

# ガラクツロン酸への鉄(Ⅱ)イオンの結合

中 村 泰 彦

(2002年10月15日 受理)

Binding of Iron(Ⅱ) Ion to  $\alpha$ -D-Galacturonic Acid

NAKAMURA Yasuhiko

## Abstract

Experiments and calculations were carried out in order to confirm  $\text{Fe}^{2+}$  complex formation by  $\alpha$ -D-galacturonic acid. Measurement of  $\text{Fe}^{2+}$  ions in the supernatant of  $\text{FeSO}_4$  solutions in the presence or in the absence of the acid, and gel permeation chromatography of the substances in the supernatant proved the binding of  $\text{Fe}^{2+}$  ions to the acid or its degradation products at pH 8.0. *Ab initio* MO calculations at the level of B3LYP/LANL2DZ showed that a conformation of  $\alpha$ -D-galacturonate ion- $\text{Fe}^{2+}$  complex formed through three coordinated bonds between a  $\text{Fe}^{2+}$  ion and three oxygen atoms, a carboxyl oxygen atom, the oxygen atom in pyranose ring and the hydroxyl oxygen atom attached to the carbon atom at position 4(C4) was the lowest energy one. The release of hydroxyl group at C4 and the cleavage of the carbon-oxygen bond of the carboxyl group coordinated to  $\text{Fe}^{2+}$  were considered to be probable as a result of the complex formation, because the change of bond distances and net atomic charges of  $\alpha$ -D-galacturonate ion moiety due to the complex formation was very large at the related atoms on the calculations taking the electron correlation into consideration.

**Keywords :**  $\alpha$ -D-galacturonic acid; iron(Ⅱ); *ab initio* MO calculation; B3LYP method; geometry optimization

## 1 はじめに

鉄は日本人の栄養摂取量の中で充足率の低い栄養素であり, 平成12年の国民栄養調査結果<sup>1)</sup>によ

ると、20～29歳女子の場合、所要量に対する充足率は78%である。食品中の鉄の吸収利用率は概して低く、吸収のよいヘム鉄でも30%程度で、ヘム鉄以外の鉄では5%程度であるとされている<sup>2)</sup>。日本人が多く摂取する大豆や野菜類にも鉄を多く含むものがあるが、その吸収利用率の低さが鉄欠乏につながっているものと考えられる。鉄は小腸から吸収されるが、小腸のpHは弱アルカリ性であるため、遊離の鉄イオンは水酸化鉄などの不溶性の化合物を作り、吸収を妨げる。一方、食品成分も鉄の吸収に影響を及ぼす。吸収阻害物質としては、ポリフェノールやフィチン酸など鉄と不溶性の化合物を作るものが知られており、吸収促進物質としてはアスコルビン酸、ペプチド、オリゴガラクトロン酸などが知られている。アスコルビン酸の吸収促進機構についてはまだ十分には解明されていないが、溶解性の高い2価鉄状態への還元作用や水溶性の配位結合物の形成などが推定されている。一方、オリゴガラクトロン酸については、主にペクチンの分解物を用いて研究され、動物における鉄の吸収利用を促進することが報告されている<sup>3)～5)</sup>。また、ウロン酸が植物の根における鉄の吸収に関与していることから、鉄とガラクトロン酸の結合物の分光学的・化学量論的研究も行われている<sup>6)～8)</sup>。著者らは、大豆の煮熟軟化における鉄(Ⅱ)塩の効果に関する研究の過程で、鉄(Ⅱ)イオンが大豆のペクチン質の可溶化を促進すること<sup>9)</sup>、鉄(Ⅱ)イオンの結合した細胞壁を加熱するとペクチン性多糖の分解が起こることを明らかにした<sup>10)</sup>。この結合と結合に伴う分子鎖の切断はペクチン酸でも同様に起こることから、ペクチン性多糖への鉄(Ⅱ)イオンの結合はガラクトロン酸部位で起こるものと推定した。そこで遊離のガラクトロン酸を用いた実験によって鉄(Ⅱ)イオンとガラクトロン酸の結合を確かめ、結合の位置と結合に伴う分子構造の変化を分子軌道計算によって検討した。

## 2 研究方法

### 2.1 試薬

$\alpha$ -D-ガラクトロン酸(GA)はナカライテスク(株)の一水塩を、硫酸鉄(Ⅱ)( $\text{FeSO}_4$ )は片山化学(株)の七水塩を使用した。他の試薬は特級品を使用した。ゲルろ過にはバイオ・ラッドラボラトリーズ(株)のバイオゲルp-2を用いた。

### 2.2 GAによる鉄の可溶化

0.212gのGAを10mlの蒸留水に溶かし、これに0.278gの $\text{FeSO}_4$ を加えて溶かし、攪拌しながら薄いNaOH溶液を少しずつ加えて注意深く所定のpHにした。pH調整後、蒸留水を加えて20mlとし(終濃度： $\text{Fe}^{2+}$  0.05M, GA 0.05M)、室温で10分間攪拌したあと、9000rpmで10分間遠心分離した。得られた上澄み中の鉄をo-フェナンスロリン法<sup>11)</sup>で測定した。

