

29-0143

D-糖の分子内環化反応の半経験的分子軌道法による解析

○秦 季之¹, 赤羽 祐美¹, 馬場 瑛子¹, 高橋 秀依², 池上 四郎², 小野 行雄¹
(¹福山大薬, ²帝京大薬)

【目的】光延反応による D-糖の分子内環化反応は *O*-環化体(L 糖)と *N*-環化体(アザ糖)が得られる可能性がある。しかし、この反応の実験結果は効率良く *O*-環化体(L 糖)の生成することが報告されている。しかも実験結果よると、*O*/*N*の生成比は糖の種類によって異なることも分かった。そこで、*O*/*N*の生成比が糖の種類により異なる理由を明らかにするため、半経験的分子軌道法による解析を行った。

【方法】モデル化合物として糖部分が D-グルコース (Glc)、D-マンノース (Man) を選んだ。それぞれの *O*-環化体と *N*-環化体を生成すると考えられる遷移状態の候補構造を MNDO-AM1 法と MNDO-PM3 法により探索し、遷移状態の構造を振動計算により抽出した。抽出した遷移状態の構造の自由エネルギーを用いて、Curtin-Hammett の原理より *O*/*N*の生成比を予測した。

【結果および考察】AM1 法による結果 D-Glc では *O*-環化体を生成する遷移状態の構造が 259、*N*-環化体を生成する構造が 219 抽出された。同様に D-Man では *O*-環化体を生成する構造が 130、*N*-環化体を生成する構造が 135 抽出された。Curtin-Hammett の原理より求めた *O*/*N*比は、D-Glc が 1.14 : 1 で、D-Man が 1 : 1.18 であった。一方、PM3 法による結果 D-Glc では *O*-環化体を生成する構造が 335、*N*-環化体を生成する構造が 214 抽出された。同様に D-Man では *O*-環化体を生成する構造が 336、*N*-環化体を生成する構造が 57 抽出された。Curtin-Hammett の原理より求めた *O*/*N*比は、D-Glc が 2.44 : 1 で、D-Man が 3.21 : 1 であった。これらの結果は、AM1 法では実験結果を再現できないが、PM3 法では実験結果を再現することが分かった。半経験的分子軌道法による遷移状態の探索エネルギーに問題がある場合が多い。さらに、精度の高い計算が必要であることが示唆された。