

(1→4)-β-D-ガラクトンのコンフォメーションの予想*

田中 文男*¹・溝口 幸子*²・首藤勇一郎*³
岡村 圭造*³・小川 宏蔵*⁴・越島 哲夫*¹

Estimation of the Conformation of (1→4)-β-D-galactan*

Fumio TANAKA*¹, Yukiko MIZOGUCHI*²,
Yuuichiro SHUTO*³, Keizo OKAMURA*³,
Kozo OGAWA*⁴ and Tetsuo KOSHIIJIMA*¹

(昭和61年8月4日受理)

The conformation analysis for (1→4)-β-D-galactan was carried out with the use of packing analysis. From the potential energy calculation, the best conformation model was obtained. It was a 6_1 helix with 19.2 Å fiber repeat. The most stable position of O6 oxygen was the tg one.

概 要

パッキングアナリシスの手法を用いて (1→4)-β-D-ガラクトンのコンフォメーション解析を行い、一本の分子鎖に可能なコンフォメーションを予想した。エネルギー計算の結果からは繊維周期が 19.2 オングストローム付近の右巻き 6_1 らせんで O6 の酸素原子が tg の配置を取る時にエネルギー的に最も安定であることがわかった。

1. 緒 論

植物体中にはいろいろな構造を持った種々の多糖が存在しているが、それらの多糖の違いはそれらを構成する単糖の種類とその結合様式の違いである。この組合せの多様性により様々な多糖が分類され、更に分岐等を考えるとその構造の種類は膨大なものとなる。このことを反映して、植物体中で多糖の果たしている役割は多岐にわたっている。

例えば β-D-グルコースより構成されるセルロースの分子鎖はグリコシド酸素がエンド、テイルともにエカトリアル位にあり、しかもそれは 1 位と 4 位の炭素原子に結合しており、それ故に分子鎖は伸びきったリボン状の状態がエネルギー的には最も安定となり、隣合う残基との相互作用を最小にするようなコンフォメ

* 本報を「機能性多糖の分子設計 (第一報)」(Molecular Design of Functional Polysaccharides. Part I) とする。

*¹ 木材化学部門 (Research Section of Wood Chemistry)

*² 近畿大学農学部 (Faculty of Agriculture, Kinki University)

*³ 京都大学農学部 (Faculty of Agriculture, Kyoto University)

*⁴ 大阪府立放射線中央研究所 (Radiation Center of Osaka Prefecture)

ーションを求めると二回らせん軸を持ったジグザグ状の分子鎖形態が求まり、リジッドな構造が予想され、しかも結晶化し易く、それを反映してセルロースは植物体中では主として骨格物質として存在し、強度的機能をうけもち、その結晶は強度的機能をフルに発揮できるような配向状態を取っている¹⁻⁵⁾。

一方、デンプンはセルロースと同じくグルコースより構成されているが、セルロースの場合と違って α -D-グルコースより構成されるため、1位の炭素原子に付くグリコンド酸素がアキシシャル位であることから分子鎖は伸びきった状態を取るには立体障害が大きく、らせんを描いた方が立体障害は小さく安定となり、必然的にらせんの形状を取り易く、それ故に外部からの力学的衝撃にも柔軟に対応でき、物理的環境の変化にも比較的安定して存在しうる構造であることから貯蔵物質、或は充填物質として最適の構造である。それを反映してデンプンは植物体中に貯蔵栄養源として存在している。

また、海藻の一種であり、カンテンの元となるテングサ中の (1 $\rightarrow$ 6)- α -D-ガラクトンは残基間に C—O—C の結合以外に C5—C6 の C—C 単結合を含み、残基間に C—O—C—C の三つの回転可能な単結合が含まれることになり他の分子鎖形態に比べ更にフレキシブルとなり、分子鎖はランダムコイルの形態を取り易く、単独又は複数の分子鎖間で互いに絡み合い、それらの間に比較的大きな空隙を形成し易く、その空隙に水分子等を保持し易いことから、ゲル形成能が高く、コマーシャルベースでの多岐に渡る用途が考えられている。

