本論へたどり着いたようです。

単糖は存在比はいろいろですが、水溶液中では6員環、5員環あるいは環状でない構造を猛スピードで行き来をしながら「動的平衡状態」で存在します。このような状態にある

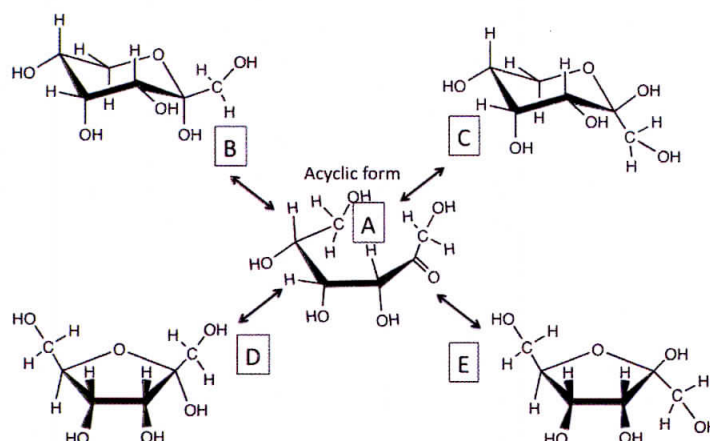
希少糖の構造表記法は、結晶のように構造が確定できないので、さてどのような構造表記法が適切か「難題」へ。

共通言語としての必要な条件を列挙してみた。

- (1) 簡単な表記法がよい。
- (2) アノマーの中から選ぶのがよい。
- (3) 何らかの科学的根拠がある必要がある。

**【結論2】**は「水溶液中の希少糖の構造表記は、環状でない構造 acyclic form で表すものとする」です。

再度D-アルロースの水溶液中でのアノマー構造を示します。中央の[A]acyclic form を用いてD-アルロースの構造を表すことがよいと思われま



**【理由1】** アノマーの中から選ぶとすると一番「簡単な構造」は acyclic form であること。他の構造は複雑で描きにくいようであることが第1の理由です。環状のアノマーは描きにくいと思う。

**【理由2】** 希少糖の数が多くなると、各種の希少糖の構造を比較する場面が多い。多くの希少糖の構造を比較する場合に acyclic form が便利である。他の多くの希少糖のアノマー構造を描き、その構造を比較することは至難の業である。

**【理由3】** 「科学的根拠」としては、我々がこれまで希少糖の研究をしてきたのは、主に生化学的な場面が多い。D-アルロースが生理活性を示したとすると、この5種類のどれかが「作用した」、どれかが「何かと結合した」と考えてよいであろう。全てのアノマーが等しく作用するとは考えられない。酵素反応が生物活性の一番分かりやすいものとする、特殊な酵素以外は通常単糖に作用する酵素は5種のアノマーから acyclic form と結合して反応する。これを「科学的根拠」とすることにしたい。

以上記載した理由により、希少糖の構造表記法の「共通言語」として acyclic form を用いることを共通理解としたい。

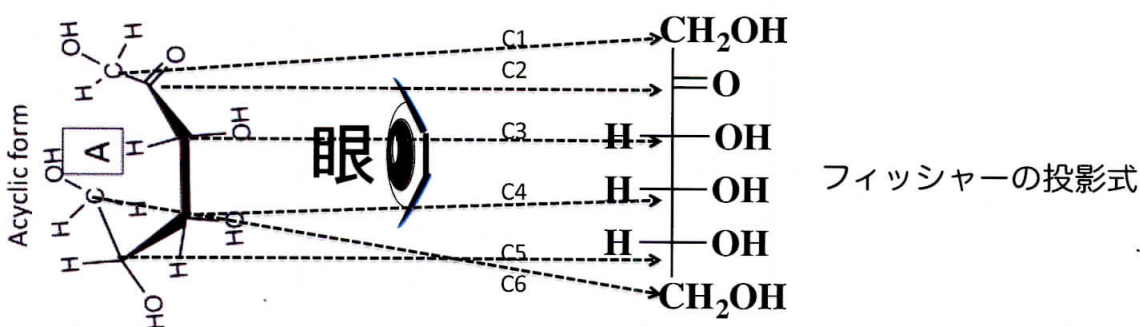
### 3. エミール・フィシャーも考えた？

No.001で私はフィッシャー投影式を描くと書いた。フィッシャー投影式はacyclic formを示す一つの方法である。私は意識することなく、これまでの希少糖の研究で

フィッシャー投影式を使って来た。その理由は、今振り返ってみると【理由2】の多くの希少糖の構造を区別して認識するためであったのだろうと思う。

フィッシャーも色々と考えたに違いない。彼が提案したのは acyclic form そのものではなく、もっと感覚的に認識しやすいものが必要と考えたのだと、私は想像する。彼は様々な単糖の合成を行い、その構造を決めた。フィッシャーも「単純で分かりやすく区別しやすい構造を」と色々考えたことであろう。

フィッシャーの投影式は acyclic form を本来は存在する構造とは異なる形で表記するのである。投影式というのは立体構造を平面に表現する方法である。Acyclic form のD-アルロースを例に下にその表記法を示した。



acyclic form を炭素1位を上にし、自分の手前方向に弧をえがくようにC2,C3,C4,C5が来る場合を想像する。このようにした時にOHの位置が自分から見て、右側か、左側かを記載することで acyclic form を無理矢理直線状に記載する。C6は向こう側にあり、見ることさえできない位置であるが、これを一番下を書く。

フィッシャー投影式は一般に知られているので、特に意外には思わないものである。しかし、考えてみると実際にそのような構造を取っていないのに、よくもこのような無理な投影式を作ったものである。「とんでもない方法」を思いつき、これを使うには勇気が必要であったろうと、つくづく感心する。

### 『希少糖の構造表記法』

**【結論1】** 希少糖（単糖）が結晶であり結晶構造が確定している場合はその構造をそのまま描くこととする。

**【結論2】** 水溶液中の希少糖（単糖）の構造表記は、環状でない構造 acyclic form で表すものとする。フィッシャー投影式がその一つである。

共通言語はフィッシャーの投影式とすることを「当面の結論」としておきます。

~~~~~

次回 No.005 からは、この共通言語の諸々のお話へ「つづく」かも....