

グルコースとトレハロースの構造に関する理論化学的研究

(広島大院理¹, 広島大 QuLiS²) ○吉川 太基^{1,2}, 赤瀬 大^{1,2}, 相田 美砂子^{1,2}

Ab initio conformational study of glucose and trehalose

(Grad. Sc. Sci.,¹ QuLiS,² Hiroshima Univ.)

○Taiki Yoshikawa,^{1,2} Dai Akase,^{1,2} Misako Aida^{1,2}

【諸言】

グルコース (glucose) は $C_6H_{12}O_6$ で示される単糖 (図 1) であり、6 員環構造であるピラノース型で存在している。グルコースには C1 の不斉炭素原子における立体配置の違いがあり、アノマー (α , β) とよばれている。一方、トレハロース (trehalose) は $C_{12}H_{22}O_{11}$ で示される非還元性の二糖類 (図 3) であり、2つの α -グルコースが C1 位同士でグリコシド結合した構造である。トレハロースにも立体異性体があり、その中に多くの配座が存在している。その配座は OH 基の二面角だけでなく、グリコシド結合の二面角や CH_2OH の二面角によっても異性体を区別することができる。気相中の糖類の配座の安定性には分子内水素結合が大きく影響する。本研究では気相中のグルコースとトレハロースの構造を明らかにする。計算には Gaussian 09 プログラムを用いた。

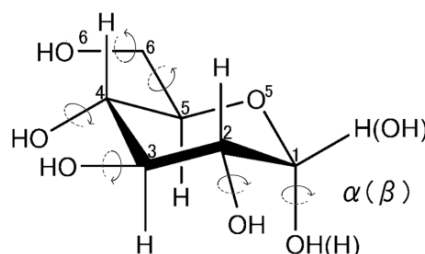


図 1. グルコースの構造

【計算方法-1 (グルコース)】

グルコースは CH_2OH の二面角と OH 基の二面角を考えて作ったコンフォーマー合計 24 ($\alpha \times 12$, $\beta \times 12$) の初期構造を MP2/aug-cc-pVDZ で構造最適化し、22 ($\alpha \times 11$, $\beta \times 11$) の安定構造を得た。

【結果と考察-1 (グルコース)】

グルコースのコンフォーマーの相対エネルギーとそれぞれで最も安定なコンフォーマーの構造を図 2 に示す。計算したコンフォーマーの中では、 β -グルコースより α -グルコースのコンフォーマーの方が安定であることが見出された。また、OH基は分子内水素結合ネットワークを形成しており、その向きが時計回り方向 (c) よりも反時計回り方向 (r) に向いている方が安定であることが見出された。

O5-C5-C6-O6 の二面角	C5-C6-O6-H の二面角
m: $\sim -60^\circ$	g: $\sim \pm 60^\circ$
p: $\sim +60^\circ$	a: $\sim 180^\circ$
t: $\sim 180^\circ$	

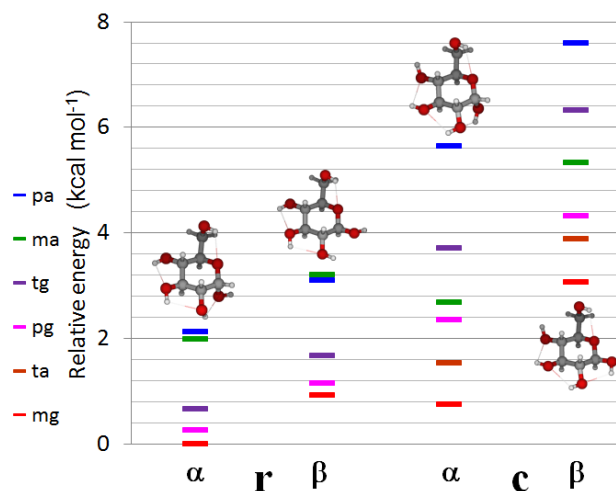


図 2. グルコースの相対エネルギー

【計算方法-2 (トレハロース)】

トレハロース (図3) は CH_2OH の二面角と OH 基の二面角の他にグリコシド結合の二面角を考え、135 のコンフォマーを初期構造とした。それらの初期構造を MP2/6-31G* で構造最適化し、負の振動数がないことを確認した。それら構造最適化された構造を MP2/aug-cc-pVDZ で一点計算をすることで相対エネルギーを算出した。