これらのことから、多糖分子鎖の化学構造もさることながら、その化学構造の違いにより生じる物理的な構造、或はコンフォメーションの違いがその多糖分子の示す種々の特性・機能に重大な影響を与えている事は明らかである。したがって、多糖分子にさまざまな側鎖や官能基を導入し、それらの主鎖との相互作用を利用して、主鎖の取り得るコンフォメーションに若干の変化を加える事が出来ればその多糖に新しい特性と機能を付与出来る筈である。そのためには、予め多糖分子鎖の三次元構造と特性・機能との関係を把握しておくことが重要である。そこで我々は種々の多糖分子のコンフォメーション解析を行い、その構造と特性・機能の関係を明らかにし、多糖化学の分野に高分子の分子設計の概念を導入した新しい研究分野を開拓し、多糖を原料として希望どうりの特性・機能をその多糖に付与し機能性多糖分子としての新しい用途を開発することを目指して本研究を企画した。

通常、物質中の分子の物理的な構造、性質、コンフォメーション等を明らかにするには、X線、電子線、中性子線等による回折現象を利用し更にスペクトロメトリックなデーターや熱力学的なデーターを補助的に利用するのが一般的である。しかしながら、多糖分子のような高分子物質の回折像は不鮮明なことが多く、又回折スポットの数も著しく少ない。したがって、このような場合にはコンピューターモデル化法を併用して、予め分子鎖の可能なコンフォメーションのモデルを求めて置き、実際に回折法から得られる実測値でそのモデルをリファインする方法を取る以外に適当な方法は見あたらない。

勿論、このような手法は結晶学的手法を基本にしているため、得られる構造は分子鎖の平均的な構造であり、現実には分子鎖は熱振動により常にそのコンフォメーションを変化させていることから分子内の全ての原子がそのような平均的な構造の位置に固定されている訳ではなく、その平均的構造から統計的な分布を持ってずれている筈である。このことが多糖分子鎖に更に複雑な機能を付与する原因になっているのである。しかしながら、このような問題は多糖分子鎖の平均的な構造が明らかになればそれをもとに統計的手法を取り入れて分子内の原子の運動のシュミレーションを行えば解決する類のものである。したがって、多糖分子鎖の平均的なコンフォメーションを明らかにすることはやはり多糖分子の様々な機能を解明する上で重要な意味を持っているのである。

そこで先ず我々は圧縮アテ材中に含まれる (1 $\rightarrow$ 4)- β -D-ガラクトンについてコンフォメーション解析を行うことにした。 β -D-ガラクトースの構造は C1 位の水酸基がエクソトリアル位であり、C4 位の水酸基がアキシシャル位である点等に除けばデンプンの構成単位である α -D-グルコースと基本的には類似の「形」をしている。つまり、リング内の原子の配列とそのコンフォメーション及び側鎖の位置の違いを無視してリン

グを1枚の六角形の平板と考えれば基本的に同じ「形」をしているのである。従って、α-D-グルコースとβ-D-ガラクトースはエンドとテイルの配置が逆ではあるものの、この両者が(1→4)-結合したホモポリマーを形成した時には両者の主鎖のコンフォメーションは類似の構造をとり、違いがあればそれは側鎖の立体障害による主鎖への相互作用の違いによるのではないかと予想される。

BLUHM ら⁶⁾により計算された多糖のコンフォメーションエネルギーの $\phi-\psi$ マップによると、(1→4)-β-D-ガラクトンのホモポリマーの分子鎖はターン当りの残基の数が約6個であり、らせん軸に投影された残基の長さが約3オングストロームであると予想された。一方、(1→4)-α-D-グルカンのそれと同じくターン当りの残基の数が約6個であり、らせん軸への投影の長さが約3オングストロームであると予想されている。従って、このことから(1→4)-β-D-ガラクトンと(1→4)-α-D-グルカンが類似の構造を取るであろうことは予想される。

実際には、Wu ら⁷⁾の報告によると(1→4)-α-D-グルカンは繊維周期10.52オングストロームの3₁或は3₂の単一らせん、又は繊維周期21.04オングストロームの6₁或は6₅の二重らせんのコンフォメーションを取っていることが明らかになっている。この値はBLUHM ら⁶⁾の予想とそれ程かけ離れてはおらず、ほぼ予想どおりと考えて差し支えないと思われる。

したがって、(1→4)-β-D-ガラクトンのホモポリマーのコンフォメーションも基本的には6回らせん軸を持っており、その繰返し単位は3オングストロームの6倍である18オングストローム程度であろうと考えられる。

