

シクロデキストリンの一級アルコール部の配座に関する計算化学的研究

藤山亮治

高知大学理学部物質科学科(〒780-8520 高知市曙町2丁目5-1)

【緒言】 シクロデキストリンは環状オリゴ糖で、現在工業的に生産され、食品、医薬品を中心に利用されている。化学構造的にはシクロデキストリンは分子の中心に筒状の大きな空洞があり、研究としてこの空洞を利用した超分子化合物の研究が盛んに行われている。シクロデキストリン超分子の構造と機能を理解するためには立体的な知見が必要であるために、X線結晶構造の研究が多く報告されてきた。しかしながら、弱い相互作用で結合した超分子の構造は揺らいていると予想されるので、分子レベルでの運動に関する研究は、基礎研究として魅力的な課題であるとともに新規な応用を考えるときにも有用な情報を与えてくれる。本研究では、シクロデキストリン超分子の研究に先立ち、シクロデキストリンの構造、水素結合とCH-CH₂OH結合の回転について分子起動計算により調べたので報告する。

【方法】及び【結果】 - シクロデキストリンの様々な構造を gaussian プログラムの AM1 法を用いて行った。CH-CH₂OH 結合の回転には 2 つの安定化構造があり、図に示したように隣の CH₂OH 基との水素結合の向きが逆になっている構造であった。この 2 つの構造で 6 つの一級アルコール CH₂OH 部を、0、60、120、180、240 度ずつ回転させた後、さらに 6 つの CH-CH₂OH 結合をそれぞれ同じ角度回転させ（すなわち、同じ速度で回転していると仮定し）て計算を行った。図の 2 つ構造は C₆ 対称で、一級アルコール CH₂OH を、0、60、120、180、240 度ずつ、回転させると、それぞれ C₆、C₁、C₂、C₃、C₂ 対称性を持っている。この対称性の規則性から、回転エネルギー障壁はきれいな曲線となるように予想されるが、期待に反して、エネルギー障壁はいろいろな曲線を与えた。また、図に示した 2 つの構造で、それぞれ角度をずらした回転は、構造的に水素結合の向きが逆であるだけであるにもかかわらず、回転エネルギー障壁曲線はまったく異なったものになった。これは、筒状骨格が比較的柔らかく、構造を容易に変化させることによる。現在はまだ計算途中であるが、6 つの一級アルコール CH₂OH が C₆ 対称を保ちながら回転する 0 度での回転エネルギー障壁の差（谷と山の差）が一番大きく、対称性の最も低い C₁ 対称の回転、すなわち隣同士が 60 度ずれて回転する回転エネルギー障壁の差が一番小さいことから、 - シクロデキストリンの一級アルコール CH-CH₂OH の回転は、水素結合が切れて、隣同士の回転が 60 度ずれた回転をしていると推定される。詳しい結果については当日報告する。

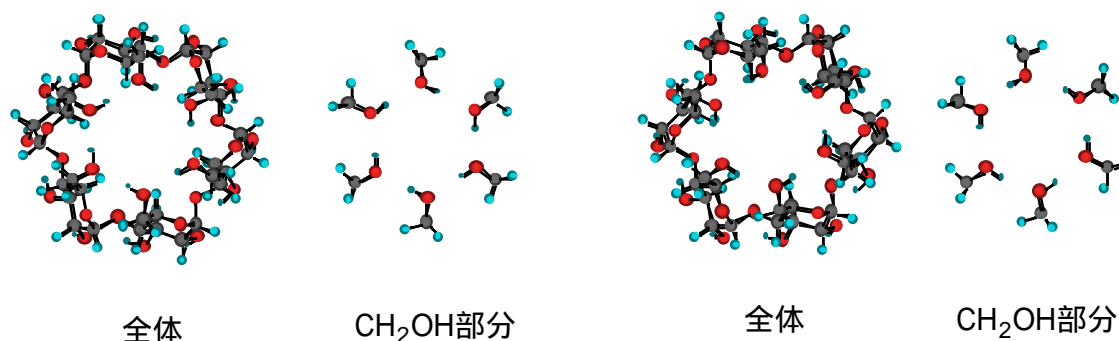


図1 . AM1法による - シクロデキストリンの最適化幾何構造