

東京音楽大学リポジトリ

Tokyo College of Music Repository

Glycopyranoseの立体構造と発色団の性質

メタデータ	言語: ja 出版者: 公開日: 1977-01-01 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: メールアドレス: 所属:
URL	https://tokyo-ondai.repo.nii.ac.jp/records/622

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike 3.0 International License.



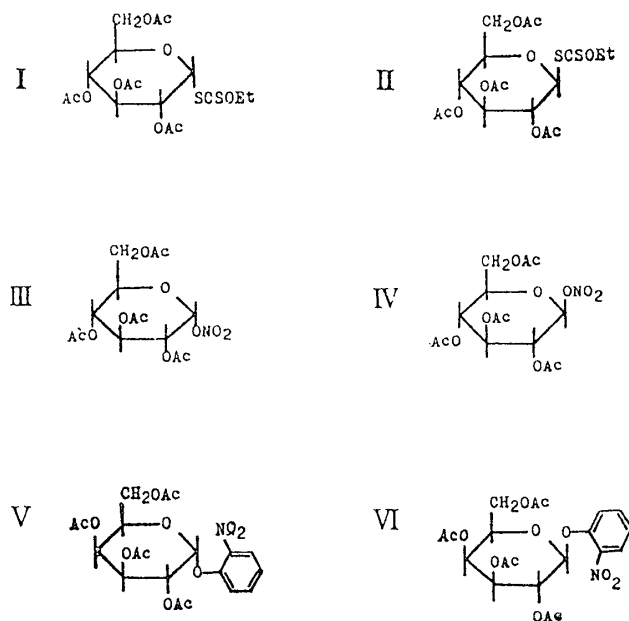
Glycopyranose の立体構造 と発色団の性質

薩摩林 紘 子

偏光面を回転する能力をもつ化合物を、光学活性物質と呼んでいるが、この光学活性な性質は生理学的に重要な殆んどすべての有機物質が有している。従って、光学活性物質の立体化学上の知見を得るには、旋光分散 (Optical Rotatory Dispersion, 以下 RD と略す) 及び円二色性 (Circular Dichroism, 以下 CD と略す) を調べるのが、特に重要である。この観点に立って、著者はこれまで、オキシ酸¹⁻⁴、糖類⁵⁻¹³、並びにアミノ酸^{14,15}などの誘導体 100 種余りを合成し、その立体構造を RD, CD 法により研究してきた。RD, CD 法による研究は、測定機械が進歩した現在でも、殆んど 200~700nm の波長領域で行なわれるので、正確な実験データを得るには、吸収帯 (Absorption band, 単に band と呼ぶ) が紫外部にあるような発色団を対象にするのが好ましいので、同時に紫外吸収スペクトル (Ultraviolet Absorption, 以下 UV と略す) の測定も行なった。これらの物質は有機物質であるから、構造上の情報を得るために、補助手段として、赤外線吸収 (Infrared Absorption, 以下 IR と略す) 及び核磁気共鳴吸収 (Nuclear Magnetic Resonance, 以下 NMR と略す) スペクトルを必要に応じて測定した。

オキシ酸、アミノ酸並びに糖類の立体構造を求めるためには、これらの物質に共通の水酸基を調べることが、先ず第 1 に重要な問題であるが、この水酸基は 200nm 以下に吸収を有するため通常の方法では確認できない。そこで、この水酸基を測定可能な波長範囲に吸収を示すように誘導する必要性が生ずる。この目的に適する発色団として、著者らは、nitro group, nitrobenzyliden group, nitrate group, xanthyl group, acylphenyl group 及び pyridyl group などを導入して、その RD, CD, UV などを調べてきた。その結果導入された発色団によって、新たに興味ある事実が生じ、立体化学上の数々の知見を提供してくれる。

この論文では、糖類の誘導体のうち glycopyranosides の C₁ の α -位または β -位に発色団を導入した場合の旋光寄与を報告したい。すでに著者は、aglycone として種々の発色団をもつ glycosides 46種の立体構造と旋光寄与の関係について報告してきたが^{6,7,9,11-13}、その当時の機械的制約から RD 及び CD の観測が不十分であったり、個々の発色団について別々の報文であったりしたため、発色団間の差異による、同一不斉炭素原子への旋光寄与の相違が明確でない。そこでこ



(Ac=COCH₃, Et=C₂H₅)