そこで、本研究では(1→4)-β-D-ガラクトンのホモポリマーのコンフォメーションとして6₁, 6₂の右巻き及び左巻きらせん、更に6₃のらせんを考え、繊維周期として18オングストロームの前後15~22オングストロームの範囲について残基のらせん軸への投影高さを0.1オングストローム毎に変えてパッキングアナリシスを行い、最も安定なコンフォメーションを予想することにした。

2. パッキングアナリシスの方法

本研究に用いたパッキングアナリシスの手法は非結合原子間の反発エネルギーのみを考慮して(引力は無視している)、その反発エネルギーの総和が最小になるような分子鎖のコンフォメーションを求めるものであり、基本的にはZUGENMAIER and SARKO⁸⁾の手法に基づいている。なお、計算にはFORTRAN IVで書かれた彼らのコンピュータープログラムPS79を基に京都大学大型計算機センターの計算機システムFACOM/M382のOS IV/F4-MSP上でのFORTRAN 77のもとで動くTSSバージョンに書き改めたPS86Kを使用した。

分子鎖を充填するための格子はa軸、b軸を極めて大きく取り(実際には1000オングストロームとした)、c軸(繊維軸)だけを15オングストローム~22オングストロームの範囲で適当に変えて、その格子内に1本の分子鎖だけを充填するものとしてフリーチェインのコンフォメーションを求めた。このようにすることにより、隣合う分子鎖間の相互作用によるコンフォメーションの変化を回避し、1本の分子鎖の分子内相互作用のみを考慮したコンフォメーションを求めることが出来た。以下にZUGENMAIER and SARKO⁸⁾の説明に従ってパッキングアナリシス法の概略を説明する。

この手法は基本的には炭化水素に対しWILLIAMS⁹⁾が考案したポテンシャルエネルギーの計算法に基づいており、リジッドな分子を格子内で対称要素を保ったまま動かし、非結合原子間の反発のポテンシャルエネルギーの総和が最小となるような各原子の座標を求めるものである。この際、非結合原子間の反発のポテンシャルエネルギー関数を次式で近似した。

$$\begin{aligned} \varepsilon_r &= w(d_0 - d_{ij})^2 & d_{ij} < d_0 \\ \varepsilon_r &= 0 & d_{ij} \geq d_0 \end{aligned} \quad (1)$$

ここで, d_{ij} は非結合原子間距離, d_0 はその標準値であり, w は重み因子である。各々の非結合原子の対に対しては炭水化物において全て同一の値を持っているものとし, その値としては表1に示した ZUGENMAIER and SARKO¹⁰⁾ の値を用いた。

(1→4)- β -D-ガラクトンのパッキングアナリシスを行うに当たり, 分子鎖をパックする格子としては単純格子を考えた。なお, 分子鎖の並進対称, 回転対称のオペレーターは次式で与えられる。

$$\mathbf{T} = (0, 0 \quad 0, 0 \quad n \cdot h) \quad (2)$$

$$\mathbf{R} = \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta & 0 \\ -\sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (3)$$

表1 反発エネルギーの計算に用いるパラメーター

非結合原子間 相互作用の種類	非結合原子間 距離の標準値	重み因子
O...O	3.60	3.00
O...C	3.60	3.00
O...H	3.25	1.40
C...C	3.70	3.00
C...H	3.30	1.35
H...H	3.20	0.50
O...O (H-bond)	2.80	20.0

表2 β -D-ガラクトース残基構成原子のデカルト座標の初期値 (単位: オングストローム)

原子の種類	x 座標値	y 座標値	z 座標値
O (4)	6.573	5.684	3.302
C (4)	5.205	6.082	3.189
C (1)	4.461	6.372	5.944
C (3)	5.020	7.475	3.786
C (2)	5.292	7.463	5.288
C (5)	4.303	5.109	3.955
O (5)	4.696	5.118	5.338
O (2)	4.920	8.737	5.814
O (3)	5.826	8.424	3.105
C (6)	4.423	3.678	3.482
O (6)	3.619	2.822	4.298
H (1)	3.505	6.582	5.830
H (2)	6.201	7.305	5.491
H (3)	4.138	7.709	3.666
H (4)	4.872	6.116	2.272
H (5)	3.392	5.370	3.874
H (6A)	5.277	3.443	3.450
H (6B)	4.088	3.652	2.541
O (1')	4.814	6.252	7.288

