4P039

グルコピラノースとマンノピラノースの水溶液中での構造に関する研究

(広島大院・理 [1],福岡大・理 [2],広島大・QuL*i*S[3],広島大・理 [4])
○小坂 有史 [1],小出来 聡子 [4],出射 早希子 [1],勝本 之晶 [2],相田 美砂子 [1,3]

NMR and theoretical studies on structures of glucopyranose and mannopyranose in aqueous solution

(Graduate School of Science, Hiroshima Univ.[1], Faculty of Science, Fukuoka Univ.[2], QuL*i*S[3], Faculty of Science, Hiroshima Univ.[4])
○Ami Kosaka[1], Satoko Kodeki[4], Sakiko Idei[1], Yukiteru Katsumoto[2], Misako Aida[1,3]

【序】 ヘキソピラノースには不斉炭素原子 C1 における立体配座の違いにより、α体とβ体の二種の立体異性体が存在する。本研究では、グルコピラノース(GLC)およびそれと C2 における立体化学が異なるマンノピラノース(MAN)の水溶液中での構造について、重水中の ^{1}H NMR を測定し帰属を行う。また、それぞれの立体異性体について C5–C6、C6–O6 の回転を考慮した 5 つの回転異性体の水溶液中での安定構造を QM/MM-MD 法を用いて求める。

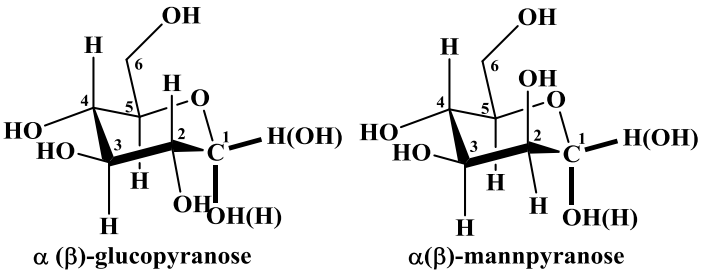


Figure1. Structures of GLC and MAN

【実験】

NMR 測定 ：

α,β-GLC およびα-MAN の 1 wt% D_2O 溶液について、それぞれ 15~40 ˚C、10~25 ˚C の温度範囲で ^{1}H NMR 測定を行う。また、2D NMR を測定し、α,β-MAN の構造決定を行う。これを基にアノマー異性化反応の経時変化測定および温度依存性を観測する。これらの結果から Arrhenius plot と Eyring plot を取ることで活性化エネルギーEa、および、活性化エンタルピー$\Delta H^{\ddagger}$、活性化エントロピー$\Delta S^{\ddagger}$、活性化自由エネルギー$\Delta G^{\ddagger}$を計算する。

量子化学計算 ：

MP2/aug-cc-pVDZ レベルの構造最適化により，気相中でのヘキソピラノース分子の安定構造を得る(使用プログラム Gaussian 09)。その構造を初期構造とし、水溶液中の計算として QM/MM-MD を実行する(使用プログラム HONDO)。MD は NVT アンサンブルを用い，温度が 300 K，タイムステップが 0.2 fs，水の密度が 1 g cm^{-3} となるように 148 個の水を用いて行う。QM 部分はヘキソピラノース分子，MM 部分は水分子で、QM の計算レベルは HF/3-21G、MM のモデルは TIP3P である。10000 ステップの MD を行った後，5 snap shots を選び，QM/MM 全体で構造最適化を行う。また、それぞれのアノマーの最も安定な 3 つの構造について、^{1}H NMR ケミカルシフトを MP2/aug-cc-pVDZ レベルで計算する。内部基準としてテトラメチルシランを用いる。

【結果と考察】

1. NMR 測定の結果

α,β-GLC とα,β-MAN の ^{1}H NMR の帰属を行った。α,β-MAN については、2D NMR の測定によりすべてのプロトンについて帰属を行うことができた。その結果を Figure 2 に示す。