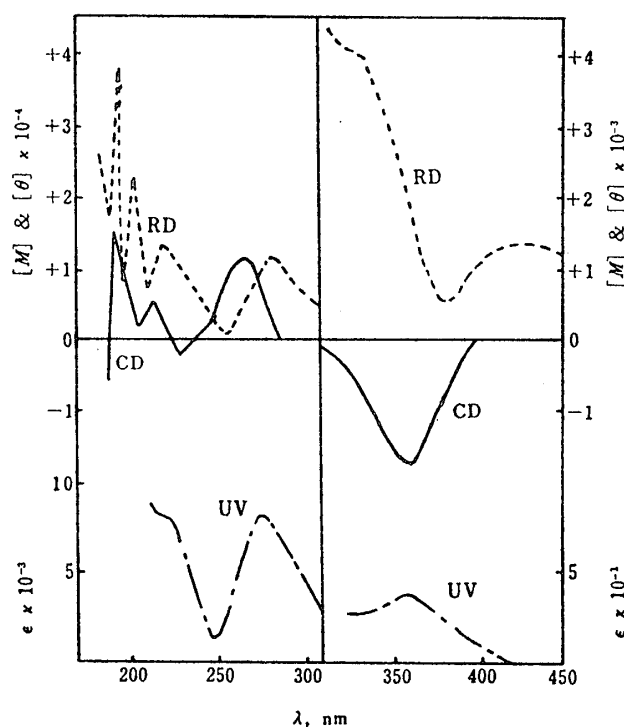
第1図 化合物I~VIの構造

ここでは、次の6種のモデル化合物（第1図）について可能な限り詳細に測定を行ない、これらのデータをもとに glycopyranosides の C₁ の立体構造と旋光寄与の相関を求めた。

結果と考察

チオカルボニル基 (>C=S) が測定可能な波長領域内で、適度の吸光係数 ϵ を有する発色団であり、旋光分散上有効であることは、以前より知られていたが^{16,17)}、著者らはこのチオカルボニル基を xanthate -S-C(=S)-COR の形で glycosides に導入した場合について研究した^{5-7,13)}。glycosides としては xylopyranoside, glucopyranoside, galactopyranoside, altropyranoside, mannopyranoside, galactofuranoside 及び glucofuranoside を用い、これらの C₁-位, C₃-位, C₆-位に xanthyl 基を導入して、その旋光寄与を求めたところ、C₃-位, C₆-位に導入された場合の旋光寄与は、あらかじめ予測された通りの Cotton 効果に対応し、よく一致する。即ち、発色団を有する不斉炭素の configuration が D-type のときには正の Cotton 効果、L-type のときには負の Cotton 効果が現われる。他方、xanthyl 基が C₁ に導入された場合は、不斉炭素原子 C₁ が有している configuration による旋光寄与の方向が Cotton 効果の符号と逆転する。このことは L-オキシ酸の xanthates^{18,19)} の場合と同様であるが、glycosides の場合には C₁-xanthate だけが、旋光寄与に対して逆の挙動を示すことから、この現象が他の発色団についても見られるかどうか、以下詳細なデータを比較しながら検討した。

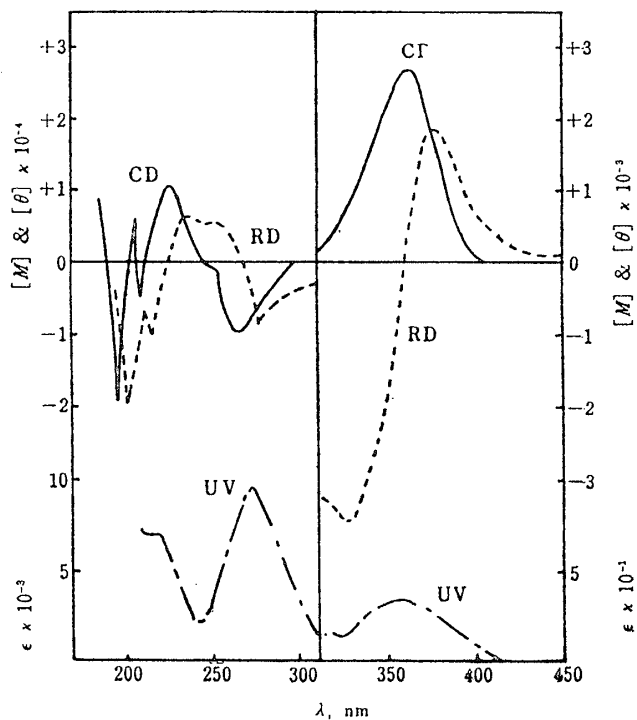
まず、2,3,4,6-tetra-O-acetyl- α -D-glucopyranosyl 1-ethylxanthate (化合物I) の RD,