ここで、 n は一つの格子内の分子鎖の残基の順番、 h はらせん軸への残基の投影高さ、 θ は $\pm 2\pi/(1$ ターン当りの残基の数)である。

また、ガラクトース残基を構成する各原子の座標の初期値として LONGCHAMRON¹¹⁾の決定した β-D-ガラクトースの結晶中での値を用い、ヴァーチャルボンド (4.393 オングストローム) は一定であると言うコンストレインをもうけ、主としてコンフォメーション角を変化させることにより最適の構造を求めた。表 2 にデカルト座標系に換算した β-D-ガラクトース残基構成原子の座標の初期値を示す。なお、水酸基の水素原子はパッキング時の反発のポテンシャルエネルギーへの寄与が少ない⁸⁾ので省略した。

なお、最適の構造が見つかったかどうかの判定は、以下の基準に従って行った。

- (1) 正しい構造は最も低い反発のポテンシャルエネルギーを示す。
- (2) 正しい構造には不合理なショートコンタクトは含まれておらず、ポテンシャルエネルギーのパラメーターが少々変化しても最も接近したコンタクトさえも不合理な迄に小さくなることはない。
- (3) 水素結合は可能な限り最大限の数だけ形成されている。

3. 結果と考察

表 3 に繊維周期 15 オングストローム～21.6 オングストロームの間の単純格子において (1→4)-β-D-ガラクトンの分子鎖が 6_1 , 6_2 の右巻き及び左巻きらせん、更に 6_3 の右巻きらせんのコンフォメーションを取った場合の各ガラクトース残基間のグリコシド結合の結合角の値を示す。

表 3 各コンフォメーションにおける β-(1→4)-D-ガラクトン分子鎖中の各ガラクトース残基間のグリコシド結合角の値 (単位：度)

繊維周期	6_1	6_2	6_3	6_4 (-6_2^*)	6_5 (-6_1^*)
15.0	123.341	117.979	120.952	113.273	122.057
15.6	122.706	118.214	121.891	115.158	121.376
16.2	122.031	111.828	122.267	117.068	120.654
16.8	121.314	112.291	123.287	114.317	119.890
17.4	120.549	112.808	110.115	116.382	119.079
18.0	119.735	113.379	114.682	114.279	118.218
18.6	118.866	114.006	115.862	117.098	117.303
19.2	117.936	114.690	112.871	115.310	116.328
19.8	116.940	115.433	114.324	113.999	115.285
20.4	115.868	116.237	115.893	116.322	114.167
21.0	114.710	117.102	113.527	115.546	112.964
21.6	113.453	113.269	115.535	115.156	111.879

* 負号 (－) は左巻きらせんを表す。

表 4 には入手出来た範囲において、X線回折の実験データに基づいた種々の多糖分子鎖の標準的なコンフォメーションにおけるグリコシド結合角の値を示した。一方、ARNOTT¹²⁾の報告によると (1→6)-型のグリコシド結合を除くと、二つのピラノース環の間のグリコシド結合角 C—O—C の値は 115.7°～117.6° の範囲に有り、その平均値は 116.5° となり、標準偏差は 0.7 であることが示されている。また、RAMACHANDRAN¹³⁾によると、(1→4)-β-型のグリコシド結合の値は 117.5° である。これらを総合すると、表 4 より単一らせんの場合のグリコシド角の値は 114°～118° の範囲に納まるものと考えて差し支えないと思われる。なお、

表4 種々の多糖の標準的なコンフォメーションにおけるグリコシド結合角の値

	多 糖 の 種 類	グリコシド結合角の値
1	(1→3)- β -D-glucan	110.4° ^{a)} (triple strand helix)
2	(1→4)- α -D-glucan	105° ^{b, c)} (double strand helix)
3	(1→4)- β -D-glucan	117.1°~117.5° ^{d)} , 14.8° ^{e, f)}
4	(1→3)- β -D-xylan	115° ^{g)}
5	(1→4)- β -D-xylan	117.5° ^{h)}
6	(1→4)- β -D-mannan	115.3°~117.0° ⁱ⁾