### 2.3 鉄結合物のゲルろ過による分離

0.2MのNaClを含む0.1Mトリス-HCl緩衝液(pH8.0)で平衡化した $\phi 1.6\text{cm} \times 100\text{cm}$ のバイ

オゲル P-2 のカラムに、2.2 で調製した pH8.0 の混合液の遠心分離上澄み 2 ml を加え、0.1M トリス-HCl 緩衝液 (pH8.0, 0.2M NaCl を含む) を用いて流速 20ml/hr で溶出させた。溶出液 2.0ml ずつを試験管に集め、その中の GA をフェノール・硫酸法<sup>12)</sup> で、 $\text{Fe}^{2+}$  を *o*-フェナンスロリン法で測定した。

## 2. 4 分子軌道計算

計算はプログラムとして Q-Chem 2.0<sup>13)</sup> と Gaussian98<sup>14)</sup> を使用し、鹿児島大学総合情報処理センターの計算機で行った。

$\alpha$ -D-ガラクトツロン酸イオン ( $\text{GA}^-$ ) の構造最適化は HF 法および B3LYP 法で行った。基底系は Pople らの 6-31G, 6-31G(d), 6-31 + G(d) および有効内殻ポテンシャル関数を含む SBKJC, LANL2DZ を用いた。SBKJC は H に 3-21G を、C, O には He を内殻として原子価殻に Stevens ら<sup>15)</sup> の関数を、Fe には Ne を内殻としてそれより外側の殻に Stevens ら<sup>16)</sup> の関数を用いている。LANL2DZ は H, C, O に 6-31G を、Fe には Ne を内殻としてそれより外側の殻に Hay ら<sup>17)</sup> の関数を用いている。

HF 法および B3LYP 法といくつかの基底系を使って最適化させた  $\text{GA}^-$  について、そのエネルギーを B3LYP/6-311+G(d,p) 計算により求めた。また、得られた最適化構造のうち、エネルギーの最も低い構造の電子状態を MP2 法、Local-MP2 法<sup>18)</sup> および B3LYP 法で計算し、Mulliken のポピュレーション分析により各原子上の電荷を求めた。

$\text{GA}^- \cdot \text{Fe}^{2+}$  複合体の構造最適化は、二段階に分けて行った。まず、 $\text{GA}^-$  の負電荷の大きい原子 (いずれも酸素原子) から 2.0 Å の距離で、結合角が 120° となる位置に  $\text{Fe}^{2+}$  を配し、SBKJC で構造を最適化した。次に、SBKJC で最適化した構造を出発構造として、さらに LANL2DZ で最適化を行った。スピン多重度は、 $\text{Fe}^{2+}$  の配位化合物の電子構造を参考にして、5 または 1 とした。

## 3 結果および考察

### 3. 1 $\alpha$ -D-ガラクトツロン酸への鉄の結合

硫酸鉄 (Ⅱ) ( $\text{FeSO}_4$ ) 溶液または  $\text{FeSO}_4$  と  $\alpha$ -D-ガラクトツロン酸 (GA) の混合液を遠心分離した上澄み中の  $\text{Fe}^{2+}$  の量を Table 1 に示す。 $\text{FeSO}_4$  のみでは  $\text{Fe}^{2+}$  は pH8.0 では多くが沈殿してしまい、上澄み中には少量しか検出されなかった。しかし、GA が存在する場合には存在しない場合の 5 倍の  $\text{Fe}^{2+}$  が上澄みから検出された。pH7.0 では GA が存在しない場合でも上澄み中に溶存し

| Solute                              | $\text{Fe}^{2+}$ in supernatant(A510) |                 |                 |                    |                    |
|-------------------------------------|---------------------------------------|-----------------|-----------------|--------------------|--------------------|
|                                     | pH 4.0                                | pH 5.0          | pH 6.0          | pH 7.0             | pH 8.0             |
| Galacturonic acid + $\text{FeSO}_4$ | $1.15 \pm 0.18$                       | $1.14 \pm 0.12$ | $1.11 \pm 0.05$ | $1.09 \pm 0.06$ ** | $0.44 \pm 0.16$ ** |
| $\text{FeSO}_4$                     | $1.21 \pm 0.12$                       | $1.08 \pm 0.09$ | $1.06 \pm 0.10$ | $0.83 \pm 0.15$    | $0.08 \pm 0.07$    |

Values are mean $\pm$ SD(n=5). \*\*p<0.01.

