糖誘導体の CH 伸縮振動スペクトル (第 2 報¹⁾) アルキル配糖体の
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²⁾

CH Stretching Vibrational Spectra of Sugar Derivatives.II.¹⁾
CH Stretching Vibrational Spectra of Alkyl Glycosides

KOICHI MORITA

Research Laboratories, Chugai Pharmaceutical Co., Ltd.²⁾

(Received January 7, 1974)

Infrared spectra of methyl, ethyl, and isopropyl glycosides in carbon tetrachloride solution were measured precisely in CH stretching vibrational region and were assigned tentatively by comparing with the spectra of related compounds. The β -anomer characteristic band, due to axial- C_1H bond stretching vibration, was observed in the region of 2875 to 2865 cm^{-1} , approximately in the same region as sugar acetates. Since the materials studied are regarded as model compounds for polysaccharides, it is reasonably assumed that the β -characteristic band must be useful for the elucidation of the anomeric structure of saccharides.

前報において糖アセチル体の CH 伸縮振動スペクトルを経験的に帰属した結果, axial- C_1H 結合の伸縮振動帯が他のピラノーズ環の *tert*-CH 伸縮振動帯に比べて 80—100 cm^{-1} 低波数に存在し容易に確認できるので, 高分解能分光器による CH 伸縮振動スペクトルの測定が糖アセチル体の構造研究に有用なことを明らかにした。

今回は配糖体でも β -アノマー特性吸収帯が同様に存在することを明らかにするのを主たる目的に, メチル, エチルおよび iso-プロピル配糖体について CH 伸縮振動の帰属を行なった。

試料とした配糖体は $O=C(H)$, $O=C(H)$, CCH_2O , CH_3COO , CH_3O , C_2H_5O および $(CH_3)_2CHO$ 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あまり強い相互作用を持たないと考えられるので, 糖アセチル体¹⁾ およびその他の含酸素化合物のスペクトル³⁻⁷⁾ と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った。その結果を各波数領域にわけて Table I に示した。

糖アセチル体で axial- C_1H 伸縮振動に帰属した β -アノマー特性吸収 (2880—2870 cm^{-1}) はアルキル配糖体でも 2875—2865 cm^{-1} (領域 h) とほぼ同じ波数領域に存在し, この吸収帯がアノマー構造の判別に有用であることが確認された。

iso-プロピル配糖体ではこの付近にはほかに強い吸収帯が存在しないので, β -特性吸収を容易に確認できる。

エチル配糖体ではこの近く (領域 g) に CH_2 対称伸縮振動が存在する。この吸収強度は β -特性吸収に比べて本来小さいので, β -特性吸収の判別を妨害することはない。しかし, β -glucoside の如く, 化合物によっては領域 g の吸収が β -特性吸収のすそによって押し上げられ見掛けの強度を増す結果, 2890—2865 cm^{-1} の範囲にあらわれる 2 本の吸収のいずれが β -特性吸収であるか一義的には判断しかねることもある。

1) 第 1 報: 森田皓一, 薬誌, 94, 739 (1974)。

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

3) A. Pozefsky, N.D. Coggeshall, *Anal. Chem.*, 23, 1611 (1951)。

4) J.K. Wilmshurst, *J. Mol. Spectroscopy*, 1, 201 (1957)。

5) 額田健吉, 日化, 80, 976 (1959)。

6) 金沢洋子, 額田健吉, 益子洋一郎, 化学構造討論会, 1959。

7) L.J. Bellamy, "The Infrared Spectra of Complex Molecules," John Wiley and Sons, INC., New York, 1954, p. 14.