N.B. : 1, 2 以外は全て単一らせん

a) Y. DESLANDES, R.H. MARCHESSAULT and A. SARKO; *Macromolecules*, **13**, 1466~1471 (1980)b) H.-C.H. WU and A. SARKO; *Carbohydrate Research*, **61**, 7~25 (1978)c) H.-C.H. WU and A. SARKO; *Carbohydrate Research*, **61**, 27~40 (1978)d) C. WOODCOCK and A. SARKO; *Macromolecules*, **13**, 1183~1915 (1980)e) W. CLAFFEY and J. BLACKWELL; *Biopolymers*, **15**, 1903~1915 (1976)f) F.J. KOLPACK and J. BLACKWELL; *Macromolecules*, **9**, 273~278 (1976)g) E.D.T. ATKINS and K. PARKER; *J. Polym. Sci., Part C*, No. 28, 69~81 (1969)h) S.M. GABBAY, P.R. SUNDARARAJAN and R.H. MARCHESSAULT; *Biopolymers*, **11**, 79~94 (1972)i) P. ZUGENMAIER; *Biopolymers*, **13**, 1127~1139 (1974)表5 各らせん構造における非結合原子間の不合理なショートコンタクトの数 ($|d_0 - d_{ij}| > 1.0$ の場合の数)

らせん対称の種類	繊維周期 (Å)	ショートコンタクトの数 (箇所)	らせん対称の種類	繊維周期 (Å)	ショートコンタクトの数 (箇所)
6 ₁	19.2	0	-6 ₂	15.6	6
	19.8	0		16.2	8
	20.4	0		16.8	8
	21.0	0		17.4	7
-6 ₁	18.6	3		18.0	11
	19.2	3		18.6	7
	19.8	3		19.2	11
	20.4	2		20.4	11
				21.0	12
6 ₂	15.0	12		21.6	13
	18.6	8	6 ₃	18.0	45
	19.2	8		18.6	44
	19.8	5		19.8	35
	20.4	5		20.4	30
	21.0	5		21.6	26

二重らせん，三重らせんの場合のグリコシド結合角の値がこの範囲を逸脱して若干小さめになっているが，これは分子鎖のパッキングの時に分子鎖間の立体障害によりコンフォメーションが変化を受けたものと解釈される。

そこで表3において 114°～118° の範囲のグリコシド結合角の値を示す場合について 分子鎖のコンフォメーション，繊維周期，各非結合原子間のショートコンタクトの有無，パッキングエネルギーの大小等を調べた。

先ず，表3において取り得る可能性のあるグリコシド結合角を持ったコンフォメーションを示す各々のらせん構造について，式(1)に示した $|d_0 - d_{ij}|$ の項が 1.0 以上の値を取る，現実には有り得ないショートコンタクトがいくつ存在するかを調べた。その結果を表5に示す。表5より右巻きの繊維周期 19.2 オングストローム～21.0 オングストロームの 6₁ らせんの四つの場合だけが不合理なショートコンタクトを持たず，実際に取り得る可能性のあることがわかり，ARNOTT ら¹²⁾の報告に従えばグリコシド結合角 116.94° の繊維周期 19.8 オングストロームの場合が最も可能性が高いことになる。そこで，更にこの四つの繊維周期について O6 酸素原子の配置をも考慮してパッキングアナリシスを進めた。その結果，各繊維周期において最も安定であると考えられたコンフォメーションを表6に示す。

表6 6₁ らせんの安定なコンフォメーションの予想値

繊維周期 (Å)	ポテンシャルエネルギー	グリコシド結合角 (degree)	ショートコンタクト (Å)	コンフォメーション角 (degree)
19.2	9.137	117.936	H1—C4' 2.50	O5—C5—C6—O6 174.240
			C1—H4' 2.47	C4—C5—C6—O6 -66.563
			H6B—H5 2.36	H1—C1—O4—C4 30.409
			H1—H4' 2.25	C1—O4—C4—H4 18.570
19.8	9.362	116.822	H1—C4' 2.48	O5—C5—C6—O6 174.984
			C1—H4' 2.45	C4—C5—C6—O6 -65.935
			H6B—H5 2.37	H1—C1—O4—C4 31.586
			H1—H4' 2.24	C1—O4—C4—H4 19.319
20.4	9.919	115.868	H1—C4' 2.47	O5—C5—C6—O6 174.240
			C1—H4' 2.43	C4—C5—C6—O6 -66.563
			H6B—H5 2.39	H1—C1—O4—C4 32.761
			H1—H4' 2.23	C1—O4—C4—H4 20.145
21.0	10.425	114.710	H1—C4' 2.45	O5—C5—C6—O6 174.240
			C1—H4' 2.41	C4—C5—C6—O6 -66.563
			H6B—H5 2.41	H1—C1—O4—C4 33.970
			H1—H4' 2.22	C1—O4—C4—H4 21.009