Table 1 Solubilization of iron(Ⅱ)sulfate in  $\alpha$ -D-galacturonic acid solutions

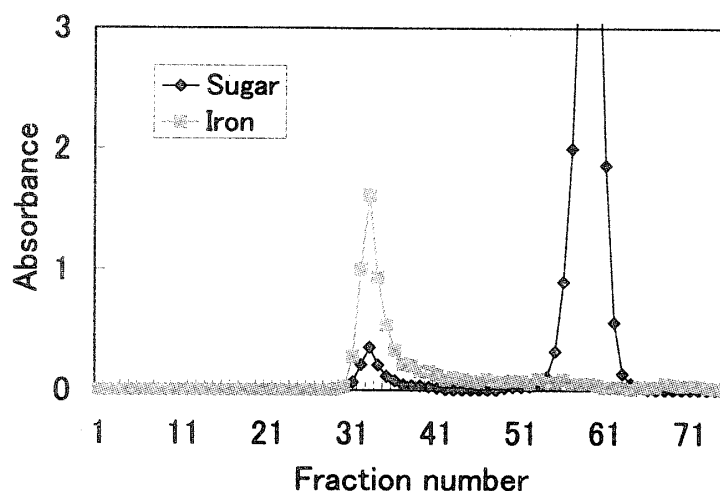


Fig.1 Gel permeation chromatography of substances in supernatant on Biogel P-2

Column:  $\phi$  1.6 cm  $\times$  100 cm. Eluent: 0.1 M tris-HCl (pH 8.0) containing 0.2 M NaCl.  
Flow rate: 40 ml/hr. Fraction volume: 2 ml/tube.

ている  $\text{Fe}^{2+}$  は増加したが、GA が共存する場合にはさらに多くの  $\text{Fe}^{2+}$  が上澄みから検出された。pH 6.0, 5.0, 4.0 では、GA がある場合とない場合で有意の差は認められなかった。宮田ら<sup>19)</sup> はオリゴガラクトuron酸で pH と  $\text{Fe}^{2+}$  の可溶化との関係を調べ、pH 7.0 以上でオリゴガラクトuron酸の有無による可溶性鉄の量に差が出てくるとしている。GA でも同じような結果が得られた。

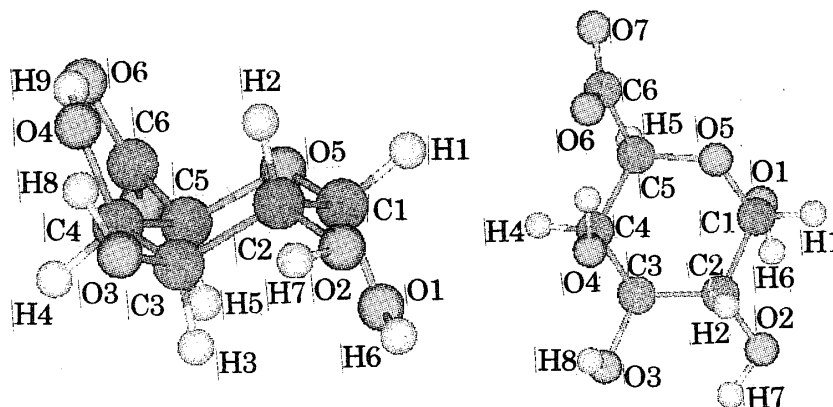
GA と  $\text{FeSO}_4$  の混合液の pH 8.0 の遠心分離上澄みをバイオゲル P-2 でゲルろ過した結果を Fig.1 に示す。フラクション No.58 に GA と一致する大きなピークが、またフラクション No.33 に未知の小さなピークが、ともにフェノール硫酸法で検出された。 $\text{Fe}^{2+}$  は No.33 のピークに検出された。No.33 のピークを含む画分中のフェノール硫酸法陽性の成分は薄層クロマトグラフィーによっても  $\text{Fe}^{2+}$  と分離されないで、 $\text{Fe}^{2+}$  と結合しているものと考えられる。

### 3. 2 $\alpha$ -D- ガラクトuron酸と鉄の複合体の最適化構造

異なった方法と基底系を使って最適化させた  $\text{GA}^-$  のエネルギーと主な結合の長さ、二面角を Table 2 に示す。

大きい基底系では、B3LYP 法で最適化した構造は HF 法で最適化したものよりエネルギーが低かった。B3LYP 法では、6-31G 基底系への分極関数、分散関数の追加によってエネルギーのより低い構造を見つけることができた。しかし HF 法では、いずれの関数の追加もエネルギーのより低い構造の探索に効果がなかった。GA<sup>-</sup> 構成原子間の結合長さに関して、B3LYP 法は HF 法に比べ一般に長い結合長さを与える傾向がみられたが、O6-H9 の距離は B3LYP 法がより短い値を与えた。O6-C6-C5-C4 の二面角は用いた方法や基底関数の違いによらず、 $40^\circ$  前後の値となり、GA のメチルエステルが  $0^\circ$  に近い値をとる<sup>20)</sup> のとは対照的であった。

