糖アセチル体の CH 伸縮振動スペクトル

森田 皓一

中外製薬株式会社総合研究所¹⁾

CH Stretching Vibrational Spectra of Sugar Acetates

KOICHI MORITA

Research Laboratories, Chugai Pharmaceutical Co., Ltd.¹⁾

(Received January 7, 1974)

Infrared spectra of fully-acetylated pyranoses in carbon tetrachloride solution were measured precisely in CH stretching vibrational region, and absorptions were assigned tentatively by comparing with those of related compounds. β -Anomers show characteristic bands at about 2940 and $2875 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$. While the former band was observed only in acetates, the latter appeared in the spectra of all the β -anomers examined and was assigned to axial- C_1H stretching vibration. The bands due to the stretching vibration of *tert*-CH bonds of pyranose ring, except axial- C_1H , were observed at higher frequencies than 2950 cm^{-1} . The configuration dependence of the position and number of the bands was discussed based on the similarity observed in hexachlorocyclohexane isomers. The band appearing in the range of 2931 to 2891 cm^{-1} was assigned to CH_2 antisymmetric vibration of CCH_2O group, and the weak bands at about 3025 and 2850 cm^{-1} to acetyl- CH_3 stretching vibrations.

糖類の赤外線吸収スペクトルについては Barker ら²⁻⁵⁾ をはじめ多数の報告があり,^{6,7)} 立体構造の差異に敏感な数本の吸収帯が $1300\text{--}770 \text{ cm}^{-1}$ の波数範囲に存在することが認められた。この事実にもとづいて糖の立体異性体またはアノマー構造を推定することがある程度可能である。しかしながら構造の複雑さのために、これらの特性吸収帯の帰属は必ずしも明確ではない。またその存在する波数範囲が広く、吸収強度も化合物によって変化し、かつ指紋領域のために他の原因にもとづく吸収帯が付近にあらわれる可能性もあるので、糖類の構造研究にこれらの吸収帯が必ずしも有用とは限らない場合もある。^{4,8)}

著者は一般に CH 伸縮振動が孤立して存在し、他の振動の影響をほとんど受けないことに着目し、糖アセチル体およびその近縁化合物の CH 伸縮振動スペクトルを高分解能回折格子赤外分光器を用いて測定、帰属を行なった結果、この領域に β -アノマーに特有な吸収帯が存在することを見出した。この β -特性吸収帯は $\text{C}_1\text{--H}$ 結合の伸縮振動にもとづくもので、測定した化合物では常にせまい波数範囲に観測され、他の吸収帯の妨害をうけることが少ないので、アノマー構造の確認にきわめて有用である。

測定した糖誘導体はすべてピラノース環をもつもので、いずれも文献記載の方法に準じて合成した。その分析結果を Table I にまとめた。

1) Location: Takada, Toshima-ku, Tokyo.

2) S.A. Barker, E.J. Bourne, M. Stacey, D.H. Whiffen, *Chem. Ind.*, **1953**, 196.3) S.A. Barker, E.J. Bourne, M. Stacey, D.H. Whiffen, *J. Chem. Soc.*, **1954**, 171.4) S.A. Barker, E.J. Bourne, R. Stephens, D.H. Whiffen, *J. Chem. Soc.*, **1954**, 3468.5) R.L. Whistler, L.R. House, *Anal. Chem.*, **25**, 1463 (1953).

6) H. Spedding, "Advance in Carbohydrate Chemistry," Vol. 19, Academic Press, New York and London, 1964, p. 23.

7) W.B. Neely, "Advance in Carbohydrate Chemistry," Vol. 12, Academic Press, New York and London, 1957, p. 13.

8) H.S. Isbell, J.E. Stewart, H.L. Frush, J.D. Moyer, F.A. Smith, *J. Research Natl. Bur. Standards*, **57**, 179 (1956).