表6より反発のポテンシャルの最も低いコンフォメーションは繊維周期 19.2 オングストロームの場合であり，グリコシド結合角の値は ARNOTT ら¹²⁾の報告によるグリコシド結合角の平均値 116.5° より若干大きな 117.936° であった。そして O6 酸素原子の配置は O5 の酸素原子に対し (O5—C5—C6—O6) 174.24° でほぼ trans，C4 の炭素原子に対し (C4—C5—C6—O6) -66.563° でほぼ gauche，即ち tg の配置であった。また，二つの残基間のコンフォメーション角は ϕ (H1—C1—O4'—C4')=30.409°， ψ (C1—O4'—C4'—H4')=18.570° であることがわかった。しかしながら，このコンフォメーションにおいてもなお四つの

表7 β -ガラクトサン構成原子のデカルト座標値 (単位: オングストローム)

No.	x 座標値	y 座標値	z 座標値	原子の 種 類	No.	x 座標値	y 座標値	z 座標値	原子の 種 類
1	0.0	-3.010	0.0	O4	43	0.738	3.324	7.488	O5
2	0.964	-4.000	0.362	C4	44	2.736	2.751	10.497	O2
3	2.406	-2.663	2.450	C1	45	4.562	2.010	8.405	O3
4	0.758	-4.415	1.816	C3	46	1.207	3.816	5.224	C6
5	1.037	-3.247	2.760	C2	47	2.148	4.391	4.314	O6
6	2.383	-3.439	0.220	C5	48	1.341	4.411	9.084	H1
7	2.510	-2.301	1.088	O5	49	2.024	1.514	9.042	H2
8	1.015	-3.746	4.097	O2	50	3.753	3.845	8.433	H3
9	-0.540	-4.956	2.005	O3	51	3.763	3.160	6.139	H4
10	2.701	-2.953	-1.176	C6	52	2.075	4.753	6.902	H5
11	2.728	-4.056	-2.086	O6	53	0.802	2.902	4.904	H6A
12	3.150	-3.367	2.684	H1	54	0.401	4.488	5.265	H6B
13	0.299	-2.510	2.642	H2	55	0.0	3.010	9.600	O4
14	1.453	-5.172	2.033	H3	56	-0.964	4.000	9.962	C4
15	0.856	-4.839	-0.261	H4	57	-2.406	2.663	12.050	C1
16	3.079	-4.173	0.502	H5	58	-0.758	4.415	11.416	C3
17	2.112	-2.145	-1.496	H6A	59	-1.037	3.247	12.360	C2
18	3.686	-2.591	-1.135	H6B	60	-2.383	3.439	9.820	C5
19	2.606	-1.505	3.200	O4	61	-2.510	2.301	10.688	O5
20	3.946	-1.165	3.562	C4	62	-1.015	3.746	13.697	O2
21	3.510	0.752	5.650	C1	63	0.540	4.956	11.605	O3
22	4.203	-1.551	5.016	C3	64	-2.701	2.953	8.424	C6
23	3.331	-0.726	5.960	C2	65	-2.728	4.056	7.514	O6
24	4.170	0.344	3.420	C5	66	-3.150	3.367	12.284	H1
25	3.247	1.023	4.288	O5	67	-0.299	2.510	12.242	H2
26	3.751	-0.994	7.297	O2	68	-1.453	5.172	11.633	H3
27	4.022	-2.946	5.205	O3	69	-0.856	4.839	9.339	H4
28	3.908	0.862	2.024	C6	70	-3.079	4.173	10.102	H5
29	4.876	0.335	1.114	O6	71	-2.112	2.145	8.104	H6A
30	4.491	1.044	5.884	H1	72	-3.686	2.591	8.465	H6B
31	2.323	-0.995	5.842	H2	73	-2.606	1.505	12.800	O4
32	5.206	-1.328	5.233	H3	74	-3.946	1.165	13.162	C4
33	4.618	-1.678	2.939	H4	75	-3.510	-0.752	15.250	C1
34	5.154	0.580	3.702	H5	76	-4.203	1.551	14.616	C3
35	2.914	0.756	1.704	H6A	77	-3.331	0.726	15.560	C2
36	4.087	1.896	2.065	H6B	78	-4.170	-0.344	13.020	C5
37	2.606	1.505	6.400	O4	79	-3.247	-1.023	13.888	O5
38	2.982	2.835	6.762	C4	80	-3.751	0.994	16.897	O2
39	1.104	3.415	8.850	C1	81	-4.022	2.946	14.805	O3
40	3.444	2.864	8.216	C3	82	-3.908	-0.862	11.624	C6
41	2.294	2.522	9.160	C2	83	-4.876	-0.335	10.714	O6
42	1.787	3.783	6.620	C5	84	-4.491	-1.044	15.484	H1

