

環形成型糖質誘導体の性質に関する計算化学的検討

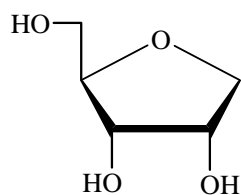
古沢 清孝

産業技術総合研究所 生物機能工学研究部門(〒305-8565 つくば市東 1-1-1)

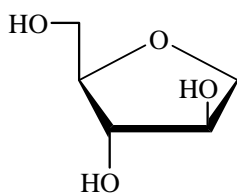
【緒言】多官能性物質である糖質では水酸基を選択的に制御するために多官能性の炭素系及びケイ素系の保護基が利用される。多官能性の化合物同士の反応により環が形成される。ケイ素を含む環状化合物と対応する炭素化合物の比較は構造化学的に興味ある対象である。先に我々はリボフラノースをモデル糖質として、分子内の水酸基間に炭素或いはケイ素を介した架橋型の保護基が導入された場合における生成可能な誘導体間の全エネルギーに基づく比較を報告した。今回はフラノース形五炭糖ではあるがリボフラノースとは立体配置の異なるアラビノース型・キシロース型・リキソース型糖質をモデル糖質として取り上げて検討を行った。モデル糖質はいずれも分子中に3個の水酸基を含んでいる。二官能性試薬と反応することにより5員環及び6員環(或いは7員環)が形成される可能性がある。生成物は速度論的要素と熱力学的要素に支配される。転位反応が可能であれば最も安定な熱力学支配の物質に生成物が変わる。このため生成が予想される物質の相互比較は重要である。我々は核酸及び糖質における保護基の利用法に関する理解を深めることを目的に一連の検討を行っている。

【方法】図に示した五炭糖モデル糖質の炭素及びケイ素環形成型誘導体に対応する構造に対してCONFLEXプログラムを用いて可能な配座異性体を発生させMM2力場により予備的な構造最適化を行った。得られた主要な配座についてGaussian03プログラムを用いて再度構造最適化計算を行い各構造のエネルギー(HF/6-31G*)を求めた。

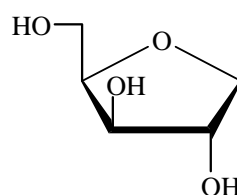
【結果】先の検討ではリボース型糖質において二官能性試薬が水酸基と反応して環を形成する場合には、炭素系及びケイ素系の保護基のいずれであっても5員環型が6員環型よりエネルギー的には有利であった。今回の検討において先のリボース型の安定性と最も対照的な結果を与えたのはキシロース型とアラビノース型であった。キシロース型とアラビノース型では炭素系及びケイ素系の保護基のいずれであっても6員環型が5員環型よりエネルギー的に有利であった。アラビノース型では7員環構造も可能であると考えられる。計算結果によればケイ素系の保護基の場合には7員環が最も安定であり7 > 6 > 5員環の順序となった。結合距離がケイ素系と比べて短い炭素系の場合には二官能性試薬上の置換基の大きさによって安定性が異なることが明らかになった。無置換(水素原子)の場合には7 > 6 > 5員環の順序であったが、置換基がCH₃, t-Buである場合には6 > 7 > 5員環の順となった。リキソース型では安定性の序列は置換基によって異なるという結果が得られた。



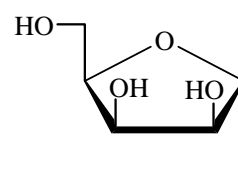
D-リボース型



D-アラビノース型



D-キシロース型



D-リキソース型