TABLE I. Compounds Measured

Compounds	Conditions for IR (% W/V × cm)	Found		Reported		Ref.
		mp (°C)	$[\alpha]_D^{20}$	mp (°C)	$[\alpha]_D^{20}$	
Penta-O-acetyl- α -D-glucopyranose	0.49 × 1	112	+102	111—113	+101.6	a)
Penta-O-acetyl- β -D-glucopyranose	0.50 × 1	132	+ 4.2	130—131	+ 3.9	a)
Penta-O-acetyl- α -D-galactopyranose	0.40 × 1	96	+106	95.5	+106.1	b)
Penta-O-acetyl- β -D-galactopyranose	0.40 × 1	142	+ 25	142	+ 25.0	c)
Penta-O-acetyl- β -D-mannopyranose	0.08 × 5	117—118	— 23	116—117	— 25.3	d)
Penta-O-acetyl- β -D-fructopyranose	0.42 × 1	108—109	—118	108—109	—120.9	e)
Tetra-O-acetyl- α -D-xylopyranose	0.40 × 1	59	+ 88	59—60	+ 89.8	f)
Tetra-O-acetyl- β -D-xylopyranose	0.40 × 1	127	— 23	126—127	— 25	g)
Penta-O-benzoyl- α -D-glucopyranose	0.16 × 5	185	+135	187	+138.5	h)
Penta-O-benzoyl- β -D-glucopyranose	0.16 × 5	156	+ 26	157	+ 24	h)
Penta-O-nitro- β -D-glucopyranose	0.08 × 5	125	+ 24.9	111	+ 23.1	i)
Tetra-O-acetyl- α -D-glucopyranosyl bromide	0.49 × 1	89	+195	89	+198.2	j)
Tetra-O-acetyl- α -D-glucopyranosyl chloride	0.40 × 1	74		74	+165.8	k)
2-Trichloroacetyl-3,4,6-tri-O-acetyl- β -D-glucopyranosyl chloride	0.40 × 1	139—140		141		l)
Hexa-O-acetyl-mannitol	0.08 × 5	123—124	+ 27	123—124	+ 25	m)

a) F.G. Man, B.C. Saunders, "Practical Organic Chemistry," 2nd ed., Longmans, Green and Co., London, 1938, p. 98

b) C.S. Hudson, N.D. Parker, *J. Am. Chem. Soc.*, **37**, 1590 (1915)c) E. Erwig, W. Koenigs, *Monatsh.*, **22**, 2209 (1901)d) C.S. Hudson, J.K. Dale, *J. Am. Chem. Soc.*, **37**, 1280 (1915)e) C.S. Hudson, D.H. Brauns, *J. Am. Chem. Soc.*, **37**, 1283 (1915)f) C.S. Hudson, J.M. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.*, **37**, 2748 (1915)g) P.A. Levene, M.L. Wolfrom, *J. Biol. Chem.*, **78**, 525 (1928)h) P.A. Levene, G. M. Meyer, *J. Biol. Chem.*, **76**, 513 (1928)i) G. Fleury, L. Brissand, *Compt. Rend.*, **222**, 1051 (1946)j) M. Barczai-Martos, F. Korosy, *Nature*, **165**, 368 (1950)k) D.H. Brauns, *J. Am. Chem. Soc.*, **47**, 1280 (1925)l) W.G. Dauben, C.W. Vaughan, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 1674 (1955)m) R.M. Mann, C. S. Hudson, *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 925 (1942)

糖アセチル体は $\begin{smallmatrix} \text{O} & & \text{O} \\ \diagup & & \diagdown \\ \text{C} & & \text{C} \\ \diagdown & & \diagup \\ \text{H} & & \text{H} \end{smallmatrix}$, CCH_2O および CH_3COO の各官能基がいろいろに組合わさってできた化合物とみなすことができる。これらの官能基は第一近似としてたがいにより強い相互作用をもたないと考えられるので、スペクトルを比較対照することによって各官能基の経験的帰属を行なうことができる。その結果を各波数領域にわけて Table II に示した。

また代表的なものとして、penta-O-acetylglucopyranose および galactopyranose の近赤外線吸収スペクトルを Fig. 1 に示した。

領域 A

3025 ± 5 cm⁻¹ にアセチル基をもつ化合物にのみ特有な弱い吸収が認められる。この吸収はイノシトール、マンニトールのアセチル体でも認められ、硝酸エステルでは存在しない。さらに酢酸メチル^{9,10)} のアセチル CH₃ 非対称伸縮振動が 3024 cm⁻¹ に存在することから、領域 A をアセチル CH₃ 非対称伸縮振動に帰属することはきわめて妥当である。

領域 B

2976—2956 cm⁻¹ に存在する強い吸収帯は測定したすべての糖誘導体で観測されるので、糖部分の官能基の振動にもとづくとしてよい。イノシトール誘導体およびヘキサクロロシクロヘキサン異性体の測定結果¹¹⁾ から

9) J.K. Wilmshurst, *J. Mol. Spectroscopy*, **1**, 201 (1957).10) B. Noline, R.N. Jones, *Can. J. Chem.*, **34**, 1382 (1956).

11) 森田船一, 日化, 1974, 391.

