

(1→4)- α -D-ガラクトンのコンフォメーションの予想*

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

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

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

(昭和61年8月4日受理)

The conformation analysis for (1→4)- α -D-galactan was carried out with the use of packing analysis. From the repulsive potential energy calculation, the best conformation model was obtained. It was a 2_1 helix with 8.90 Å fiber repeat. The most stable position of O6 oxygen was the gt one.

概 要

パッキングアナリシスの手法を用いて (1→4)- α -D-ガラクトンのコンフォメーション解析を行い、単一らせんの場合に可能なコンフォメーションを予想した。反発のポテンシャルエネルギーの計算の結果からは繊維周期が8.90 オングストロームの 2_1 らせんで O6 の酸素原子が gt 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

前報¹⁾において我々は (1→4)- β -D-ガラクトンのコンフォメーションについてのエネルギー計算の結果を示した。それによると、(1→4)- β -D-ガラクトンの主鎖のコンフォメーションは 6_1 らせんの場合がエネルギー的に最も安定であることがわかった。この (1→4)- β -D-ガラクトンを構成する β -D-ガラクトース残基においては、C1 位の酸素原子はエクソトリアル位、C4 位の酸素原子はアキシアル位で、それらは互いにピラノースリングの同じ側に出ており、ヴァーチャルボンド長は4.393オングストロームであった。また、O6 の酸素原子の立体配座は gg, gt および gg+180° に比較して tg の場合が最も安定であった。

しかしながら、本報でエネルギー計算の対象にした (1→4)- α -D-ガラクトンを構成する α -D-ガラクトー

* 本報を「機能性多糖の分子設計 (第二報)」(Molecular Design of Functional Polysaccharides. Part II) とする。

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

^{*2} 大阪府立放射線中央研究所 (Radiation Center of Osaka Prefecture)

^{*3} 近畿大学農学部 (Faculty of Agriculture, Kinki University)

^{*4} 京都大学農学部 (Faculty of Agriculture, Kyoto University)

ス残基においては、C1 位の酸素原子，C4 位の酸素原子ともにアキシアル位に出ており，それらは互いにピラノースリングの反対側であり，ヴァーチャルボンド長は 4.532 オングストロームであった²⁾。それ故に残基の形は大きく異なっており，当然のことながら両者の間で主鎖の取り得るコンフォメーションには顕著な差異が予想される。

このことは両者のガラクトンにおける特性・機能に著しい差異が存在することを物語っており，この両者のガラクトンはグルカンとともに三次元的な立体構造の違いによる化合物の特性・機能の差異を考察する上で極めて好都合な研究対象である。そこで我々は前報と同様 (1 $\rightarrow$ 4)- α -D-ガラクトンについても結晶構造解析に先立ち，ポテンシャルエネルギーの計算によるコンフォメーションの解析を行い，結晶構造解析を行う上で必要な構成原子の座標の初期値を求め， α -ガラクトンのフリーチェーンに可能なコンフォメーションを求めることにした。

2. コンフォメーション解析の方法

本報においても前報と同様に，ZUGENMAIER and SARKO の方法²⁾に基づいて分子鎖を構成する原子の非結合原子間の反発エネルギーの大きさだけを計算しその総和が最小となるコンフォメーションを求めた。この際の際の非結合原子間の反発のポテンシャルエネルギーの大きさの計算方法は前報に概説してあるので省略する。

本報における α -ガラクトンにおいては α -ガラクトース残基の O1 および O4 の酸素原子の配置がともにアキシアル位であると言う立体構造から妥当なグリコシド結合角を保ったままゆるやかならせんの形状を取ることは難しく，2₁，3₁ 及び 3₂ (−3₁) の場合のみが考えられた。そこで，この三つの場合についてコン

表1 α -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)	1.538	3.271	−0.119
C (4)	2.090	2.041	−0.598
C (1)	1.503	−0.020	1.383
C (3)	0.978	0.995	−0.829
C (2)	0.400	0.568	0.490
C (5)	3.124	1.423	0.359
O (5)	2.498	0.993	1.566
O (2)	−0.665	−0.393	0.351
O (3)	−0.035	1.534	−1.675
C (6)	4.196	2.400	0.787
O (6)	4.944	2.799	−0.351
H (1)	1.178	−0.246	2.382
H (2)	−0.142	1.327	1.002
H (3)	1.290	0.150	−1.345
H (4)	2.339	2.004	−1.541
H (5)	3.442	0.831	−0.116
H (6A)	4.561	1.899	1.524
H (6B)	3.716	3.044	1.324
O (1')	2.024	−1.152	0.743

フォメーション解析を行った。

なお、ガラクトース残基の構成原子の座標値の初期値としては α -D-ガラクトースに対し SHELDRIK³⁾ が報告している値を用いた。表1にデカルト座標系に換算したそれらの値を示す。

