

1P092

## 水溶液中におけるグルコシドの熱分解反応の理論的解析

(千葉工業大学) ○安藤 祥樹, 尾上 薫, 山本 典史

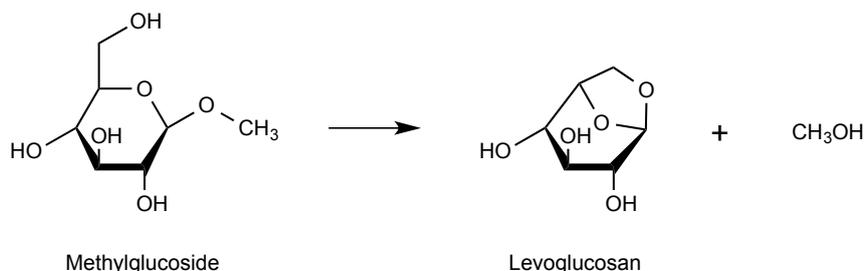
### Theoretical Study of Thermal Degradation of Glucoside in Water

(Chiba Institute of Technology)

○Yoshiki Ando, Kaoru Onoe, Norifumi Yamamoto

#### 背景

グルコシド類は、植物性バイオマスの主成分であるセルロースを高温で熱分解して得られる生成物である。グルコシド類をさらに熱分解するとレボグルコサンが生成される：



レボグルコサンは抗生物質やバイオプラスチックの原料などに用いられる有用な物質であるため、その生成過程は天然資源利用における重要な課題として注目されており、多数の研究成果が報告されている。たとえば Hosoya らは、孤立系における量子化学計算および調和近似に基づき、レボグルコサンの生成に伴うエネルギー変化を解析している [1]。しかし、水溶液中におけるグルコシドの反応過程については、これまでのところ、詳細なメカニズムが明らかになっていない。

本研究では QM/MM 自由エネルギー摂動 (Free Energy Perturbation; FEP) 法 [2] に基づき、微視的溶媒効果を考慮する解析手法を用いることで、水溶液中におけるレボグルコサンの生成反応についての理論的解析に取り組んだ。

#### 方法

量子化学計算およびストリング法 [3] を用いて、メチルグルコシドからレボグルコサンが生成する反応過程について、最小エネルギー経路 (Minimum Energy Path; MEP) を決定した。量子化学計算には DFT-B3LYP/6-31G(d,p) 法を用いた。始状態と終状態の最適構造をそれぞれ求めた後、両者を繋ぐ経路を 16 の離散点で表し、ストリング法にしたがって次の手順を繰り返すことで MEP を探索した：1) 各点でエネルギー勾配を求め、force の方向と大きさにしたがって適度に動かす、2) 各点を等間隔に揃える。量子化学計算には Gaussian 09 を用いた。ストリング法には in-house で実装したプログラムを用いた。

MEP に沿った自由エネルギー変化は QM/MM-FEP 法を用いて算出した。溶液中における反応系として、1 個の溶質分子を QM 領域、2863 個の水分子を MM 領域 (Amber 力場) とする QM/MM モデルを構築した。MEP の各点において QM 領域を束縛した 20 ns MD 計算 (T = 300K) を実行し、QM/MM-FEP 法の手続きで自由エネルギー変化を求めた。

## 結果

MEP に沿った自由エネルギー変化 ( $F_{\text{tot}} = E_{\text{QM}} + F_{\text{int}}$ ) について、QM 部分のみで見積もったエネルギー変化 ( $E_{\text{QM}}$ ) とあわせて図 1 (a) に示す。さらに、QM 溶質と MM 溶媒の分子間相互作用から見積もられる自由エネルギー変化 ( $\Delta F_{\text{int}}$ ) について、構造変化 ( $\Delta F_{\text{steric}}$ ) および電荷変化 ( $\Delta F_{\text{charge}}$ ) に分割した結果を図 1 (b) に示す。

