

(2016年7月10日日曜日)

### まえがき：

遅々として進まないが、少しずつ書いて発信することにする。「希少糖の議論」を始めることが目標であるから.....。

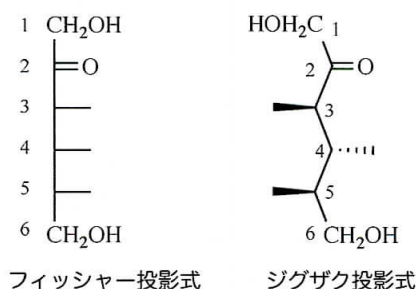
### 【国際希少糖研究教育機構：何森No.006】フィッシャー投影式 (2)

「フィッシャー投影式とジグザク投影式」の対決へと進みます。そんなに簡単に勝敗は決まらない。フィッシャーの形勢は悪いが勝負はこれから。100m走ではないので判定は容易ではない。一体、なにを勝負するのか.....

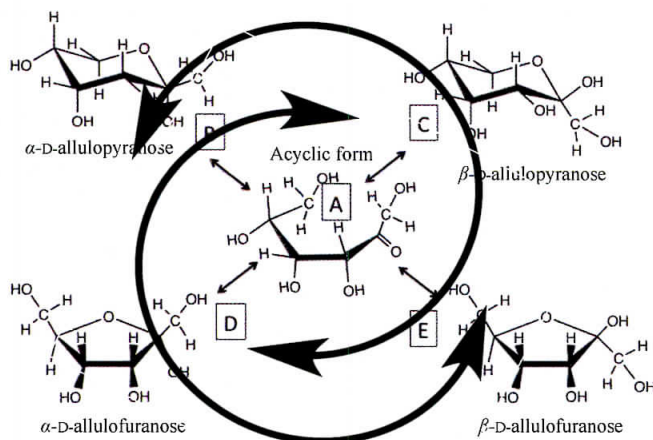


### 1. 私の頭の中の単糖の構造

D-グルコースの構造を描いて下さいと言われると、私はフィッシャー投影式を描き、フリート先生はジグザクを描くと書いた。D-アルロースの場合も同様である。



そして、フリート先生の頭の中にはフィッシャー投影式はないと書いた。それは有機化学的な反応を考えるので単糖は立体構造として常に頭の中にも存在するであろう、という意味である。では、私の頭の中には単糖は平面のフィッシャー投影式として存在するか。自分の頭の中のことではあるが、そう簡単に言えないのである。



猛スピードで [A][B][C][D][E] を行ったりきたりして**動き続けている**D-アルロース分子です。これをフィッシャーで認識し表現することが可能であるはずはない。