田中・ほか：β-ガラクトンの構造

85	-2.323	0.995	15.442	H2	97	-0.738	-3.324	17.088	O5
86	-5.206	1.328	14.833	H3	98	-2.736	-2.751	20.097	O2
87	-4.618	1.678	12.539	H4	99	-4.562	-2.010	18.005	O3
88	-5.154	-0.580	13.302	H5	100	-1.207	-3.816	14.824	C6
89	-2.914	-0.756	11.304	H6A	101	-2.148	-4.391	13.914	O6
90	-4.087	-1.896	11.665	H6B	102	-1.341	-4.411	18.684	H1
91	-2.606	-1.505	16.000	O4	103	-2.024	-1.514	18.642	H2
92	-2.982	-2.835	16.362	C4	104	-3.753	-3.845	18.033	H3
93	-1.104	-3.415	18.450	C1	105	-3.763	-3.160	15.739	H4
94	-3.444	-2.864	17.816	C3	106	-2.075	-4.753	16.502	H5
95	-2.294	-2.522	18.760	C2	107	-0.802	-2.902	14.504	H6A
96	-1.787	-3.783	16.220	C5	108	-0.401	-4.488	14.865	H6B

ショートコンタクト ($|d_0 - d_{ij}| > 0.8$: H1—C4', C1—H4', H6B—H5, H1—H4') が残っており、この点になお若干の不満が残る。本報においては繊維周期のステップを 0.6 オングストロームと荒く取り、また定石どうりヴァーチャルボンドの長さをガラクトースにおける長さである 4.393 オングストロームに固定し、その範囲で結合長、結合角、コンフォメーション角に若干の変化を認めて計算を行ったが、この繊維周期のステップをより狭く取り、ヴァーチャルボンドの値に若干の変動を認めるとショートコンタクトの数、繊維周期の値、グリコシド結合角の値に若干の変化が生じる可能性が残っている。しかしながら、ここに得られた繊維周期 19.2 オングストロームのコンフォメーションからそれ程大きくずれることは有り得ないであろう。

表 7 に求められた 妥当なコンフォメーションを持つ (1→4)-β-D-ガラクトンを構成する各原子のデカルト座標の値を示す。ここに得た各原子の座標値を初期値として現在 (1→4)-β-D-ガラクトンの X 線回折像をもとに結晶構造を解析する作業を続行中である。

文 献

- 1) 田中文男, 越島哲夫: 木材学会誌, **29**巻, 1~7 (1983)
- 2) F. TANAKA and T. KOSHIIJIMA: Wood Science and Technology, **18**, 177~186 (1984)
- 3) F. TANAKA: Ph D. Thesis, Faculty of Agriculture, Kyoto University (1984)
- 4) 田中文男: 木材研究・資料, No. 21, 23~67 (1985)
- 5) F. TANAKA: Wood Research, No. 72, 119~176 (1986)
- 6) T.L. BLUHM and A. SARKO: Carbohydrate Research, **54**, 125~138 (1977)
- 7) H.-C.H. WU and A. SARKO: Carbohydrate Research, **54**, C3~C6 (1977)
- 8) P. ZUGENMAIER and A. SARKO: Acta Cryst., **B28**, 3158~3166 (1972)
- 9) D.E. WILLIAMS: Acta Cryst., **A25**, 464~470 (1969)
- 10) P. ZUGENMAIER and A. SARKO: Biopolymers, **15**, 2121~2136 (1976)
- 11) P.F. LONGCHAMON, J. OHANNESSIAN, D. AVENEL and A. NEUMAN: Acta Cryst., **B31**, 2623~2627 (1975)
- 12) S. ARNOTT and W.E. SCOTT: J. Chem. Soc., Perkin II, 324~335 (1972)
- 13) G.N. RAMACHANDRAN, C. RAMAKRISHNAN and V. SASISEKHARAN: Aspects of Protein Structure, G.N. RAMACHANDRAN Ed., Academic Press, London, 121 (1963)