

29P-pm349

B-N 相互作用を鍵とする色調変化糖センサー化合物の ^{15}N NMR 分光と量子化学計算

○江川 祐哉¹, 田中 好幸², 後藤 良太², 新名 聖², 中川 弘子¹, 関 俊暢¹,
安齊 順一² (¹城西大薬, ²東北大院薬)

【目的】ボロン酸誘導体はジオールと結合するため、糖センサー化合物としての開発が進められている。ボロン酸に隣接した位置に窒素を含む化合物は、糖添加により大きな光学的信号の変化が得られる。これは糖とボロン酸が結合することで B-N 相互作用が変化するためと考えられている。しかし、B-N 相互作用変化については、いくつかの異なった案が提唱されたままで、最終的な結論は得られていない。これは B-N 相互作用が ^{11}B NMR によってのみ調査されており、そのデータは様々な解釈が可能のためと考えられる。本研究では B-N 相互作用変化の新たな解析手法として ^{15}N NMR を利用し、量子化学計算に基づく考察を行った。

【方法】 ^{15}N 標識アニリンを出発原料として **1** を合成し、 ^{15}N NMR 測定を行い pH、糖の影響を調査した。量子化学計算プログラムは Gaussian 03 を用い、構造の最適化及び ^{15}N NMR 化学シフト値の予測を行った。

【結果および考察】中性から pH 10 の環境で、**1** の ^{15}N 化学シフトは 339~356 ppm に観察された。pH 10 で糖を加えると 356 ppm におけるシグナルは減少し、450 ppm に新たなものが現れた。量子化学計算では、B-N 結合を持つ構造は 349 ppm、B-N 結合が無いものは 464 ppm という値が得られた。これらの結果から、**1** は糖が存在しないとき右図のように B-N 結合を含み、糖と結合することで B-N 結合が切断される、という結論が得られる。以上のように、 ^{15}N NMR は量子化学計算と組み合わせることで、B-N 相互作用解析における強力なツールとなることが示された。