最も低いエネルギー値を与えた、B3LYP/6-31+G(d) で最適化した構造の電荷を、電子相関を

Fig.2 Atom labels of a  $\alpha$ -D-galacturonate ion

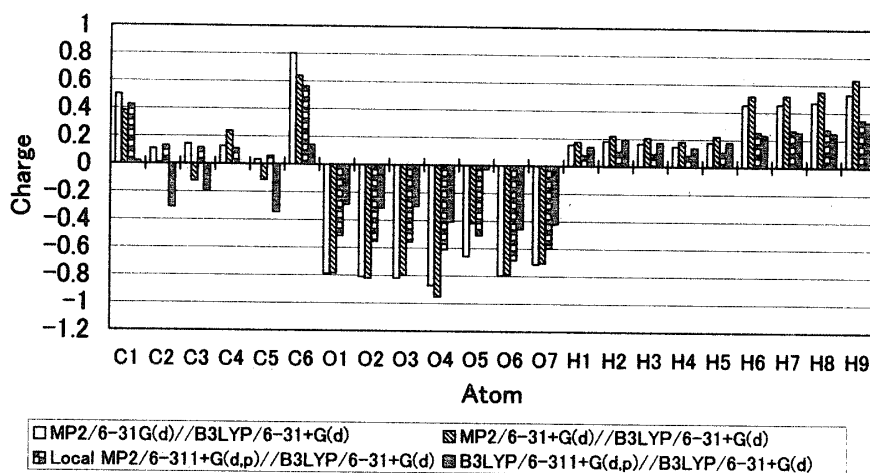
取り入れた方法で計算した結果を Fig. 3に示す。B3LYP/6-311+G(d,p)で計算した場合を除き、負の電荷の大きい上位7原子は酸素原子で、正の電荷はC6が最も高く、次いでC1, O-Hの水素原子, 次いでC-Hの水素原子の順であった。B3LYP/6-311+G(d,p)で計算したときの電荷分布は特異で、O5の負電荷およびC1の正電荷が極端に減り、C2, C3, C5は負電荷となった。炭素原子が負の値となることはMP2/6-31+G(d)計算でも見られるので、これは分散関数を追加したことの影響と思われる。

| Optimization method/basis | Bond length(Å) and dihedral angle(°) |        |        |              |        |        |             | B3LYP/6-311+G(d,p) energy(au) |
|---------------------------|--------------------------------------|--------|--------|--------------|--------|--------|-------------|-------------------------------|
|                           | Cn-Cn+1<br>n≤4                       | C5-O5  | O5-C1  | Cn-On<br>n≤4 | C5-C6  | O6-H9  | O6-C6-C5-C4 |                               |
| HF/6-31G                  | 1.5220                               | 1.4529 | 1.3976 | 1.4325       | 1.5463 | 1.7028 | 42.396      | -760.9296                     |
| HF/6-31G(d)               | 1.5244                               | 1.4247 | 1.3705 | 1.4062       | 1.5579 | 1.7136 | 47.792      | -760.9294                     |
| HF/6-31+G(d)              | 1.5256                               | 1.4225 | 1.3708 | 1.4071       | 1.5576 | 1.7486 | 46.093      | -760.9292                     |
| B3LYP/SBKJC               | 1.5517                               | 1.4988 | 1.4325 | 1.4766       | 1.5855 | 1.5352 | 36.760      | -760.9190                     |
| B3LYP/6-31G               | 1.5299                               | 1.4880 | 1.4197 | 1.4585       | 1.5630 | 1.5176 | 36.618      | -760.9288                     |
| B3LYP/6-31+G(d)           | 1.5334                               | 1.4509 | 1.3903 | 1.4321       | 1.5716 | 1.6063 | 41.064      | -760.9352                     |

Table 2 Geometrical parameters and total energies of optimized conformations of a  $\alpha$ -D-galacturonate ion

4つの方法による電荷の計算結果を総合して見たとき、負の電荷分布が大きいO1~O7の酸素原子の近傍に $\text{Fe}^{2+}$ を置いて、 $\text{GA}^{-}\text{-Fe}^{2+}$ 複合体の構造最適化を行った。得られた7つの構造のエネルギー、ピラノース環の形、 $\text{Fe}^{2+}$ への配位原子をTable 3に、また分子モデルと $\text{Fe}^{2+}$ -Oの距離をFig. 4に示す。

LANL2DZレベルで最もエネルギーの低い構造はO4, O5, O6が $\text{Fe}^{2+}$ に配位する構造(f)で、次にエネルギーの低いO1, O5, O7が配位する構造(g)より3.4kcal/mol低かった。エネルギーではこれらより高いが、O3, O4に配位する構造(d)およびO1, O2に配位する構造(b)では $\text{Fe}^{2+}$ が結合する水酸基の水素原子が離脱してカルボキシル基の酸素原子に移動する変化が見られる。この変化はポテンシャルエネルギー面をより低い方へ降りていく過程で見られる変化であり、途中にエネ