TABLE I. CH Vibrational Frequencies of Alkyl Glycoside Acetates (cm^{-1})

Compounds measured	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j
Methyl tetra-O-acetyl- α -D-glucopyranoside		2998m		2954 s	2938 s	2920 sh			2841m	
Methyl tetra-O-acetyl- β -D-glucopyranoside		2997m		2963 s	2937 s	2917m		2870 sh	2842 s	
Methyl tetra-O-acetyl- α -D-galactopyranoside		3002m		2957 s	2939 s	2912 s			2842m	
Methyl tetra-O-acetyl- β -D-galactopyranoside		3006m		2967 s	2938 s	2917m		2869m	2842 s	
Methyl tetra-O-acetyl- α -D-mannopyranoside		3006m		2958 s	2939 s	2915 sh			2839m	
Methyl tetra-O-acetyl- β -D-mannopyranoside		3000m		2968 s	2935 s			2865 sh	2841 s	
Methyl tetra-O-nitro- α -D-glucopyranoside		3014m		2961 s	2943 s				2847m	
Methyl tetra-O-nitro- β -D-glucopyranoside		3016m		2976 s 2955 s	2942 s			2874m	2848 s	
Ethyl tetra-O-acetyl- α -D-glucopyranoside	3025 sh		2980 s	2955 sh	2935 sh	2913m	2887m			2809 w
Ethyl tetra-O-acetyl- β -D-glucopyranoside	3020 sh		2979 s		2941 s		2885 sh	2875 s		3815m
Ethyl tetra-O-acetyl- α -D-galactopyranoside	3020 w		2982m		2937m		2887m			2812 w
Ethyl tetra-O-acetyl- β -D-galactopyranoside	3025 sh		2987 s		2931m	2911m		2873m		2812 w
Isopropyl tetra-O-acetyl- α -D-glucopyranoside	3020 w		2978 s		2938m	2906m				
Isopropyl tetra-O-acetyl- β -D-glucopyranoside			2976 s		2939m			2873m		2795 w
Isopropyl acetate			2983 s		2942m		2884 w			
Assignment	CH ₃ asym. (acetyl)	CH ₃ asym. (OCH ₃)	CH ₃ asym. [C ₂ H ₅ O CH ₂ CH ₃ >CHO]	CH str. (ring CH)	CH ₂ asym. CH ₃ [C ₂ H ₅ O CH ₂ CH ₃ >CHO] CH ₃ sym. +1450×2 (OCH ₃)	CH ₃ asym. (CCH ₂ O)	CH ₃ sym.	CH str. [axial] [C ₁ H]	CH ₃ sym. ? +1450×2 (OCH ₃)	

同様にメチル配糖体では 2842 cm^{-1} 付近に非常に強い OCH_3 特性吸収 (領域 i) が存在するために、 β -特性吸収は吸収の肩として認められるようになるので、他の配糖体と比べてその存在は確かめにくい。しかし、これら alkoxyl 基の吸収帯は CH 伸縮振動の特性として他の振動から孤立しており、その波数が一定しているので、モデル化合物と比較することによって帰属することができ、 β -特性吸収を区別することは容易である。特に α -アノマーと比較することによって、その判別を一層確実にすることができた。

試料とした配糖体はすべて多糖類のモデル化合物とみなすことができるので、 β -特性吸収は多糖類のアセチル体でも観測できるはずである。したがって多糖類の構造研究にこの特性吸収を利用する可能性は十分考えられた。

本研究においてはすべて四塩化炭素溶液を試料液として用いたが、糖アセチル体は比較的とけにくく、四塩化炭素を溶媒に用いる限りは溶解性の点で多糖類への応用は制約を受け不可能であった。しかし最近では重クロロホルムの入手が比較的容易となったので、これを溶媒に用いることによって溶解性による制約はかなり改善されることが考えられる。

実 験 の 部

試料 試料はすべて文献記載の方法に準じて合成した。

赤外線吸収スペクトルの測定 各試料とも約 0.4% 四塩化炭素溶液について Perkin-Elmer 112G 赤外線格子分光器を用い, $3100\text{--}2700\text{ cm}^{-1}$ の波数範囲を層長 10 mm の石英セルで測定した。

謝辞 本研究に際し終始御懇篤な御指導をいただ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。