

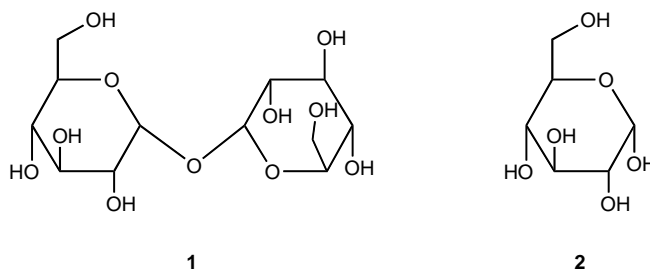
トレハロース関連物質のテラヘルツスペクトルの理論解析

高橋まさえ、川添良幸

東北大学金属材料研究所 (〒980-8577 宮城県仙台市青葉区片平2-1-1)

【緒言】

近年のテラヘルツ波発生技術の進歩により、 200 cm^{-1} 以下の領域の明瞭な遠赤外振動スペクトル(テラヘルツスペクトル)の測定が可能になった。この領域の振動は室温で励起され、生体機能と密接に関連している。我々は、最近、ビタミン B₂の複雑なテラヘルツスペクトルからいくつかの重要な振動モードを、理論解析をもとに同定した[1]。本研究では、非還元性二糖トレハロース(1)について、理論計算により、粉末および結晶試料のテラヘルツスペクトルの振動モード解析を行ったので報告する。トレハロースはグルコース2分子がグリコシド結合したもので、生体内では、エネルギー貯蔵やストレスプロテクタントなどの働きをしている。比較のためにグルコース(2)のテラヘルツスペクトルも検討した。



【方法】

トレハロース、グルコースともいくつかの異性体があるが、ここでは、 α -、 β -トレハロース2水和体、および、 β -D-グルコース1水和体について測定されたテラヘルツスペクトルの、振動モード同定を行った。計算は、無水の β -、 α -トレハロースと β -D-グルコース、および、その水和体について、密度汎関数法(B3LYP)を使って行った。基底関数は、6-31G(d)、6-31+G(d)、6-311++G(d,p)を用いた。

【結果】

α -、 β -トレハロース2水和体、 β -D-グルコース1水和体ともその結晶構造は既知である[2,3]。

はじめに、結晶構造を初期構造とし、無水のグルコースについて構造最適化を行った。計算の結果、図1に示すように、テラヘルツ領域(200 cm^{-1} 以下)に4本の基準振動が得られた(モード1: 67.2 cm^{-1} ; モード2: 93.9 cm^{-1} ; モード3: 111.9 cm^{-1} ; モード4: 145.1 cm^{-1})。これらは、環の変形振動と、ヒドロキシメチル基のねじれ振動(93.9 cm^{-1})であった。次に、水和体のモデル分子の計算を行った。比較するテラヘルツスペクトルは、グルコース1分子に対し水1分子からなる粉末微結晶の結果であるが、結晶中では、グルコース間および、グルコースと水の間で複数の水素結合のネットワークが形成されている。ここでは、モデルとして、グルコースとの間で水素結合を形成していることがわかっている4つの水分子を加えて構造最適化を行った。計算で得られた振動スペクトルには、グルコース分子内基準振動4本に加えて、水に起因する多数の基準振動モードが現れた。グルコース分子内振動モードについてみると、モード3、4は振動数、強度とも大きな変化はみられなかったが、モード1、2は強度が著しく減少した。特に、モード1については、その傾向が顕著であった。また、モード2と3の振動数が近接し、グルコース分子内振動としては、見かけ上3本のピークが観測されると期待される。実測スペクトルとみると、4Kで観測されたテラヘルツスペクトルのうち、水分子に起因すると考えられるシャープなピークを除くと、3本のグルコース分子内振動モードと考えられるピークが観測された。実際の結晶では、水和体の計算で加えた4分子の水は、さらに他のグルコース分子と水素結合を形成しているので、このモデル計算では、水の関与するモードについて実験との詳細な比較検討は適当ではない。

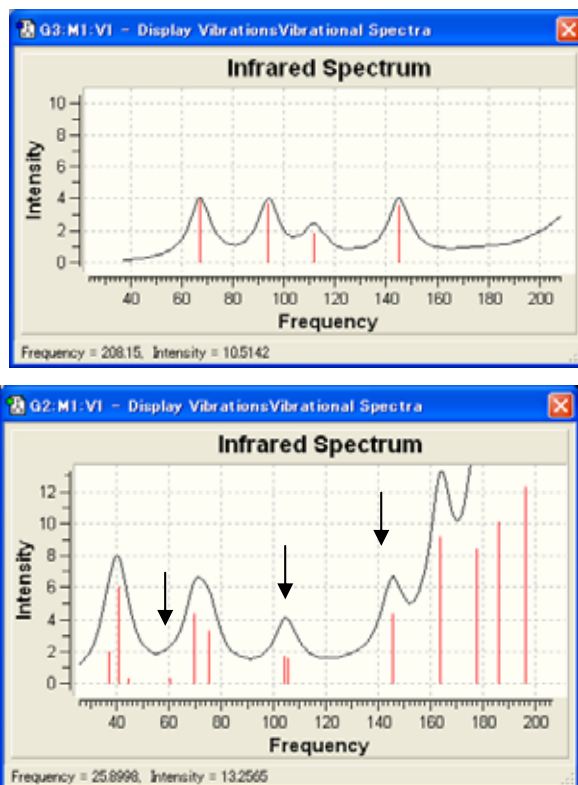


図1. グルコース(上)とグルコース4水和体(下)の遠赤外振動スペクトルの計算結果。矢印はグルコース分子内振動モードを示す。

同様に、トレハロースについても、無水体と2水和体について、構造最適化と振動解析の計算を行った。無水トレハロースの基準振動モードの計算結果からは、テラヘルツ領域の複雑なスペクトルが得られた。しかし、水和体になると、多くのモードはその赤外吸収の強度が著しく減少した。実測のトレハロース2水和体テラヘルツスペクトルでは、 100 cm^{-1} から 200 cm^{-1} の領域のシグナルは、ブロードで複雑な微細構造を持っており、解析が困難である。 100 cm^{-1} 以下には、水分子由来のシャープなピークに加えて、2本の分子内振動と考えられるピークが観測された。トレハロース2水和体の計算でも、この領域には2本の比較的強度の強いピークが得られた。

固体のテラヘルツスペクトルには、分子内振動、分子間振動に加え、結晶を形成していることによる格子振動のモードを考慮する必要があるが、今回は、分子に着目して解析を行った。本試料に関しては、分子および、その水和体分子を考慮することで、実測されたスペクトルを比較的よく説明できた。当日は単結晶の偏向テラヘルツスペクトルについても議論する。

【謝辞】 テラヘルツスペクトル測定データは、東北大学電気通信研究所伊藤弘昌教授、理化学研究所フォトダイナミクス研究センター石川陽一研究員に協力提供して頂いた。また、トレハロース結晶試料は、三重大学橋本教授、亀岡教授、林原生物化学研究所茶園博士に作成して頂いた。

【参考文献】

- [1] M. Takahashi, Y. Ishikawa, J. Nishizawa, H. Ito, *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *401*, 475.
- [2] E. Hough, S. Neidle, D. Rogers, P. G. H. Troughton, *Acta Cryst.* **1975**, *B 29*, 365.
- [3] G. M. Brown, D. C. Rohrer, B. Berking, C. A. Beevers, R. O. Gould, R. Simpson, *Acta Cryst.* **1972**, *B28*, 3145.