Fig.3 Mulliken net atomic charges of  $\alpha$ -D-galacturonate ions

ルギー障壁は見あたらな。最適化によって得られた7つの構造の間のエネルギーの順位とエネルギー差はSBKJCレベルとLANL2DZレベルで近似していた。ただし、Q-ChemではLANL2DZ

| Coordination atoms | Ring conformation | Multiplicity | Energy     |                     |            |                     |
|--------------------|-------------------|--------------|------------|---------------------|------------|---------------------|
|                    |                   |              | SBKJC      |                     | LANL2DZ    |                     |
|                    |                   |              | Total (au) | Relative (kcal/mol) | Total (au) | Relative (kcal/mol) |
| O1,O2              | ${}^4C_1$ chair   | 5            | -273.9350  | 63.6                | -883.4816  | 56.1                |
| O1,O2              | Twist-boat        | 5            | -273.9986  | 23.7                | -883.5341  | 23.2                |
| O2,O3              | ${}^4C_1$ chair   | 5            | -273.9446  | 57.5                | -883.4930  | 49.0                |
| O3,O4              | ${}^4C_1$ chair   | 5            | -274.0118  | 15.4                | -883.5486  | 14.1                |
| O4,O6              | ${}^4C_1$ chair   | 5            | -273.9919  | 27.9                | -883.5293  | 26.2                |
| O4,O5,O6           | ${}^4C_1$ chair   | 5            | -274.0363  | 0                   | -883.5711  | 0                   |
| O1,O5,O7           | Twist-boat        | 5            | -274.0282  | 5.1                 | -883.5656  | 3.4                 |
| O4,O5,O6           | ${}^4C_1$ chair   | 1            | -273.9664  | 43.8                | -883.5075  | 39.9                |

Table 3 Total energies and conformations of  $Fe^{2+}$  complexes optimized by the B3LYP method  
基底系を有効内殻ポテンシャルとともに使うとき、H、C、Oの各元素には6-31G基底系を適用しているの、Q-Chemで求めたエネルギー値そのものはGaussian98のB3LYP/LANL2DZで求めた値とは多少異なる。ピラノース環は $Fe^{2+}$ の結合位置によっては常に ${}^4C_1$ のいす形構造が安定であるとは限らず、ねじれ舟形構造が安定な場合もみられた。最適化された構造における $Fe^{2+}$ -Oの距離は、最も短いほうから2または3番目までが1.78~2.15 Å の範囲にあり、 $Fe^{2+}$ はこれらの酸素原子と配位結合を形成していると考えられる。また、電子のスピン多重度はすべての最適化構造において5が1よりエネルギーが低く、外部軌道型の結合を形成することを示唆している。配位数に関しては、3個の酸素原子が配位する構造が2個の酸素原子が配位する構造よりエネルギーが低い傾向を示した。

O4、O5、O6-配位構造における原子間結合距離およびMullikenのポピュレーション分析による原子上の電荷をTable4および5に示す。LANL2DZレベルで最適化した構造は、 $Fe^{2+}$ -O4、

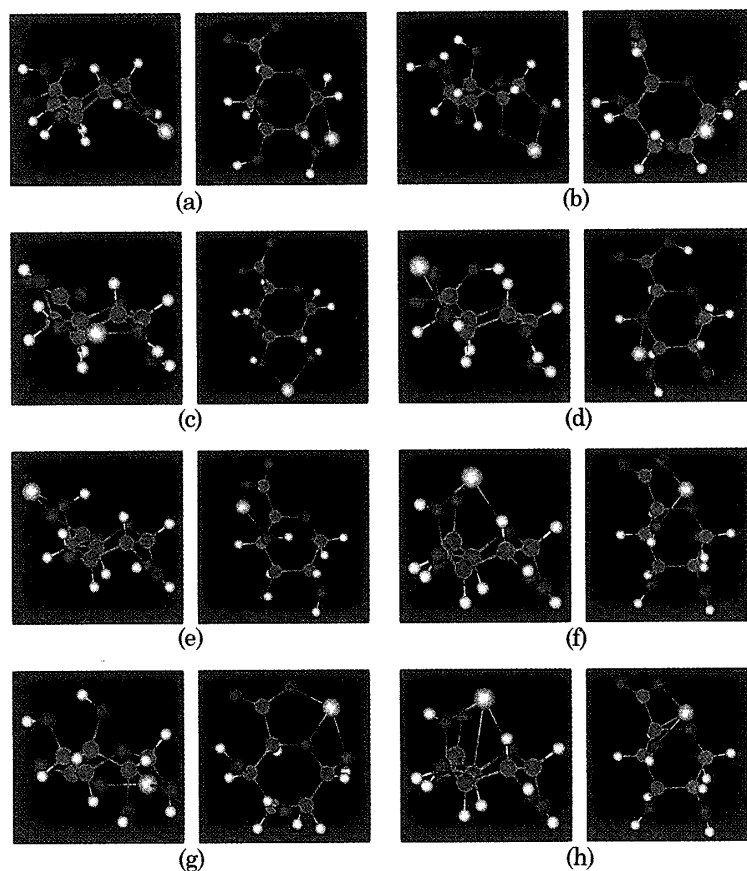


Fig.4 Representation of  $\alpha$ -D-galacturonate ion- $\text{Fe}^{2+}$  complexes optimized at B3LYP/LANL2DZ level