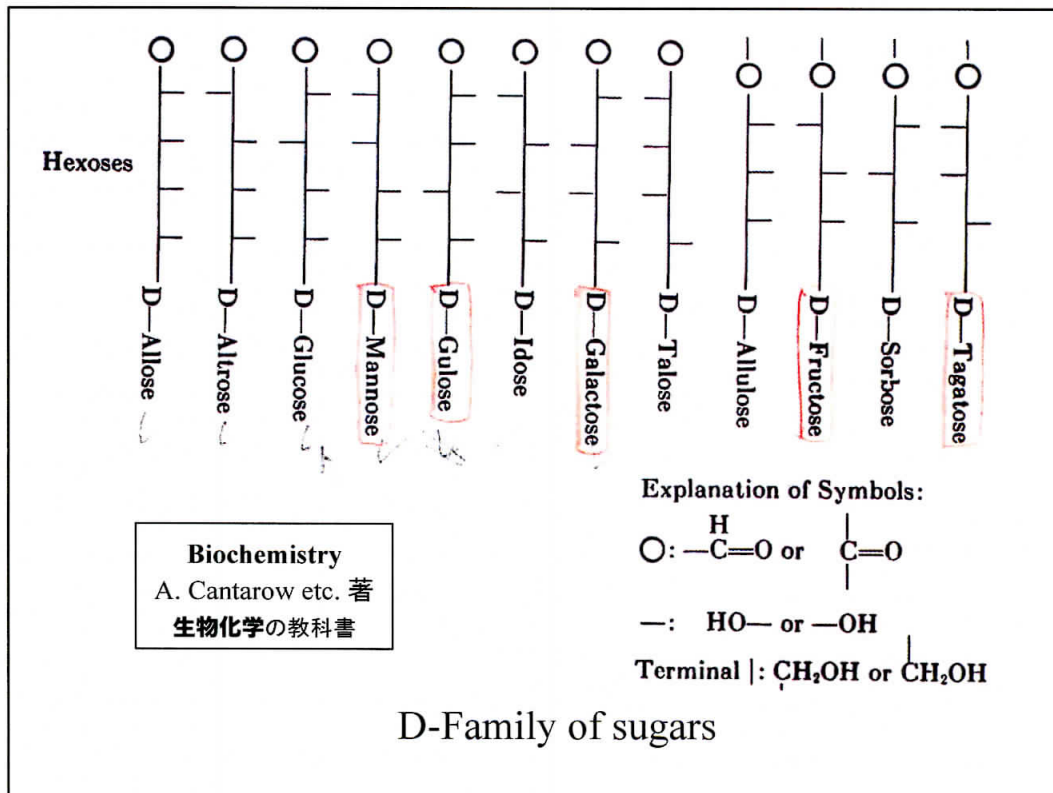
## 2. 私の頭の中の単糖の構造の「変遷」

希少糖生産の研究を始めた時から、単糖の構造をフィッシャー投影式で描いてきた。ただ私の頭の中にある単糖の構造は、時代とともに変化してきたのであった。

### (1) 学生時代

香川大学農学部の特設科目の生物化学を、オリゴ糖の研究をされていた川村信一郎先生に習った。学生の頃の私の頭の中の単糖の構造は、フィッシャー投影式そのものであった。川村先生はピラノース、フラノースも教えて下さった。しかし私の頭の中ではD-グルコースはOHが右左右右とフィッシャー投影式で暗記し、構造を認識していた。当時の教科書を引っ張り出した。川村先生の英語には泣かされたことを思い出した。

そして**新しい発見**があった。この分厚い英語の教科書には D- PsicoseではなくD-alluloseと書かれているのではないか。当時はそんなことなど、気に留めることもなくフィッシャーをこの**暗号のような表記法で暗記した**のであった。



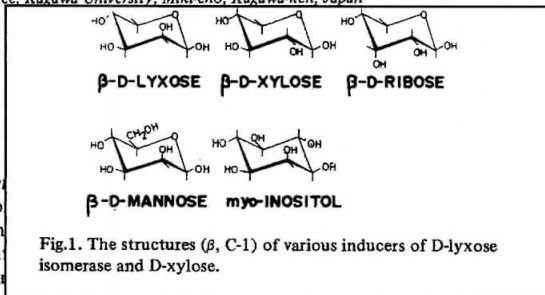
### (2) 多糖の生合成と酵素の誘導研究時代

多糖の生合成の研究、酵素の誘導機構の研究では、単糖の環状構造を用いて議論した。論文にも環状構造を描いた。酵素を誘導する単糖のアノマーの仮説的研究(1977)などを行った時代には、分子模型を机の上いっぱい並べ、多くのアノマーの模型と格闘した。頭の中にはフィッシャー投影式は完全に消えていた。

**SPECULATIVE STUDIES ON AN ANOMERIC SPECIFICITY OF INDUCERS OF D-LYXOSE ISOMERASE**

Ken IZUMORI\* and Kei YAMANAKA

Department of Food Science, Kagawa University, Miki-cho, Kagawa-ken, Japan



**1. Introduction**

We have previously reported that *Mycobacterium smegmatis* seems to be unusual among microorganisms in that the inducer specificity of pentose isomerase is relatively broad [1]. We assumed that the common structure necessary for the induction of D-ribose isomerase is the presence of a C-2 hydroxyl group.