TABLE II. CH Vibrational Frequencies of Sugar Acetates and Their Related Compounds

compounds measured	A	B	C	D	E	F
Penta-O-acetyl- α -D-glucopyranose	3024m	2956 s		2913m		2845 w
Penta-O-acetyl- β -D-glucopyranose	3024m	2958 s	2942m	2917m	2874m	2840sh
Penta-O-acetyl- α -D-galactopyranose	3025sh	2976 s		2915m		2850 w
Penta-O-acetyl- β -D-galactopyranose	3025m	2979 s	2940m	2915m	2877m	2856 w
Penta-O-acetyl- β -D-mannopyranose	3020sh	2990sh 2965 s	2939m	2905m	2875sh	
Penta-O-acetyl- β -D-fructopyranose	3025sh	2990sh 2973 s		2931m	2880m	
Tetra-O-acetyl- α -D-xylopyranose	3025sh	(2995) 2962 s		2902 s		
Tetra-O-acetyl- β -D-xylopyranose	3025sh	2992m 2962 s	2941 s	2927m	2871 s	
Penta-O-benzoyl- α -D-glucopyranose	3172 w 3092m	2960 s		2907m		2857 w
Penta-O-benzoyl- β -D-glucopyranose	3070 s 3037m	2959 s		2920m	2880m	
Penta-O-nitro- β -D-glucopyranose		2954 s		2925 s 2893m	2880sh	
Tetra-O-acetyl- α -D-glucopyranosyl bromide		2963 s		2907m		2846 w
Tetra-O-acetyl- α -D-glucopyranosyl chloride	3024m	2964 s 2950sh		2911m		2846 w
2-Trichloroacetyl-3,4,6-tri-O-acetyl- β -D-glucopyranosyl chloride	3029 w	2967 s 2956 s	2942 s	2900m	2870sh	
Hexa-O-acetyl- <i>meso</i> -inositol	3028m	2976 s 2940 s				2848 w
Hexa-O-nitro- <i>meso</i> -inositol		2976m 2951 s				
Hexa-O-acetyl-mannitol	3025m	2985 s 2966 s		2898w		2848 w
Functional group	CH ₃ -COO	ring CH		CCH ₂ O	axial C ₁ -H	CH ₃ COO
Assignment	CH ₃ asym.	CH str.	CH str. ?	CH ₂ asym.	CH str.	CH ₃ bend. $\times 2$?

CH₃-COO 基, ONO₂ 基または塩素原子の置換したシクロヘキサンの *tert*-CH 結合の伸縮振動は 2990—2924 cm⁻¹ の範囲に存在することが確かめられた。また測定した試料にはこの領域に吸収を示すような官能基がほかにはないので、領域 B をピラノース環 *tert*-CH 伸縮振動に帰属する。

この吸収帯は、詳細に比較すると、アノマー間では波数にはほとんど差がない (2 cm⁻¹ 以内) のに対し、立体異性体間では顕著に変動を示す。したがって第一近似として、この領域の振動には C₁H 結合は寄与していないと考えてよい。さらに他の CH 結合の相対的配置と極大波数との間には一定の関係がみられる。試料に用いた糖誘導体はすべて Reeves の C1 型コンフォーメーション¹²⁻¹⁴⁾ をとる。C₁H 基を除いて 4 個の並んだ axial-CH 基をもつ penta-O-acetyl-glucose で 2957 ± 1 cm⁻¹, 2 個連続した axial-CH 基をもつ galactose acetate で 2978 cm⁻¹, 3 個の mannose および xylose acetate で 2963 ± 3 cm⁻¹ とわずかな差はあるが並んだ axial-CH 基の数によって吸収極大波数に差がみられる。 β -D-Xylose acetate ではさらに 2992 cm⁻¹ にも吸収帯が存在するが、同じく α -D-xylose および β -D-mannose acetate でも約 3000 cm⁻¹ に変曲点または小さな吸収の肩が認められ、この付近に吸収帯の存在することが推定される。 β -D-Fructose acetate も 3 個の並んだ axial-CH 基をもつが、同様に 3000 cm⁻¹ 付近に吸収の肩が認められる。このような高波数の CH 伸縮振動帯はヘキサクロシクロヘキサン異性体の場合にも 3 個の並んだ axial-CH 基をもつ γ -体でのみ観測され、簡易計算の結果から中央の

- 12) R.E. Reeves, "Advance in Carbohydrate Chemistry," Vol. 6, Academic Press, New York and London, 1951, p. 108.
- 13) R.U. Lemieux, R.K. Kullnig, R.Y. Moir, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 2237 (1958).
- 14) R.K. Harris, N. Sheppard, *Proc. Chem. Soc.*, **1961**, 418.

