

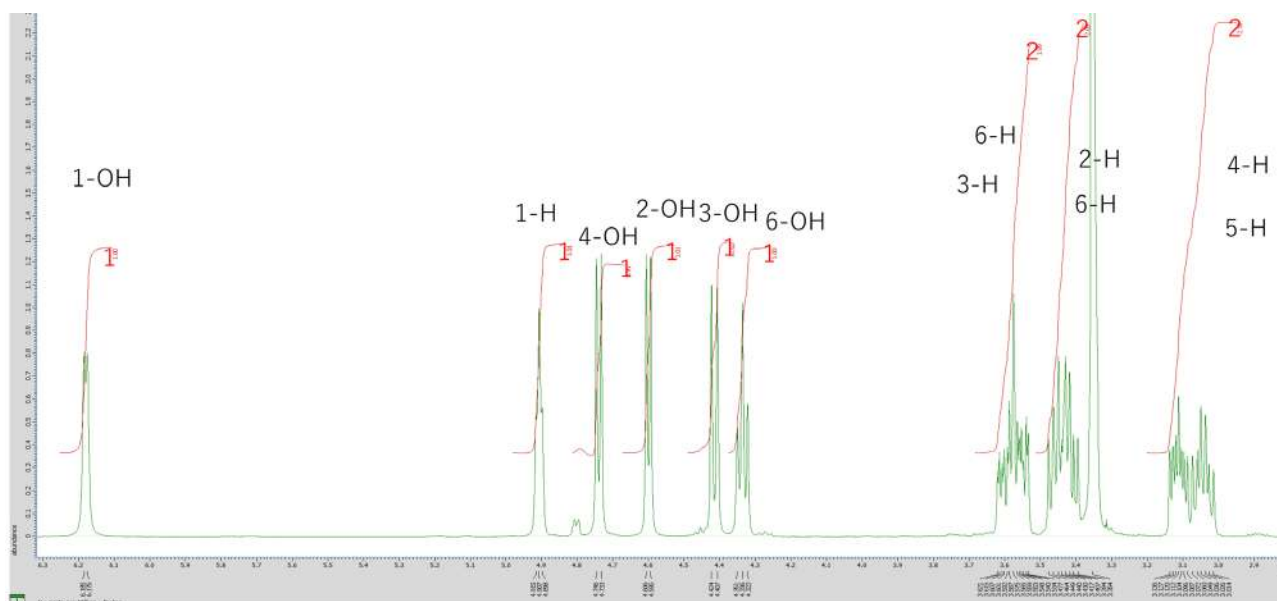
## 1. はじめに

高校理科は小中学校に比べ実験数が少ない。特に化学において、有機化学領域は3年の後半に学習することが多く、受験との兼ね合いもあり実験を伴わない教科書のみ勉強で暗記的になってしまっている。〔1〕本研究は暗記的で実験の少ない有機化学領域の学びを深化させるべく、アクティブ・ラーニング的授業用教材の開発を志向し核磁気共鳴法(NMR)を活用した微細構造の解析を行い、その経時変化や軽水の影響について追求したものである。

## 2. 実験・結果

D(+)-グルコース、D(-)-フルクトース、D(+)-ガラクトースをそれぞれ約10mgずつ、ジメチルスルホキシド-d<sub>6</sub>(以下DMSO)約0.7mlに溶かしたものを試料としてNMR解析を行った。グルコースの<sup>1</sup>H-NMRは図1のようなチャートとして現れた。<sup>13</sup>C-DEPT, HMQC, HMBC等の方法を用いてNMRシグナルがどの<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>Cに由来したシグナルを帰属した。

一般にD(+)-グルコースは水溶液中ではαが36%, βが64%になる。しかし,<sup>13</sup>C-NMRの文献値〔2〕との比較や<sup>1</sup>H-NMRの積分比によるとDMSO中ではβは5%未満でほとんどがαであることがわかった。用いたグルコースの融点を測定したところ150.5°C-151.0°Cであり、幅が狭いことからαであると考えた。従って、DMSO溶液としてもすぐにはβへの異性化が進行しないことが結論づけられた。またフルクトースやガラクトースも水溶液中で見られる互変異性化は見られず、いずれもDMSO中でその比率は大きく偏っていた。



H-NMR スペクトル(DMSO-d<sub>6</sub>)

これらを受け、互変異性体を観測するために水(軽水)を1滴加えたものを試料としNMRの測定を行ったが、水を加えても互変異性体は観測できなかった。しかし、試料溶液を放置すると新しいシグナルが現れることがわかった。