(a) O1,O2-Coordinated. O1-Fe,2.0230 Å;O2-Fe,2.0254 Å. (b) O1,O2-Coordinated(twist-boat). O1-Fe,1.9831 Å;O2-Fe,1.7963 Å. (c) O2,O3-Coordinated. O2-Fe,2.0756 Å;O3-Fe,2.0398 Å. (d) O3,O4-Coordinated. O3-Fe,2.0142 Å;O4-Fe,1.7912 Å. (e) O4,O6-Coordinated. O4-Fe,2.0114 Å; O6-Fe,1.7857 Å. (f) O4,O5,O6-Coordinated. O4-Fe,2.0309 Å;O5-Fe,2.1243 Å;O6-Fe,1.8509 Å. (g) O1,O5,O7-Coordinated(twist-boat). O1 -Fe,2.0850 Å;O5-Fe,2.1507 Å;O7-Fe,1.8509 Å. (h) O4,O5,O6-Coordinated. Multiplicity,1. O4-Fe,1.9447 Å;O5-Fe,1.9520 Å;O6-Fe,1.807 Å. Element color: carbon,green; oxygen,red; hydrogen,white; iron,yellow. Enumeration of atoms is shown in Fig.2.

$\text{Fe}^{2+}$ -O5,  $\text{Fe}^{2+}$ -O6を除き, SBKJC レベルで最適化した構造より短い結合長さを与えたが,  $\text{Fe}^{2+}$ -O4,  $\text{Fe}^{2+}$ -O5,  $\text{Fe}^{2+}$ -O6は長かった。GA<sup>-</sup>部分の原子間結合距離を, GA<sup>-</sup>への $\text{Fe}^{2+}$ の結合前後で比較すると, SBKJC レベルでも LANL2DZ レベルでも C4-O4が最も大きな伸長を示している。逆に, O4-H9は原子間結合の中で最大の縮小を見せており, これらの結合の伸長と縮小は,  $\text{Fe}^{2+}$ の結合に伴う C4-OH 結合の解裂の可能性を増大させるものと解釈することができる。C6-O6も C4-O4に次いで大きい伸長を見せている。 $\text{Fe}^{2+}$ -O6が他の $\text{Fe}^{2+}$ -Oに比べて極端に短いことを考慮すると, C6-O6の結合切断,  $\text{Fe}^{2+}$ -O6の形成を経た $\text{Fe}^{2+}$ -O6Hの生成の可能性もあることを示唆していると言える。ちなみに,  $\text{Fe}^{2+}$ をピラノース環の中央部上方で, 複数の原子と共有結合距離近くにおいて構造最適化をした場合, OHが離脱して $\text{Fe}^{2+}$ に結合する変化が観察される。原子電荷の変化を見ると, H4, H5など炭素原子に直結している水素原子の正電荷が増し, プロトン化へ

の傾斜が大きくなることを示している。変化量ではO7が大きい、O7はもともと負電荷の大きい原子であり、O6からFe<sup>2+</sup>への電子移動の影響を強く受けたものと思われる。C5、O5の負方向への電荷変化は、GA<sup>-</sup>からGA<sup>-</sup>-Fe<sup>2+</sup>への正味の電荷変化が+2であることを考慮すると非常に大きな変化といえる。

| Bond  | (1) GA-Fe <sup>2+</sup> |         | (2)GA <sup>-</sup> |         | Difference<br>(1)-(2) |         |
|-------|-------------------------|---------|--------------------|---------|-----------------------|---------|
|       | SBKJC                   | LANL2DZ | SBKJC              | LANL2DZ | SBKJC                 | LANL2DZ |
| C1-C2 | 1.5669                  | 1.5404  | 1.5515             | 1.5261  | 0.0154                | 0.0143  |
| C2-C3 | 1.5624                  | 1.5423  | 1.5448             | 1.5256  | 0.0176                | 0.0167  |
| C3-C4 | 1.5539                  | 1.5352  | 1.5469             | 1.5265  | 0.0007                | 0.0087  |
| C4-C5 | 1.5506                  | 1.5312  | 1.5634             | 1.5412  | -0.0128               | -0.0100 |
| C5-O5 | 1.5152                  | 1.5003  | 1.4987             | 1.4880  | 0.0165                | 0.0123  |
| C5-C6 | 1.5730                  | 1.5495  | 1.5855             | 1.5630  | -0.0125               | -0.0135 |
| C6-O6 | 1.3805                  | 1.3630  | 1.3242             | 1.3063  | 0.0563                | 0.0567  |
| C6-O7 | 1.2387                  | 1.2221  | 1.2790             | 1.2593  | -0.0403               | -0.0372 |
| C4-O4 | 1.5258                  | 1.5082  | 1.4661             | 1.4497  | 0.0597                | 0.0585  |
| O4-H9 | 0.9890                  | 0.9837  | 1.0479             | 1.0466  | -0.0589               | -0.0629 |
| C5-H5 | 1.0956                  | 1.0897  | 1.1020             | 1.0931  | -0.0064               | -0.0034 |
| Fe-O4 | 2.0309                  | 2.0411  |                    |         |                       |         |
| Fe-O5 | 2.1243                  | 2.1315  |                    |         |                       |         |
| Fe-O6 | 1.8509                  | 1.8521  |                    |         |                       |         |