Fig. 1. IR Spectra of Sugar Acetates in CH Stretching Vibrational Region

- a) penta-O-acetyl- α -D-glucopyranose,
 b) penta-O-acetyl- β -D-glucopyranose,
 c) penta-O-acetyl- α -D-galactopyranose,
 d) penta-O-acetyl- β -D-galactopyranose

できる。炭化水素の CH_2 逆対称伸縮振動は 2926 cm^{-1} 付近に存在する。¹⁶⁾ アセタール、ホルマール類において、一般に XCH_2Y なる原子団で X と Y とを炭素原子と酸素原子のいずれの組み合わせにしても、この振動は $2930\text{--}2918\text{ cm}^{-1}$ の範囲にあらわれることが明らかとされた。¹⁷⁾ 糖誘導体の CH_2 逆対称伸縮振動の存在する範囲はこれに比べるとかなり低波数にまでわたっている。しかし mannitol hexaacetate で確実に CCH_2O 基に帰属される吸収帯が 2898 cm^{-1} に観測され、また CCH_2O 基をもたない meso-inositol hexaacetate ではこの付近に吸収帯が存在しないことから、この領域を CH_2 逆対称伸縮振動に帰属することはきわめて妥当である。

領域 E

$2880\text{--}2870\text{ cm}^{-1}$ の領域に β -アノマーに特有な吸収帯が存在する。この領域には α -アノマーや meso-inositol 誘導体では吸収帯が存在しないので、 C_1H 結合の立体配置が吸収の有無に対して関与しているとしてよい。 β -アノマーの C_1H 結合はピラノース環の固定された酸素原子に隣接し、かつ axial に配向する。trans-キノリジジン環をもつ化合物において、両環に共有される CH 結合の σ 電子と環酸素原子の遊離電子対の配向とは同一平面内に存在することとなる結果、おたがいの相互作用によって橋頭 CH 基の伸縮振動は $2800\text{--}2700\text{ cm}^{-1}$ と低波数にあらわれることが Bohlman¹⁸⁾ によって明らかとされた。 β -糖の環酸素原子のもつ遊離電子対の一組と C_1H 結合の σ 電子とは、trans-キノリジジン類の酸素原子と橋頭 CH 結合におけるほぼ同様な関係にあるので、 C_1H 伸縮振動は他の CH 結合の振動にくらべて低波数に存在するはずである。以上の考察にもとづいてこの領域の β -特性吸収帯を axial- C_1H 伸縮振動に帰属した。環酸素原子に隣接した axial- CH 基としては、ほか

axial- CH 結合の振動に帰属した。¹¹⁾

以上の考察から糖誘導体でこの領域にみられる規則性ある変動は、ヘキサクロシクロヘキサンの場合と同様に、 CH 基に直結した原子団の直接効果¹⁵⁾ とともに、6 員環の立体特異性にもとづく CH 結合間の相互作用の結果として生じるものであると解釈し得る。しかしながら糖誘導体のスペクトルでは各吸収帯の分離が必ずしも良くはなく、構成する官能基も複雑なために、 CH 結合の立体配座と伸縮振動帯との関係についてヘキサクロシクロヘキサン異性体におけるような詳細な知見を得ることはできなかった。

領域 C

アセチル体 β -アノマーにのみ特有な比較的強い吸収が 2940 cm^{-1} 付近に存在する。酢酸メチルとの対応からはこの領域をアセチル CH_3 対称伸縮振動に帰属することも可能であるが、アセチル CH_3 の振動は非常に弱い吸収なので、⁹⁾ むしろイノシトール誘導体との比較から、この領域も領域 B と同じく tert- CH 伸縮振動に帰属するのが妥当であろう。しかし β -アセチル体にもこの吸収が認められ、安息香酸や硝酸エステルで観測されない理由は不明である。

領域 D

$2931\text{--}2891\text{ cm}^{-1}$ にすべての糖誘導体で観測される吸収帯は CCH_2O 基の CH_2 逆対称伸縮振動に帰属

- 15) N. Jones, C. Sandorfy, "Technique of Organic Chemistry," Vol. 9, Interscience Publisher, Inc., New York, 1956, p. 341.
 16) L.J. Bellamy, "The Infrared Spectra of Complex Molecules," Methuen & Co., Ltd., London, 1954, p. 14.
 17) 額田健吉, 日化, **80**, 976 (1959); *idem, ibid.*, **81**, 1028 (1960).
 18) F. Bohlmann, *Chem. Ber.*, **91**, 2157 (1959).