第2図 化合物IのRD, CD及びUV曲線

CD, UV 曲線を第2図に、吸収帯のデータを第1表に示した。第2図に見られるように、第1 Cotton 効果は負で、その中心は 359 nm であることがわかる。また対応する UV band 1 は $\epsilon_{360} = 37.7$ であることから、 $n \rightarrow \pi^*$ transition によるものであることは明白である。次いで CD 曲線上には 269 nm に大きな正の極大が現われるが、これは UV スペクトル上の $\epsilon_{274} = 8300$ で示される band 2 が光学活性吸収帯となっているもので、C=S 部分の $\pi \rightarrow \pi^*$ transition に起因するものと考えられる。

次いで、化合物Iと同一の aglycone を有する β -anomer である、2,3,4,6-tetra-O-acetyl- β -D-glucopyranosyl 1-ethylxanthate (化合物II) の RD, CD 及び UV 曲線を第3図に示した。RD 曲線に見られる第1 Cotton 効果は正でその中心は、356 nm にあることは第1表から明らかである。次いで 268 nm に中心をもつ第2の Cotton 効果が負で示され、化合物Iの場合と同様第3 Cotton 効果まで確認されている。それぞれの Cotton 効果は UV 曲線上のそれぞれの吸収帯がよく対応している。前にも述べたように Configuration の旋光能が裏付けられる第1 Cotton 効果は、化合物Iの場合(即ち、 C_1 -configuration が α -型)は負で、化合物IIの場合(即ち、 C_1 -configuration が β -型)は正で示されるから、これは明らかに Sign の逆転である。この xanthyl 基を glucose の C_3 , 又は C_6 に導入した場合は α -型も β -型も同一の Cotton 効果を示すから、glucose の C_1 -不斉炭素は特別に考慮する必要がある訳だが、このことは Optical Superposition



第3図 化合物IIのRD, CD及びUV曲線

に関する Hudson rule²⁰⁾ からも伺うことができる。今、不斉炭素 C_1 による部分旋光度を A とし、 C_2, C_3, C_4, C_5 による部分旋光度を B とすると D-line における分子旋光度 $[M]_D$ は次のように示される。化合物 I の $[M]_D = +702^\circ = A + B$, 化合物 II の $[M]_D = +118^\circ = -A + B$; 従って $A = +292^\circ$, $B = +410^\circ$ となり、 C_1 の旋光寄与が支配的であることがわかる。

Cotton 効果の sign が逆転する原因として、まず考えなければならないことは、 C_1 -位の Conformation に変化がないかということである。glucose は chair 型の安定な構造をとり C_1 -OH の conformation は α -型が axial, β -型が equatorial であるが、NMR スペクトルの結果、発色団が導入されても、もとの glucose の場合と同一の conformation が保たれることが確認されているから、conformation の歪みによるものでないことが判る。従ってこの場合の逆転の原因は、特に不斉性の大きい炭素原子と xanthyl 基との相乗効果によるものと考えた方がよい。

続いて、glucopyranose に nitrate 発色団を導入した場合について報告する。acetylglucopyranose の C_1, C_2, C_3, C_4, C_5 に $-\text{ONO}_2$ を導入した場合の旋光性については、規則性が見いだされた⁸⁾。即ち C_1 に nitrate 発色団を持つ acetylglucose の第1 Cotton 効果 (270~300 nm) をみると、 α -型が正、 β -型が負の旋光寄与を示す。 C_2 以下に nitrate 発色団を導入した場合は、 α -glucoside で $-\text{ONO}_2$ の configuration が D-型 (R-型) なら負、L-型 (S-型) なら正の Cotton 効果を示し、他方 β -glucoside で $-\text{ONO}_2$ の configuration が D-型 (R-型) なら正、L-型 (S-型)