Table 4 Bond lengths of the 04,05,06-coordinated Fe<sup>2+</sup> complex optimized by the B3LYP method

| Atom | (1)GA-Fe <sup>2+</sup> | (2)GA <sup>-</sup> | Difference<br>(1)-(2) |
|------|------------------------|--------------------|-----------------------|
|      | B3LYP/LANL2DZ opt      | B3LYP/LANL2DZ opt  |                       |
| C1   | 0.4728                 | 0.5054             | -0.0326               |
| C2   | 0.1346                 | 0.1123             | 0.0223                |
| C3   | 0.1212                 | 0.1463             | -0.0251               |
| C4   | 0.1343                 | 0.1265             | 0.0078                |
| C5   | -0.0910                | 0.0473             | -0.1383               |
| O5   | -0.7984                | -0.6773            | -0.1211               |
| C6   | 0.8955                 | 0.8144             | 0.0811                |
| O6   | -0.9058                | -0.8185            | -0.0873               |
| O7   | -0.5309                | -0.7143            | 0.1834                |
| O1   | -0.7498                | -0.8003            | 0.0505                |
| O2   | -0.7781                | -0.8191            | 0.0410                |
| O3   | -0.7951                | -0.8313            | 0.0362                |
| O4   | -0.9341                | -0.8872            | -0.0469               |
| H1   | 0.2318                 | 0.1648             | 0.0670                |
| H2   | 0.1953                 | 0.1933             | 0.0002                |
| H3   | 0.2488                 | 0.1686             | 0.0802                |
| H4   | 0.2788                 | 0.1528             | 0.1260                |
| H5   | 0.3200                 | 0.1834             | 0.1366                |
| H6   | 0.5041                 | 0.4535             | 0.0506                |
| H7   | 0.4831                 | 0.4564             | 0.0267                |
| H8   | 0.4829                 | 0.4795             | 0.0034                |
| H9   | 0.5383                 | 0.5430             | -0.0047               |
| Fe   | 1.5414                 |                    |                       |

Table 5 Change of net atomic charges of the  $\alpha$ -D-galacturonate ion moiety by binding of Fe<sup>2+</sup> to 04,05 and 06 atoms



## 4 まとめ

$\alpha$ -D-ガラクトuron酸はpH8.0で鉄(II)イオンの一部を可溶性にすること、可溶化された鉄(II)イオンは $\alpha$ -D-ガラクトuron酸またはその分解物と結合していることが実験によって確かめられた。鉄(II)イオンと $\alpha$ -D-ガラクトuron酸イオンで形成される複合体については、 $\alpha$ -D-ガラクトuron酸イオンのカルボキシル基の酸素、ピラノース環の酸素、4位の炭素原子に結合する水酸基の酸素の計3個の酸素原子が鉄(II)イオンに同時に配位する構造がエネルギー的には最も安定であることがB3LYP/LANL2DZによる構造最適化の計算によって示された。この複合体形成によって、4位の炭素原子に結合する水酸基の離脱、6位の炭素原子と鉄(II)イオンに結合する酸素原子間の結合の解裂の可能性が強まることが、鉄(II)イオンとの結合に伴う原子間距離の変化および原子電荷の変化から推定された。

