

密度汎関数法によるグルコースの環配座変換

○栗原庸次、上田一義（横国大院工）

<序論> D-グルコースの構造は、実験と計算の両方でよく研究されている。安定な 4C_1 構造におけるH5-C5-C6-O6 二面角の回転異性体について詳しく検討されているが、環配座の変化についての研究は、ほとんどない。当研究では、B3LYP/6-311++G**の計算によりβ-D-グルコースの 4C_1 構造に至る遷移状態を見出すことを目的とした。このレベルの計算において、β-D-グルコース 4C_1 は、反時計回りのOH基をもち、C5-C6結合に関して、O5-C5-C6-O6とC4-C5-C6-O6がgtの構造が安定である(Figure 1)¹⁾。

<方法> 当研究室では、α-L-イドースの環配座変換として ${}^4C_1 \sim E_3 \sim B_{3,0}$ の経路を見出している²⁾。そこで、β-D-グルコースでも E_3 構造を中心に遷移状態を探した。遷移状態の出発構造は、OH基の向き(時計回り(c)、反時計回り(cc))とC5-C6結合に関する二面角(gg、gt、tg)を組み合わせた。遷移状態から他の環構造への変化は、固有反応座標(IRC)計算で確認した。すべての計算は、B3LYP/6-311++G** (Gaussian03 プログラム)でおこなった。

<結果と考察> 得られた遷移状態をTable 1 に示す。遷移状態に対する虚の振動は、いずれも環を形成しているO5の面外振動である。 4H_3 -c'-tgの虚の振動をFigure 2に示す。 4H_3 -c'-tgのIRCの結果は、一方は 4C_1 に、他方は 1S_3 構造に向かっている。発表当日に詳細を報告する。

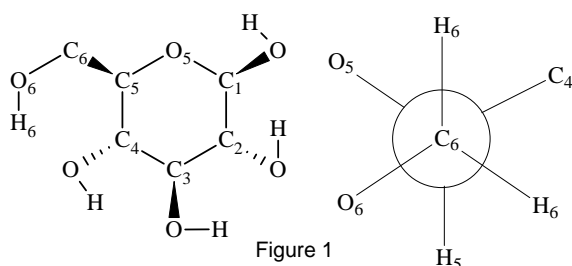


Figure 1

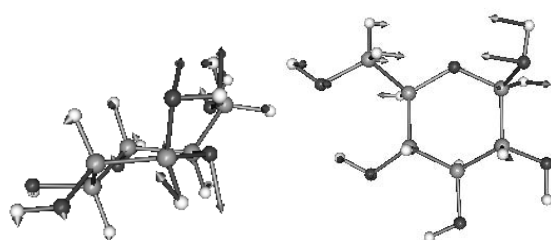


Figure 2

Table 1. B3LYP/6-311++G**によるβ-D-グルコースの最適化構造と遷移状態

	4C_1 -cc-gt ^{a)}	4H_3 -cc-gg	E_3 -c-tg	4H_3 -c'-tg ^{b)}	E_1 -c-tg
Energy (a.u.)	-687.4039	-687.3882	-687.3880	-687.3912	-687.3783
ΔE (kcal/mol)	0.000	9.908	10.016	7.969	16.074
imaginary frequency (cm ⁻¹)	---	-86.557	-94.799	-102.221	-64.444

a) 文献1の最適化構造

b) C1のOH基の向きだけが反時計回り

1) Appell, M.; Strati, G.; Willett, J. L.; Momany, F. A. *Carbohydr. Res.* **2004**, 339, 537-551.2) Kurihara, Y.; Ueda, K. *Carbohydr. Res.* **2006**, 341, 2565-2574.