まず、2₁らせんの構造に対しては繊維周期を7.0オングストロームから9.0オングストロームまで0.2オングストロームの間隔で変えて非結合原子間の反発のポテンシャルエネルギーの値を計算した。また、3₁および3₂らせんの構造に対しては繊維周期を7.5オングストロームから13.5オングストロームまで0.3オングストロームの間隔で変えて同様に反発のポテンシャルエネルギーの値を計算した。なお、ここで繊維周期のステップは残基の繊維軸への投影高さを0.1オングストローム毎に増加させることにより決定した。

このようにして、計算した反発のポテンシャルエネルギーの値をもとに、最小の値を示す構造について、その繊維周期の付近で繊維周期の値を0.01オングストローム毎に変えて、更に最小のエネルギー値を示す構造を捜した。

なお、本報における計算は FORTRAN 77 で書かれたパッキングアナリシス用のコンピュータプログラム PS86K version 1.1 (前報で用いた PS86K の改訂版) を用い、京都大学大型計算機センターの FACOM-M382 システムを用いて行った。

3. 結果と考察

表2に2₁らせん、表3に3₁らせん、更に表4に3₂(-3₁)らせんについて計算された反発のポテンシャルエネルギーの値を示す。これらの値を調べてみると2₁らせんの繊維周期8.8オングストローム付近に反発のポテンシャルの極小値があることがわかる。そこで繊維周期8.7オングストロームから9.0オングストロームの間で更に極小値を捜したところ繊維周期8.9オングストロームの構造の方が更に低い反発のポテンシャルエネルギーの値を示した(表5参照)。それ故に、反発のポテンシャルエネルギーが最小の値を示す構造は繊維周期が8.80オングストロームから8.95オングストロームの間の2₁らせんであると考えた。

表2 2₁らせんにおけるパッキングエネルギー

繊維周期 (Å)	パッキングエネルギー	繊維周期 (Å)	パッキングエネルギー
7.0	118.182	8.2	32.523
7.2	94.127	8.4	24.027
7.4	82.194	8.6	17.592
7.6	75.314	8.8	16.197
7.8	56.797	9.0	26.965
8.0	43.139		

そこで、この繊維周期8.80オングストロームから8.95オングストロームの間の2₁らせんについて繊維周期を0.01オングストロームのステップで変えて、更にパッキングアナリシスを進めた。表6にその結果を示す。

表6によると、繊維周期8.90オングストロームの場合がパッキングエネルギー16.020と最も低い。更に、このコンフォメーションにおけるグリコシド結合角の値は ARNOTT⁴⁾の集計した値の範囲内に入っている。従って、(1,4)- α -D-ガラクトタンの主鎖に関しては繊維周期8.90オングストロームの2₁らせんがエネルギー的に最も安定であることがわかる。更に、このコンフォメーションの付近においてO6の酸素原子の立体配座について検討した。この場合C5に付く側鎖としてのC6-O6は通常主鎖と最も干渉の少ない配置

表 3 3_1 らせんにおけるパッキングエネルギー

繊維周期 (Å)	パッキングエネルギー	繊維周期 (Å)	パッキングエネルギー
7.5	220.642	10.8	74.501
7.8	194.517	11.1	64.721
8.1	172.028	11.4	55.337
8.4	157.826	11.7	48.463
8.7	142.531	12.0	40.508
9.0	129.591	12.3	33.945
9.3	121.625	12.6	30.150
9.6	110.583	12.9	50.500
9.9	100.646	13.2	42.787
10.2	91.932	13.5	36.611
10.5	84.538		

表 4 3_2 (-3_1) らせんにおけるパッキングエネルギー

繊維周期 (Å)	パッキングエネルギー	繊維周期 (Å)	パッキングエネルギー
7.5	144.787	10.8	44.508
7.8	119.550	11.1	40.245
8.1	103.265	11.4	36.330
8.4	86.264	11.7	35.945
8.7	72.145	12.0	32.244
9.0	67.234	12.3	31.338
9.3	59.571	12.6	27.962
9.6	52.195	12.9	32.344
9.9	51.623	13.2	27.822
10.2	45.948	13.5	23.633
10.5	41.573		

表 5 繊維周期 8.7 から 9.0 オングストロームの範囲における 2_1 らせんのパッキングエネルギー

繊維周期 (Å)	パッキングエネルギー	繊維周期 (Å)	パッキングエネルギー
8.7	18.008	8.9	16.020
8.8	16.197	9.0	26.965

が有利ではあるが、分子内水素結合の形成がより干渉の多い配置をも可能にしている。それぞれの配置における繊維周期 8.90 オングストローム付近でのパッキングエネルギー最小のコンフォメーションに対する結果を表 7 に示す。これによると、可能な tg, gg, gt および $gg+180^\circ$ の配置の中では gt 及び tg の立体配座の場合がエネルギー的に安定であることがわかる。それ故に、最適のコンフォメーションは繊維周期 8.90 オングストロームの 2_1 らせんで、その O6 の酸素原子の立体配座が gt か tg のいずれかの場合で