次に単糖類の互変異性化を観測するにあたり、経時変化を確認した。同様にグルコース、フルクトース、ガラクトースの3種それぞれ約10mgずつDMSO-d<sub>6</sub>約0.7mlに溶かしたものと、それぞれの水を1滴加えたものそれぞ

れ試料として6種を<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを4日間にわたって観測した。グルコースの結果を図2から3に示す。

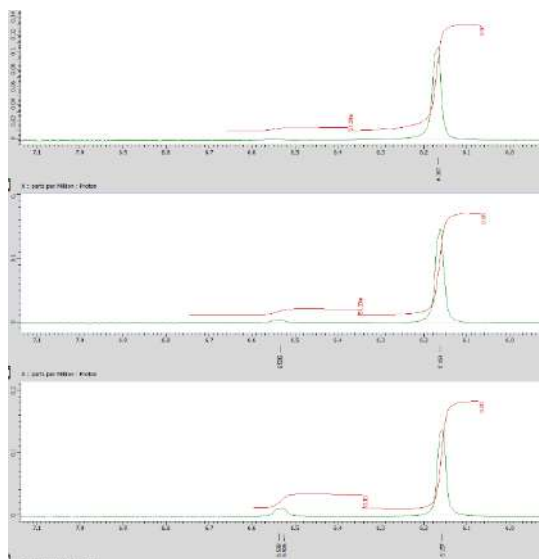
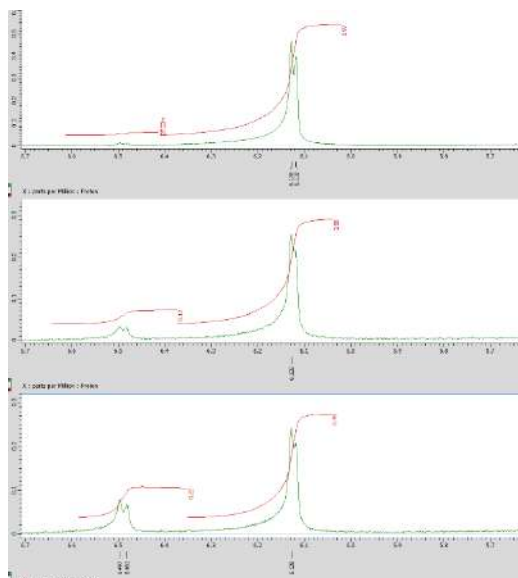


図.2 グルコースの 4.3-6.7ppm 付近拡大図 図.3 水 1 滴を加えたグルコース 4.5-7.1 ppm 付近拡大図  
(両図共に上:作成直後, 中:1 日経過後, 左下:3 日経過後)

結果として3種の単糖類いずれの場合にも経時変化にて互変異性体の比率が高まることが判明した。また、水を1滴加えた直後である場合、DMSO 溶液の場合では差はほとんど出ないことが判明した。3日間の経時変化で $\alpha/\beta$ の互変異性体比が変化するように観察することができた。比較すると、図2のチャート(DMSO 溶液)では $\beta$ -体が3日間で3%から22%への増加、図3のチャート(DMSO 溶液に水添加)では $\beta$ -体が3%から10%への増加となった。これらより、互変異性化の速度に関して差が現れることを見出した。

また、今回用いた単糖3種共に室温ではDMSOにやや溶けにくい為、ドライヤーで加熱ながら作成した試料と加熱せずに作成した試料でスペクトル比較を行った。加熱せずに作成していた方はDMSO中に一部溶けずに残ってしまい、低濃度の溶液になってしまった。しかし、各種の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルから、測定に必要な量は溶けていたことが判明し、濃度が低さによる問題は起こらなかったと結論づけた。それに対し、加熱しながら作成した方はすべて溶けきったため、高濃度の溶液になった。しかし、いずれの<sup>1</sup>H-NMRスペクトルも試料作成時にドライヤーで加熱を行った場合、ブロードしてしまいピークを読み取ることが難しくなってしまった。そのため、試料を加熱することで溶解させることは実験に不適であると判明した。

### 3. おわりに

グルコース、フルクトース、ガラクトースの3種でシグナルがどの<sup>1</sup>H、<sup>13</sup>Cに由来したものを帰属した。また、軽水を加えたことで起こる変化や経時変化によって互変異性体の発見や互変異性化の速度に差が現れることを発見した。加えて、実験時の環境などを整えることができたので、教材の実現化に大きく近づけられたと考えた。

### 4. 参考文献

[1] 日本化学会編(1999), 化学便覧 基礎編Ⅱ, 改訂5版, 丸善株式会社