に α -, β -アノマーに共通な C_5H 基がある. β -特性吸収が C_1H 結合にのみもとづくか, C_1H と C_5H 結合の両者が寄与する吸収であるかは明らかでない. しかし CH 伸縮振動は一般に電気陰性度の高い原子が CH 基に結合することによって強度を増す可能性があるので,¹⁶⁾ β -特性吸収が比較的強い吸収であることに對しては 2 個の酸素原子が直結した C_1H 基の存在が大きく寄与しているものと推定される.

この特性吸収はせまい波数範囲に存在し, 強度が大きく, かつ他の吸収帯の妨害を受けないので, アノマー構造の判定にきわめて有効である.

領域 F

2857—2840 cm^{-1} に存在する弱い吸収帯はアセチル体に特有である. 酢酸メチルで CH_3 対称変角振動 (1437 cm^{-1}) の倍音が 2847 cm^{-1} に中程度の強さの吸収として観測されていることから,⁹⁾ この領域を CH_3 基の振動に帰属する. この付近には CCH_2O 基の CH_2 対称伸縮振動が存在する可能性もある. 炭化水素で CH_2 伸縮振動は 2853 cm^{-1} 付近に存在する.¹⁶⁾ しかし硝酸エステルでこの領域に吸収がなく, また CH_2 基を持たない *meso*-inositol hexaacetate で 2848 cm^{-1} に同程度の強さの吸収帯が観測されることから, 領域 F を CH_2 対称伸縮振動に帰属することは妥当でない.

糖アセチル体およびその近縁化合物の CH 伸縮振動スペクトルは, 以上のごとく含酸素化合物およびヘキサ置換シクロヘキサンのスペクトルとの比較対照によって帰属することができ, その結果ピラノース環の CH 振動が立体構造の変化に對して敏感なことを明らかとした. 特に β -特性吸収はアノマー構造の判別にきわめて有用である.

Barker ら¹⁹⁾ は数種の糖誘導体の C_1 重水素置換体において β -アノマーの C_1D 伸縮振動が α -アノマーの振動にくらべて常に低波数に存在することを見出した. アノマー間における C_1D 振動の波数差は, 糖異性体間および置換基の種類によって異なるが, 40—130 cm^{-1} である. これらの結果は固体のスペクトルについて得られたものであるのに対し, 本研究ではすべて四塩化炭素溶液を用いたので直接比較はできないが, β -特性吸収と他の *tert*- CH 伸縮振動 (領域 B) との波数差 80—100 cm^{-1} は, 重水素置換体のアノマー間の差とよく対応している. このことも β -特性吸収帯を axial C_1H 伸縮振動に帰属することの妥当性を支持するものと考えられる.

Barker らは近赤外領域の分解能が低い岩塩プリズム分光器を用いたために, CH 伸縮振動については検討していない. そこで四塩化炭素溶液の結果にもとづいて固体の CH 伸縮振動帯を帰属し, 重水素置換体の結果と比較することは興味をもたれた. しかし糖アセチル体の CH 振動スペクトルは固体状態では吸収帯の数を増し非常に複雑となる. またそのスペクトルには溶液で認められたような規則性が全くなく各吸収帯の帰属が不可能なために, β -特性吸収を見出すことができなかった.

実験の部

赤外線吸収スペクトルの測定 Perkin-Elmer 112G 赤外線格子分光器を用いて, 3100—2700 cm^{-1} の波数範囲を四塩化炭素溶液について測定した. この分光器の測定精度は 0.1 cm^{-1} 以下であるが,²⁰⁾ 観測された吸収帯の幅が広いので, 極大波数について小数点以下は省略した. 用いたセルは層長 1, 2 または 5 cm の石英セルで, 試料の溶解性に應じてこれらを使いわけて (濃度)×(層長) がほぼ一定となるようにした. 各試料についての測定条件を Table I に示した.

謝辞 本研究に際し終始御指導頂いた東京大学理学部 島内武彦教授ならびに薬学部 坪井正道教授に厚く御礼申し上げます.

19) S.A. Barker, R.H. Moor, M. Stacey, D.H. Whiffen, *Nature*, **186**, 307 (1960).

20) “化学の領域 増刊 28, 赤外線吸収スペクトル,” 3 集, 島内武彦, 中西香爾, 益子洋一郎編, 南江堂, 東京, 1958, p. 1.