表6 繊維周期8.80から8.95オングストロームの範囲における 2₁らせんにおけるパッキングエネルギー

繊維周期 (Å)	パッキングエネルギー	繊維周期 (Å)	パッキングエネルギー
8.80	16.197	8.88	16.166
8.81	16.154	8.89	16.221
8.82	16.121	8.90	16.020
8.83	16.099	8.91	16.134
8.84	16.087	8.92	16.266
8.85	16.087	8.93	16.418
8.86	16.100	8.94	16.517
8.87	16.125	8.95	16.740

表7 O6 酸素原子の立体配座の違いによる繊維周期8.90 オングストロームの 2₁らせんのパッキング状態

O6 酸素の 立 体 配 座	パッキング 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)
tg	16.020	115.779	H1—H4' 1.96	$\phi = -14.973$ $\psi = 17.278$
水素結合 : (O2—O4')				
gg	16.223	115.587	H1—H4' 1.96	$\phi = -14.557$ $\psi = 17.088$
水素結合 : (O6—O4, O6—O5, O2—O4', O2—O6')				
gg+180°	16.376	115.779	H1—H4' 1.96	$\phi = -14.973$ $\psi = 17.278$
水素結合 : (O2—O4')				
gt	15.769	115.587	H6A—O5 2.03 H1—H4' 1.96	$\phi = -14.557$ $\psi = 17.088$
水素結合 : (O5—O6, O2—O4')				

表8 更にパッキングアナリシスを進めた場合の O6 酸素原子の立体配座の違いによる繊維周期8.90 オングストロームの 2₁らせんのパッキング状態

O6 酸素の 立 体 配 座	パッキング 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)
tg	15.850	117.366	H1—H4' 2.01	$\phi = -13.959$ $\psi = 16.321$
水素結合 : (O2—O4')				
gt	14.957	117.193	H6A—O5 2.09 H1—H4' 2.00	$\phi = -13.680$ $\psi = 16.259$
水素結合 : (O5—O6, O2—O4')				

田中・ほか： α -ガラクトンの構造

あろうと考えることが出来る。そこで、これらのコンフォメーションについて $\phi-\psi$ の変化する範囲を大きくして更に詳細なパッキングアナリシスを進めた。その結果を表 8 に示す。これによると、gt のコンフォメーションの場合に反発のエネルギーが最も小さく、取り得る可能性が最も高いことが分かる。それ故に、(1 $\rightarrow$ 4)- α -D-ガラクトンの最適のコンフォメーションは繊維周期 8.90 オングストロームの 2₁ らせんで、その O6 の酸素原子の立体配座が gt の配置の場合であると結論付けることが出来る。表 9 に最終的

表 9 α -ガラクト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
1	0.0	-0.430	0.0	O4
2	-0.531	-0.829	1.267	C4
3	0.668	0.882	3.305	C1
4	-1.323	0.319	1.918	C3
5	-0.388	1.423	2.323	C2
6	0.555	-1.279	2.266	C5
7	1.371	-0.172	2.646	O5
8	-1.062	2.544	2.917	O2
9	-2.317	0.808	1.014	O3
10	1.501	-2.304	1.694	C6
11	2.446	-2.671	2.682	O6
12	1.337	1.648	3.564	H1
13	0.110	1.760	1.463	H2
14	-1.802	-0.048	2.777	H3
15	-1.187	-1.634	1.110	H4
16	0.093	-1.676	3.121	H5
17	2.133	-1.569	1.291	H6A
18	1.119	-3.047	1.057	H6B
19	0.0	0.430	4.450	O4
20	0.531	0.829	5.717	C4
21	-0.668	-0.882	7.755	C1
22	1.323	-0.319	6.368	C3
23	0.388	-1.423	6.773	C2
24	-0.555	1.279	6.716	C5
25	-1.371	0.172	7.096	O5
26	1.062	-2.544	7.367	O2
27	2.317	-0.808	5.464	O3
28	-1.501	2.304	6.144	C6
29	-2.446	2.671	7.132	O6
30	-1.337	-1.648	8.014	H1
31	-0.110	-1.760	5.913	H2
32	1.802	0.048	7.227	H3
33	1.187	1.634	5.560	H4
34	-0.093	1.676	7.571	H5
35	-2.133	1.569	5.741	H6A
36	-1.119	3.047	5.507	H6B

にもとまった最適のコンフォメーションを持つ (1→4)- α -D-ガラクトンの構成原子の座標値を示す。

文 献

- 1) 田中文男, 溝口幸子, 首藤勇一郎, 岡村圭造, 小川宏蔵, 越島哲夫: 木材研究・資料, No. 22, 37 (1986)
- 2) P. ZUGENMAIER and A. SARKO: Acta Cryst., **B28**, 3158~3166 (1972)
- 3) B. SHELDRIK: Acta Cryst., **B32**, 1016~1020 (1976)
- 4) S. ARNOTT and W.E. SCOTT: J. Chem. Soc., Perkin II, 324~335 (1972)