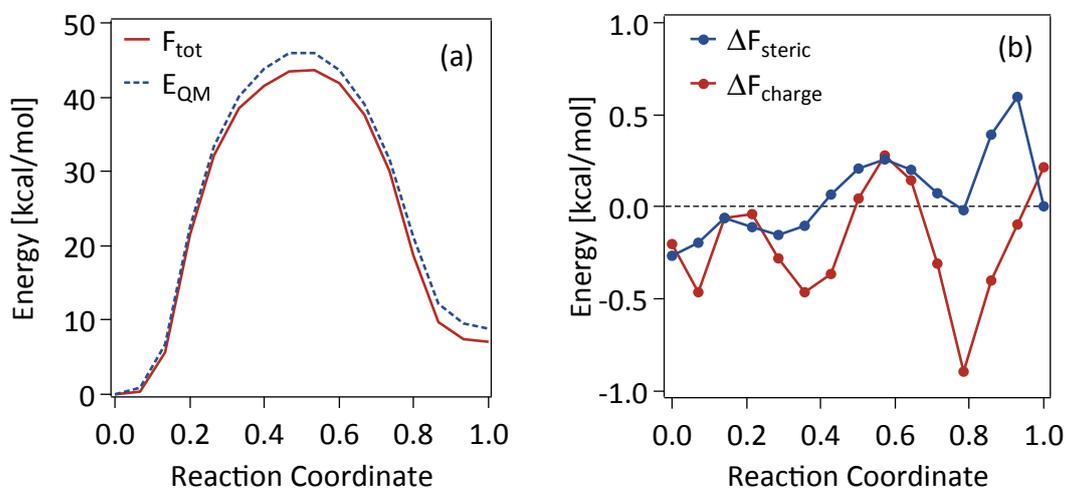


図1. 最小エネルギー経路に沿った (a) 自由エネルギー変化, (b) 自由エネルギー成分

図2には、メチルグルコシドを出発点とするレボグルコサン生成反応について、MEP 上の各点における構造変化を示す。

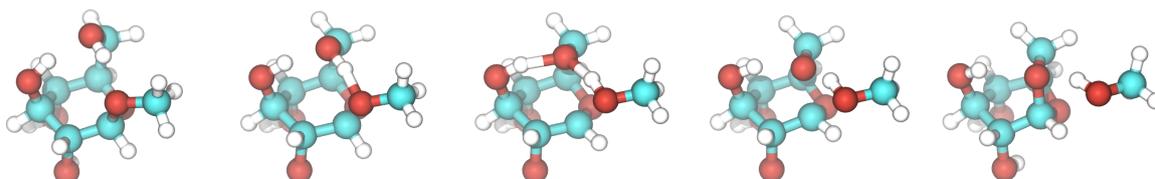


図2. 最小エネルギー経路に沿った構造変化 (RC = 0.0, 0.2, 0.5 (TS), 0.7, 1.0)

以上の結果から、メチルグルコシドの分解反応は、44 kcal/mol の活性化自由エネルギーを経て進行し、分解生成物であるレボグルコサンおよびメタノールを生成することが明らかとなった。このとき、生成自由エネルギーは 7 kcal/mol であった。さらに、水溶液中における活性化自由エネルギーの値は、QM 部分のみで見積もったエネルギー変化と比較すると、溶質-溶媒間相互作用によって 3 kcal/mol 程度小さくなっていることが分かった。自由エネルギーを構造変化および電荷変化に由来する成分に分割して解析することで、遷移状態付近において溶質-溶媒間の静電的相互作用がより大きくなるが活性化自由エネルギーの低減に寄与していることが明らかとなった。

## 参考文献

- [1] Hosoya, T., et al., *J. Org. Chem.*, Vol. 74, p. 6891 (2009)
- [2] Zhang, Y., et al., *J. Chem. Phys.*, Vol. 112, p. 3483 (2000)
- [3] E, W. et al., *Phys. Rev. B*, Vol. 66, p. 052301 (2002)