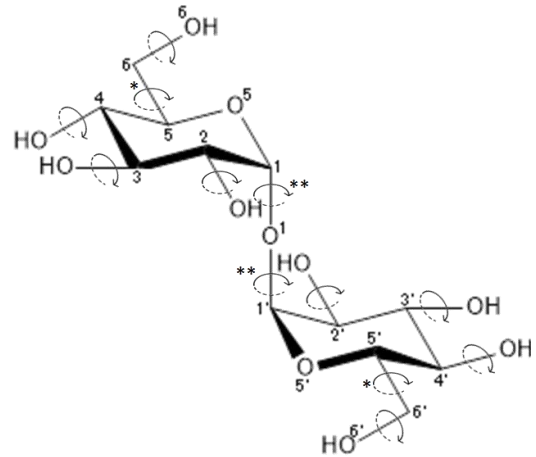


図 3. トレハロースの構造

【結果と考察-2 (トレハロース)】

トレハロースのコンフォマーの相対エネルギーとグリコシド結合の結合角を図 4 に示す。2 つの 6 員環の OH 基の水素結合ネットワークは、それぞれの環で時計回り方向 (c) よりも反時計回り方向 (r) に向いている方が安定であることが見出された。

O5-C5-C6-O6 の二面角*	O5-C1-O1-C1' の二面角**
m: $\sim -60^\circ$	G: $\sim -60^\circ$
p: $\sim +60^\circ$	R: $\sim +60^\circ$
t: $\sim 180^\circ$	T: $\sim 180^\circ$

CH_2OH 基の二面角はグルコースと同様に 3 つに区別した。また、グリコシド結合の二面角によりコンフォマーを区別した。得られたトレハロースの最安定のコンフォマーは、グリコシド結合が GG、 CH_2OH 基が m、その他の OH 基が r の rmGGmr (図 4、図 5 の①) である。これは 2 つの α -グルコースの最安定のコンフォマーがグリコシド結合した構造である。

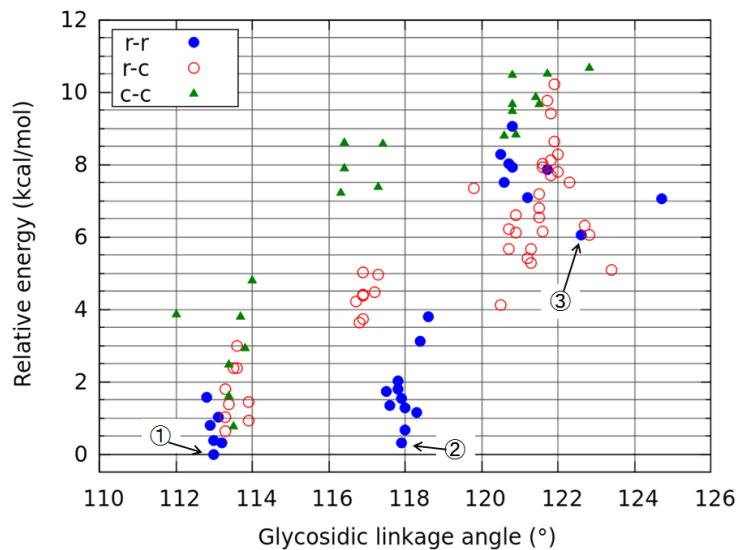


図 4. トレハロースの相対エネルギー

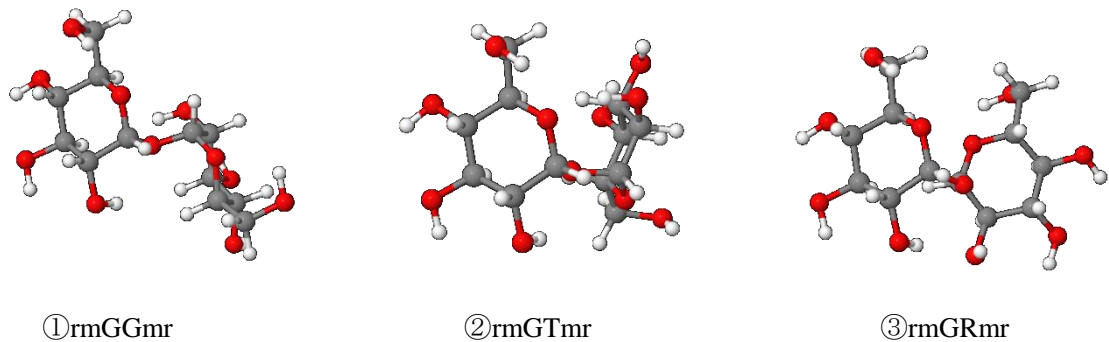


図 5. トレハロースのコンフォマー