## 参考文献

- 1) 厚生労働省健康局総務課生活習慣病対策室：平成12年国民栄養調査の概要について (2001)。
- 2) T.H.Bothwell, R.W.Charlton, J.D.Cook and C.A.Finch: Iron Metabolism in Man. Blackwell Scientific Publications LTD.(1979).
- 3) S.Tabata and K.Tanaka: Studies on Fe Complexes Produced by Yeast. II. Physicochemical Properties of an Fe(II)-Oligosaccharide Complex and Their Relation to Fe Absorption. *Chem.Pharm.Bull.*, **35**, 3343-3352(1987).
- 4) M.Kim and M.T.Atallah: Structure of Dietary Pectin, Iron Bioavailability and Hemoglobin Repletion in Anemic Rats. *J.Nutr.*, **122**, 2298-2423(1992).
- 5) M.Kim: Highly Esterified Pectin with Low Molecular Weight Enhances Intestinal Solubility and Absorption of Ferric Iron in Rats. *Nutrition Research*, **18**, 1981-1994(1998).
- 6) B.Lakatos, L.Korecz and J.Meisel: Comparative Study on the Mössbauer Parameters of Iron Humates and Polyuronates. *Geoderma*, **19**, 149-157(1977).
- 7) G.Micera, S.Deiana, C.Gessa and M.Petrera: Spectroscopic Studies on the Binding of Iron(II) and (III) Ions to Polygalacturonic Acid. *Inorg.Chim.Acta*, **56**, 109-113(1981).
- 8) S.Deiana, C.Gessa, V.Solinas, P.Piu and R.Seeber: Complexing and Redox Properties of the System D-galacturonic Acid-Iron(III). *J.Inorg.Biochem.*, **35**, 107-113(1989).
- 9) 中村泰彦, 田島真理子：鉄(II)塩溶液浸漬による大豆中のペクチンの可溶化. *家政誌*, **46**, 877-880 (1995)。
- 10) 中村泰彦：2001年度日本家政学会九州支部大会研究発表要旨集, p. 11 (2001)。
- 11) 日本食品科学工学会 新・食品分析法編集委員会編：新・食品分析法, 光琳, pp.196-198 (1996)。
- 12) 安藤鋭郎, 寺山宏, 西沢一俊, 山川民夫編：生化学研究法 I, 朝倉書店, p.258 (1967)。
- 13) J.Kong, C.A.White, A.I.Krylov, C.D.Sherrill, R.D.Adamson, T.R.Furlani, M.S.Lee, A.M.Lee, S.R.Gwaltney, T.R.Adams, C.Ochsenfeld, A.T.B.Gilbert, G.S.Kedziora, V.A.Rassolov, D.R.Maurice, N.Nair, Y.Shao, N.A.Besley, P.E.Maslen, J.P.Dombroski, H.Daschel, W.Zhang, P.P.Korambath, J.Baker, E.F.C.Byrd, T.Van Voorhis, M.Oumi, S.Hirata, C.-P.Hsu, N.Ishikawa, J.Florian, A.Warshel, B.G.Johnson, P.M.W.Gill, M.Head-Gordon and J.A.Pople, Q-Chem Version 2.0, Q-Chem, Inc., Export, PA.
- 14) M.J.Frisch, G.W.Trucks, H.B.Schlegel, G.E.Scuseria, M.A.Robb, J.R.Cheeseman, V.G.Zakrzewski, J.A.Montgomery, R.E.Stratmann, J.C.Burant, S.Dapprich, J.M.Millam, A.D.Daniels, K.N.Kudin, M.C.Strain, O.Farkas, J.Tomasi, V.Barone, M.Cossi, R.Cammi, B.Mennucci, C.Pomelli, C.Adamo, S.Clifford, J.Ochterski, G.A.Petersson, P.Y.Ayala, Q.Cui,

- K.Morokuma, D.K.Malick, A.D.Rabuck, K.Raghavachari, J.B.Foresman, J.Cioslowski, J.V.Ortiz, B.B.Stefanov, G.Liu, A.Liashenko, P.Piskorz, I.Komaromi, R.Gomperts, R.L.Martin, D.J.Fox, T.Keith, M.A.Al-Laham, C.Y.Peng, A.Nanayakkara, C.Gonzalez, M.Challacombe, P.M.W.Gill, B.G.Johnson, W.Chen, M.W.Wong, J.L.Andres, M.Head-Gordon, E.S.Replogle and J.A.Pople, Gaussian98, revision A.7, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA(1998).
- 15) W.J.Stevens, H.Basch and M.Krauss: Compact Effective Potentials and Efficient Shared-exponent Basis Sets for the First- and Second-row Atoms. *J.Chem.Phys.*, **81**, 6026-6033 (1984).
  - 16) W.J.Stevens, M.Krauss, H.Basch and P.G.Jasien: Relativistic Compact Effective Potentials and Efficient, Shared-exponent Basis Sets for the Third-, Fourth-, and Fifth-row Atoms. *Can.J.Chem.*, **70**, 612-630(1992).
  - 17) P.J.Hay and W.R.Wadt: Ab Initio Effective Core Potentials for Molecular Calculations. Potentials for K to Au Including the Outmost Core Orbitals. *J.Chem.Phys.*, **82**, 299-310 (1985).
  - 18) M.Head-Gordon and P.Gill: Q-Chem 2.0 User's Guide, Q-Chem, Inc., Export, PA(2001). <http://www.q-chem.com>.
  - 19) 宮田富弘, 中島昭: ペクチン分解物 (オリゴガラクトuron酸) の化学的性質と鉄生体利用性. 松山東雲短期大学研究論集, **25**, 221-227 (1995).
  - 20) 中村泰彦: 分子動力学法によるガラクトuron酸メチルテトラマーの低エネルギー構造. 鹿児島大学教育学部研究紀要, **50**, 137-146 (1999).