

二糖類-カルシウム塩複合体の結晶構造と脱水和転移

(東工大理) ○浜瀬理紗子・関根 あき子・植草 秀裕

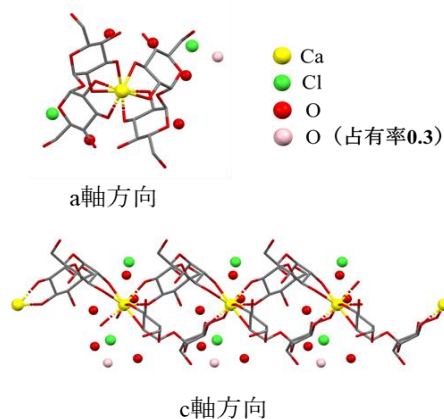
Crystal structure and dehydration transition of disaccharide-calcium salt complexes
(Department of Chemistry, School of Science, Tokyo Institute of Technology) ○Risako Hamase, Akiko Sekine, Hidehiro Uekusa

Complexes of sugars and calcium are known to be involved in various biological processes, and the interaction modes in complex formation are of interest. In this study, in order to investigate the interaction mode between trehalose and calcium ions, we succeeded in preparing a new salt-cocrystal of trehalose and calcium chloride, and clarified the interaction mode and hydration structure by X-ray structure analysis. A new crystal structure of 5.3 hydrate containing trehalose and calcium chloride in 2:1 ratio was revealed, in which Ca cation had eight coordinated structure. Upon heating, the crystals were transformed into tetrahydrate, and then monohydrate crystals with different ratios.

Keywords : Trehalose; Calcium Ions; Salt-Cocrystal; Dehydration; X-ray Structure Analysis

糖類とカルシウムの複合体は、様々な生物学的プロセスに関与することが知られ、複合体形成における相互作用様式に興味を持たれる。本研究では、食品添加物である二糖類トレハロースとカルシウムイオンとの相互作用様式を調べるために、新規なトレハロースと塩化カルシウムの塩-共結晶の作成し X 線結晶構造解析から相互作用様式や水和構造を明らかにした。

トレハロースと塩化カルシウムを水溶液から再結晶し無色透明の針状結晶を得た。単結晶構造解析から、トレハロースと塩化カルシウムが 2 : 1 で含まれる 5.3 水和物の新規結晶であることが明らかとなった。カルシウムイオンには 4 つのグルコースが 2 位、3 位の水酸基で二座配位し、8 配位構造をとっていた。(Fig.1)。結晶中ではこの配位構造によりトレハロースがカルシウムイオンにより橋かけされ、a 軸方向に 1 次元鎖状構造が見られた。また、水分子は全て結晶水として存在しトレハロースの水酸基と水素結合を形成し鎖状構造を結びつけていた。そのうち 1 つの水分子は占有率が 0.3 程度であった。TG/DTA 測定を行ったところ、直ちに水分子約 1.3 個を失った 4 水和物となった。このことから、最初に占有率の低い水分子と更にもう 1 分子が乾燥により脱水すると考えられる。さらに約 110℃で既知の 1 水和物結晶 (トレハロース : 塩化カルシウム = 1 : 1) に転移した。これは結晶水、配位水の脱離により低水和相では糖とカルシウムイオンの安定な比率が変化することを示唆している。一方、室温乾燥室素下では 20 分程度で 4 水和物となったが、1 水和物結晶への転移は見られなかった。



Figuer.1