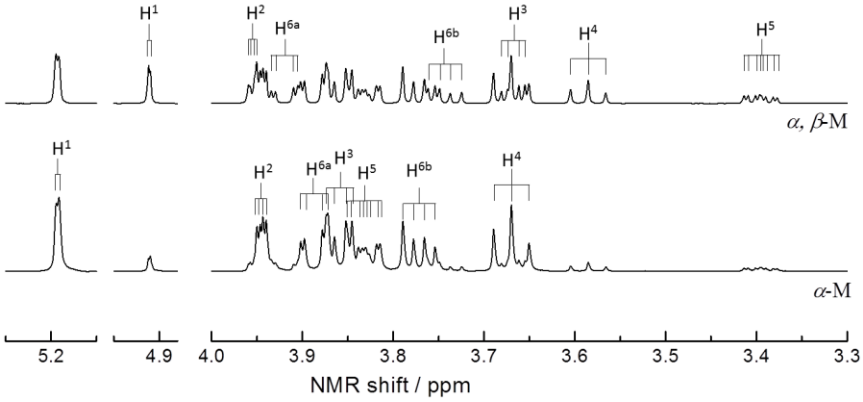
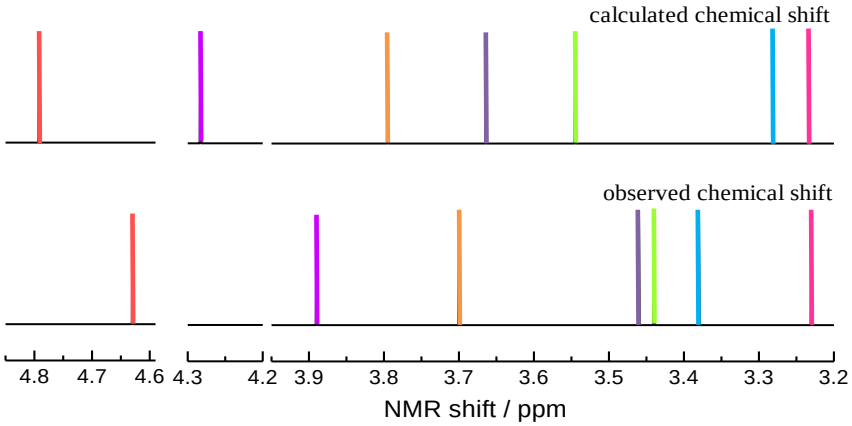
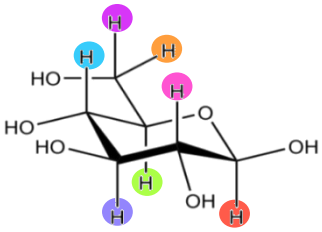


Figure 2. Assignment of ^{1}H NMR α,β-MAN

2. 実測と理論計算の比較

α,β-GLC とα,β-MAN について、重水中での実測値と水溶液中の計算値のケミカルシフトを比較した。β-GLC の水溶液中の構造のケミカルシフトを Figure3 に示す。





β–GLC

Figure 3. Chemical shift of ^{1}H NMR of β-GLC

計算値、実測値ともに1位のHが最も低磁場で4位のHが最も高磁場という結果が得られた。また、その他のプロトンのケミカルシフトの傾向も実測値と計算値で一致した。

3. 熱力学定数の比較

様々な温度でアノマー異性化反応の経時変化測定を行い、Eyring plot をとり、熱力学定数を決定した(Figure 4)。室温付近の $\Delta G^{\ddagger}$は、GLC と MAN であまり変化がなかった。しかし、$\Delta G^{\ddagger}$に対する$\Delta H^{\ddagger}$と$\Delta S^{\ddagger}$の寄与の割合が大きく異なっていることがわかった。このことは、GLC と MAN のアノマー異性化反応経路が異なる可能性を示唆している。

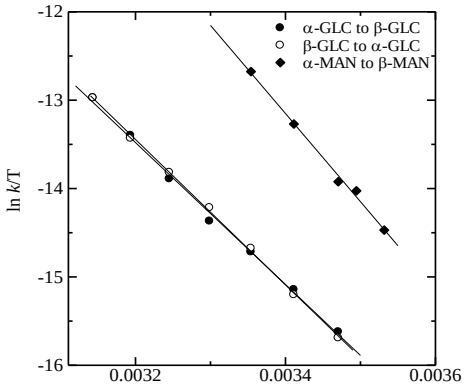


Figure4. Eyring plots of α,β-GLC, α-MAN 1/T(K^{-1})

【まとめ】

水和の効果を考慮に入れた構造における ^{1}H NMR ケミカルシフトの計算値を求め、実測値と比較した。さらに、両ヘキソピラノースの水溶液中でのアノマー異性化反応の熱力学定数を ^{1}H NMR を用いた経時変化測定によって決定した。