

ジシロキサン架橋を含む糖質誘導体の計算化学的検討

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】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。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(5員環及び6員環)間の全エネルギーに基づく比較を報告した。現在、ケイ素系保護基としてジシロキサン結合(Si-O-Si)を含むものが実用的に広く利用されるようになってきている状況があり、今回はジシロキサン架橋が形成された場合を中心に検討を行った。モデル糖質としたリボフラノースは分子中に3個の水酸基を含んでいる。ジシロキサン架橋型二官能性試薬と反応することにより7員環及び8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、転位反応が可能であれば最も安定な熱力学支配の物質が最終的に生成する。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。

【方法】モデル糖質としたリボフラノースの環形成型誘導体に対応する構造について 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、各構造の構造情報とエネルギー(HF/6-31G*)を求めた。

【結果】ジシロキサン結合の構造上の特徴の一つに Si-O-Si 角が大きいことが挙げられる。6員環化合物であるヘキサメチルシクロトリシロキサンでは 132° 、8員環化合物であるオクタメチルシクロテトラシロキサンでは 142° との報告があり、p d 結合によるものと考えられている。さらに環の構造には平面性が高い例が知られている。エネルギーに着目した検討ではジシロキサン架橋の7員環と8員環を比較するとケイ素原子上の置換基が高くなる時7員環が有利になる傾向が認められた。これはイソプロピル基を置換基とする実験例で認められた序列と一致する。Si-O-Si角は置換基の高さと共に増加したがイソプロピル基の場合7員環で 136° 、8員環で 158° と計算された。X線結晶構造解析から得られた結果と良く一致した。