**(3) 希少糖の生産 Izumoring創造時代**

つぎに、希少糖を生産する研究を始めた(1984)。研究は単糖から単糖への転換反応である。この研究を始めてから、あれほど議論に用いてきた環状構造、立体分子模型は完全に姿が消えてしまった。そしてフィッシャー投影式のみで希少糖を認識し、研究を行うことになった。頭の中の単糖の構造もフィッシャー投影式であった。フィッシャーで何ら困難に出くわすこともなく、むしろフィッシャーが幸いしたのであった。

Available online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)

SCIENCE @ DIRECT®

Journal of Biotechnology 124 (2006) 717–722

Journal of BIOTECHNOLOGY

www.elsevier.com/locate/jbiotec

Review

**Izumoring: A strategy for bioproduction of all hexoses**

Ken Izumori\*

Received 2...


**Abstract**

Izumoring is a new concept for the bioproduction of all 34 hexose sugars – using enzymatic and microbial reactions [which epimerizes all ketohexoses and the corresponding aldohexoses and corresponding aldohexoses and corresponding aldohexoses] connected by the biochemical reactions, allowing the design for the bioproduction of all 34 hexose sugars. The ring shows there are 10 hexitols epimerase reactions between the anomeric ring

**(4) フリート先生との共同研究へ**

フリート先生と共同研究を行い始めてから(2004)、ジグザク投影式を度々目にするようになった。メモ用紙に書きながら議論せざるを得ない状況となったからだ。ここに来て、突然大いに困難な状況となった。フリート先生との会話がスムーズに進まない。英語

が苦手であるだけが理由ではなく、フィッシャーとジグザクでの議論がなかなか噛み合わないのである。私は頭の中でジグザクをフィッシャーへ翻訳しなければならず「スムーズな議論」が進まない状況となり、それは今も続いている。




ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

**Tetrahedron Letters**

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/tetlet](http://www.elsevier.com/locate/tetlet)



---

**Conversion of L-rhamnose into ten of the sixteen 1- and 6-deoxyketoheptoses in water with three reagents: D-tagatose-3-epimerase equilibrates C3 epimers of deoxyketoses**

Pushpakiran Gullapalli<sup>a</sup>, Akihide Yoshioka<sup>b</sup>, Sarah F. Jenkinson<sup>c</sup>, George W. J. Fleet<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Rare Sugar Research Center, Kagawa University, 2393 Ikenobe  
<sup>b</sup> Faculty of Agriculture, Kagawa University, 2393 Ikenobe, Miki  
<sup>c</sup> Chemistry Research Laboratory, Department of Chemistry, Uni

6-deoxyketoses in blue   
 6-deoxyhexitols in dark green   
 1-deoxyketoses in red

**ARTICLE INFO**

Article history:  
 Received 29 September 2009  
 Revised 26 November 2009  
 Accepted 4 December 2009  
 Available online 11 December 2009

**ABSTRACT**

The effect of 1-deoxyketoses on the equilibrium between the open-chain and cyclic forms of the corresponding deoxyketoses is studied. The equilibrium constants are determined for the interconversion of the open-chain and cyclic forms of the deoxyketoses. The results show that the equilibrium constants are significantly affected by the presence of 1-deoxyketoses.

© 2009 Elsevier Ltd. All rights reserved.

## (5) 現状など.....

このように頭の中の単糖の構造は変遷した。フィッシャーから環状構造へ、またフィッシャーへと研究対象によって変わったのだ。さらに今になって、**新しい伏兵ジグザク**が出現したのである。現状を表現するとすれば「**フィッシャーの言語を使って話しているが、頭の中の単糖の構造はその場面によって異なる**」状況と言えそうだ。ようやく猛スピードで構造変化する単糖の特徴を理解でき、ジグザクからフィッシャーへの翻訳スピードもあがって来たところである。

フリート先生も同じように感じておられるようだ。私はジグザクは描かないが、フリート先生は私の理解のためにと、時に慣れないフィッシャーをぎこちない手つきで描いて下さる。また、私の描くフィッシャーを個別認識されるスピードが速くなったようである。

~~~~~

次回 No.007 **フィッシャー投影式 (3)** では、フィッシャーとジグザクの比較へ進むことに...?