

(2016年7月24日日曜日)

**まえがき：**これまで、希少糖の構造表記法について(1)(2)(3)(4)、そしてフィッシャー投影式(1)(2)を書いた。書き始めの目的は「機構の中で希少糖の構造の「**共通言語**」を作り議論をする」という漠然としたものであった。一つの結論は「希少糖の構造は acyclic form を表記する」ことに一応決める方向である。当面 acyclic form の表現方法について続けることにする。そのためには**希少糖の構造**について理解する必要がありそうだ....。

### 【国際希少糖研究教育機構：何森No.007】フィッシャー投影式（3）

フィッシャーとジグザクの対決を書こうとしているが、勝敗のルールがない・・。今回は基本となる「希少糖の数と構造」に大きく影響する**不斉炭素**を....

~~~~~

#### 1. カーボンテトラ.....?

有機化合物の基本構造は「炭素の結合様式」によって骨格が決まる。単糖も数は少ないが炭素の結合様式によって、その立体構造が決まる。その炭素の基本骨格とテトラポットには、重要な関係「同一性」があるという『当たり前のことを見つける』した。



写真の真ん中は「1分子の炭素の分子模型」であり、結合する4本の手が出ている方向が分かる。周囲にあるカラーのミニテトラポットは「炭素分子模型と同じ形」であると思いませんか。私には「炭素原子とテトラポットが同一構造との発見」は嬉しいものであった。勝手に「**カーボンテトラ**」と名前をつけて、常に持っている。青いミニテトラポットは私が工作して作ったストラップである。コンクリートのテトラポットはどう頑張っても運び込めないので、買いたいが諦めている。その代わりにコンクリート色のクッションを買って、本棚に並べて楽しんでいる。

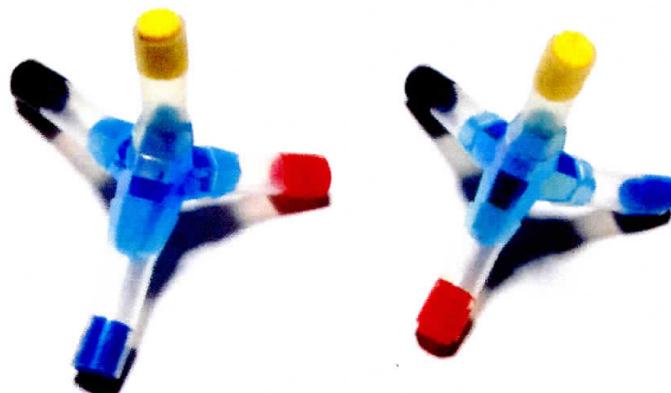
有機化合物をイメージする時に、テトラポットを思い浮かべるとその立体構造が感覚的に想像できる。カーボンテトラを6個結びつけることを想像してみる。どう考えても、平

面にはできないことが理解できる。数十個、数百個繋ぎあわせると、非常に複雑な立体構造をしているものになることも容易に想像できるであろう。

カーボンテトラを手先で触っていると、その立体感覚が指先から伝わって来るよう感じる。有機物の不思議な「立体科学」へ夢が広がるのである。

## 2. 不斉炭素

有機化合物が炭素化合物であることの最大の特徴は、炭素が**4本結合の手を持つこと**、その結合する手の方向が**テトラポットのような方向**にあることだ。**不斉炭素**が有機物の立体構造の鍵となる。不斉炭素というのは、4つの手に全て異なるものが結合している炭素のことである。「不斉炭素」について模型で性質を確かめる。カーボンテトラを用いて、赤、青、黄、黒が結合した模型を作った。不斉カーボンテトラである。

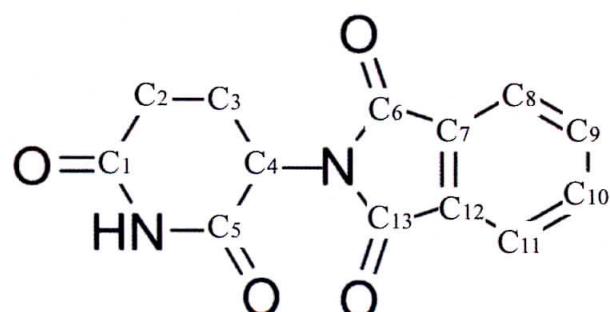


赤、青、黄、黒が結合する模型は、二つの色の結合位置が異なる「2種類」が存在する。この二つを重ねることはできない。つまり「異なる物質」であることを示している。これは大きさも組成も全て同じであるので「立体異性体」である。不斉炭素が存在する場合は、炭素に結合する4つの結合様式で2種類の立体異性体が存在することが分かる。

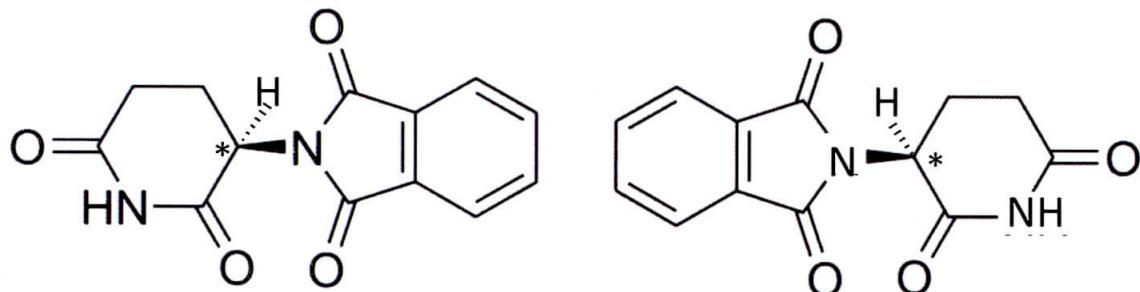
**不斉炭素**が1個が存在すると、結合の様式により2個の**異性体**が存在することになる。

## 3. サリドマイドの不斉炭素の数

不幸な事件があったサリドマイドの構造式が下図である。炭素数は13個存在するが、不斉炭素は何個存在するだろうか。それぞれに結合するHは省かれている。



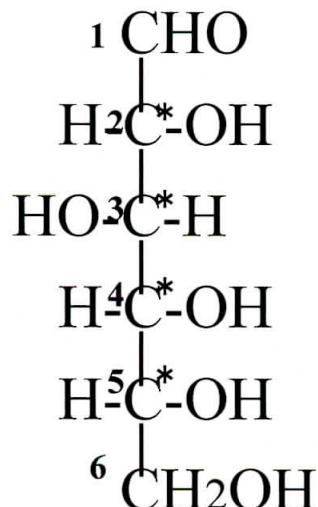
①②③④で炭素の4つの手が結合するものを示した。炭素1 C1 の4つの手は、  
