

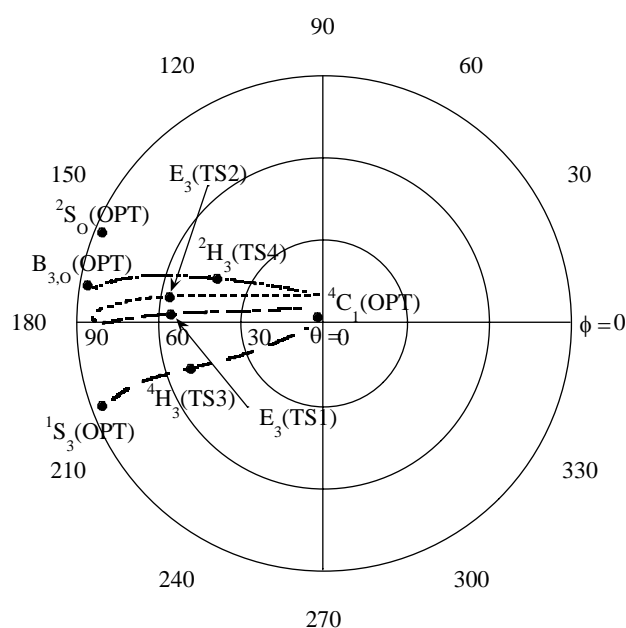
## 密度汎関数法によるイドースの環配座の変換経路. II

○栗原庸次、上田一義（横国大院工）

<序論> ピラノース糖類の環配座は、D 体では  ${}^4C_1$  が安定であり、L 体では  ${}^1C_4$  が安定である。しかし、アルトローズとイドースでは、 ${}^4C_1$  と  ${}^1C_4$  に平衡があり、同程度の安定性がある。イドースは、ヘパリンなどの生体分子には欠かせない糖であり、構造の柔軟性と機能との関連も指摘されている。また、イドースはネジレ船型 ( ${}^2S_0$ ) ととも平衡にある。Ernst らは、 ${}^4C_1$  から  ${}^2S_0 \sim B_{3,0} \sim {}^1S_3$  へ変換すると述べている<sup>1)</sup>。しかし、実際の変換経路や遷移状態については明らかになっていない。そこで当研究では、イドースの  ${}^4C_1$  から  ${}^2S_0 \sim B_{3,0} \sim {}^1S_3$  への環配座の変換に注目し、その経路を密度汎関数法により求めた。

<方法> イドースには 5 つのヒドロキシ基と 1 つのヒドロキシメチル基があり、それぞれに安定な 3 つの配座が考えられ、 $3^6=729$  通りの回転異性体の可能性がある。 ${}^4C_1$ ,  ${}^2S_0$ ,  $B_{3,0}$ ,  ${}^1S_3$  の安定構造を求めるため、HF/4-31G で 729 通りの構造最適化をおこない、安定な構造に対して B3LYP/6-31G\*\* でさらに最適化した。 ${}^4C_1$  と  ${}^2S_0$  の配座変換の遷移状態 (transition state: TS) を B3LYP/6-31G\*\* で求め、エネルギー差を B3LYP/6-311++G\*\* で計算した。

<結果と考察>  ${}^4C_1$ ,  ${}^2S_0$ ,  $B_{3,0}$ ,  ${}^1S_3$  では  ${}^4C_1$  が最も安定であり、 ${}^2S_0$ ,  $B_{3,0}$ ,  ${}^1S_3$  とのエネルギー差は、1.03, 0.45, 3.80 kcal/mol である。 ${}^4C_1$  からの 4 つの環配座変換経路とその遷移状態を見出した。Cremer-Pople の puckering パラメータを用いて Figure 1 に示す。TS1 から TS4 の虚の振動数は -110.3, -110.4, -109.3, -126.2  $\text{cm}^{-1}$  であり、 ${}^4C_1$  とのエネルギー差は 5.21, 5.61, 8.11, 7.86 kcal/mol である。虚の振動モードは、ピラノース環の酸素原子の面外振動である。つまり、TS 構造からピラノース環酸素原子の上下方向の動きで  ${}^4C_1$  あるいは  $B_{3,0}$ ,  ${}^1S_3$  へと環配座の変換をおこなっていると考えられる。TS1 と TS2 のエネルギー差は、ほとんどなく、ともに  $E_3$  であり  ${}^4C_1$  から  $B_{3,0}$  への環配座の変換は  ${}^4C_1 \sim E_3 \sim B_{3,0}$  の経路をとることが明らかとなった。

Figure 1. イドースの  ${}^4C_1$  からの配座変換経路

${}^4C_1$  から  $B_{3,0}$  への環配座の変換は  ${}^4C_1 \sim E_3 \sim B_{3,0}$  の経路をとることが明らかとなった。

1) Ernst, S.; Venkataraman, G.; Sasisekharan, V.; Langer, R.; Cooney, C. L.; Sasisekharan, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2099-2107.