 ①②=O,③-N,④-C であるので不斉炭素ではない。C2 も同様に ①-C'=O,②③-H,④-C であるので不斉炭素ではない。このように13個全ての炭素の結合について調べると、ただ一つ C4 は、①-C-,②-H,③-N,④-C'=O であり、4つの手が全て異なるものと結合している。従って C4 は「不斉炭素」である。1個不斉炭素が存在するので、2個の立体異性体が存在することになる。立体異性体を下に示す。C4 に注目してほしい。



[\*]は不斉炭素であることを示す印である。この二つの異性体の右側のものが奇形を起すことが、明らかにされた。この不幸な事件以降は医薬品の異性体に関して、厳しく検討されている。

### 3. D-グルコースの不斉炭素の数

D-グルコースの化学式は C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub> であるから、炭素が6個存在する。これらの6個の炭素に不斉炭素はいくつ存在するか。



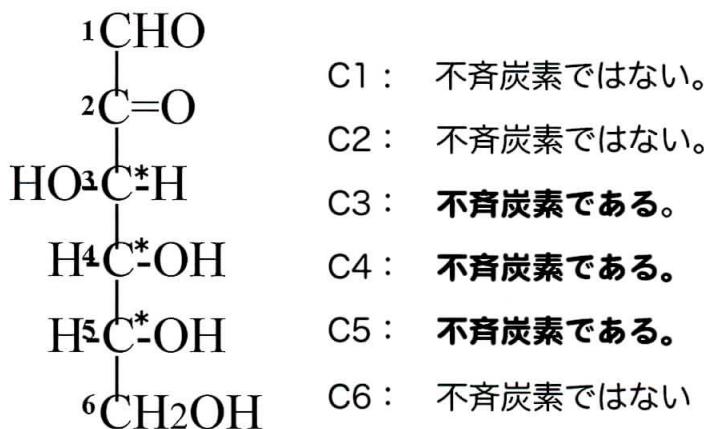
|                                                             |           |
|-------------------------------------------------------------|-----------|
| C1 : ①-H,②③=O,④-C                                           | 不斉炭素ではない。 |
| C2 : ①-CHO,②-H,③-OH,④-CHOH-CHOH-                            | 不斉炭素である。  |
| C3 : ①-CHOH-CHO,②-H,③-OH,④-CHOH-CHOH-                       | 不斉炭素である。  |
| C4 : ①-CHOH-CHOH-CHO,②-H,③-OH,<br>④-CHOH-CH <sub>2</sub> OH | 不斉炭素である。  |
| C5 : ①-CHOH-CHOH-CHOH-CHO,②-H,<br>③-OH,④-CH <sub>2</sub> OH | 不斉炭素である。  |
| C6 : ①②-H,③-OH,④-CHOH-                                      | 不斉炭素ではない  |

このようにD-グルコースには不斉炭素が4個存在する。これからD-グルコースの立体異性体は2の4乗(2×2×2×2=16)の16種類が存在することが分かる。

記載するまでもなく、D-、L- のグルコース、マンノース、アロース、アルトロース、タロース、ガラクトース、イドースおよびグロースの16種類のアルドヘキソースである。

#### 4. D-フルクトースの不斉炭素の数

ケトヘキソースとしてD-フルクトースについて、同様に不斉炭素の数を確認してみる。一つ一つの炭素について、結果のみを示した。



炭素 C3,C4,C5 の3つが不斉炭素である。従って2の3乗( $2 \times 2 \times 2 = 8$ )となり、8種類のケトヘキソースが存在することが分かる。D-、L- のフルクトース、アルロース、タガトースおよびソルボースである。8種のケトヘキソースが存在する。

#### \*メモ：不斉炭素を認識するための構造表示法

検討しているのは「フィッシャーとジグザグの比較」という課題もある。今回は不斉炭素と希少糖の数について記載した。すなわち、D-グルコースとD-フルクトースについての不斉炭素の数と、アルドヘキソースとケトヘキソースの数について述べた。私は無意識にいつものようにフィッシャーで表記して説明した。左図はジグザクで表記したD-グルコースである。不斉炭素かどうかの認識法に利用するには、特にどちらでないと不可能ということではないようである。ただ「私には」フィッシャーが分かりやすいと感ずるのですが.....。

~~~~~

次回 No.008 **フィッシャー投影式(4)**では、16種類のアルドヘキソースと8種類のケトヘキソースのフィッシャーとジグザクによる表記法の比較へ進むことにしたいが....。