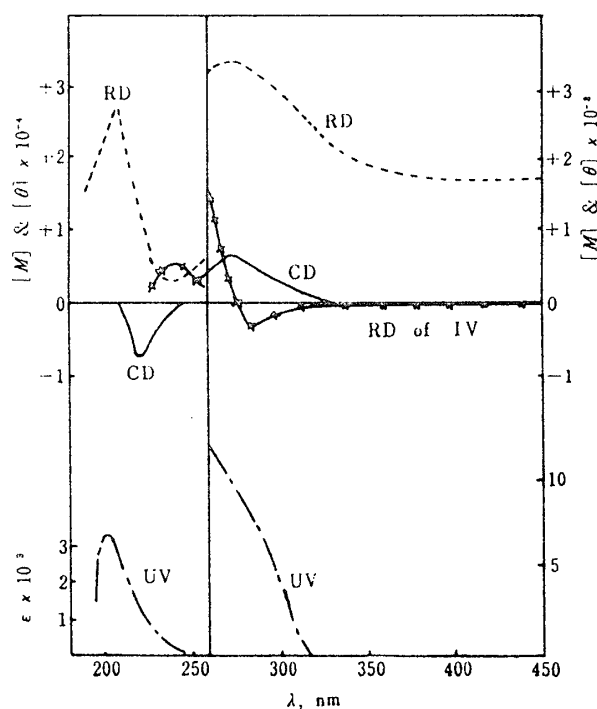
第1表 化合物I~VIのCD, RD及びUVデータ

化合物	CD				RD			UV		
	Band 1 [θ]	Band 2 [θ]	Band 3 [θ]	Band 4 [θ]	Band 1 [M]	Band 2 [M]	Band 3 [M]	Band 1 ϵ	Band 2 ϵ	Band 3 ϵ
	(λ , nm)	(λ , nm)	(λ , nm)	(λ , nm)	(λ , nm)	(λ , nm)	(λ , nm)	(λ , nm)	(λ , nm)	(λ , nm)
I	-1720* (359)	+12500* (269)	-2460* (231)	+6140* (219)	+525* (T) (383)	+11800* (P) (279)	+7880* (T) (213)	37.7 (360)	8300 (274)	8430 (220)
II	+2720* (356)	-10400* (268)	+10800* (227)	-5850* (210)	+1880* (P) (380)	-8020* (T) (277)	+6570* (P) (236)	33.2 (360)	9420 (272)	7040 (216)
III	+629* (275)	-7300* (221)			+3370* (P) (270)	+2460* (T) (245)		14.7-4.94 (260-290)	3350 (202)	
IV					-237* (T) (300)	+4660* (P) (247)		60-35 (260-280)		
V	+4140* (338)	-576* (298)	-6140* (256)		+4270* (P) (366)	+1770* (I) (296)	+1330* (T) (280)	1800 (314)	3500 (258)	
VI	+6760* (322)	-2250* (I) (286)	-7920* (252)		+3660* (P) (370)	-10500* (T) (302)	-6760* (T) (270)	1700 (306)	3500 (255)	

TはTrough; PはPeak; IはInflection Point; EはEnd Pointの略。

なら負の Cotton 効果を示す。

さて、ここで C₁-nitrate の実例を見よう。第4図に、2, 3, 4, 6-tetra-O-acetyl-1-O-nitro- α -D-glucopyranose (化合物III) の RD, CD, UV 曲線と、IIIのアノマーである 2, 3, 4, 6-tetra-O-acetyl-1-O-nitro- β -D-glucopyranose (化合物IV) の RD, UV 曲線を示した。またこれらのデータを第1表に掲げた。第4図に見られるように、化合物IIIの 280 nm の CD-極大は UV 曲線の 260~290 nm の shoulder が光学活性になったもので、この band 1 は化合物IVについても 260~280 nm に shoulder となって現われていることが判る。band 1 はその強度と位置から $n \rightarrow \pi^*$ transition であると考えられるが、化合物IIIに観測された 202 nm の band 2 は 221 nm に強い負の CD 極大となって現われていると考えられる。この band 2 は $\pi \rightarrow \pi^*$ transition によるものであろう。化合物IIIの β -アノマーである化合物IVについては合成上の問題から、十分に詳細なデータを得るには至らなかったが、RD 曲線から判断して、負の Cotton 効果に次いで正の Cotton 効果が 247 nm 以下に期待される。この type の化合物は、 α -C₁-nitrate が正の、 β -C₁-nitrate が負の第1



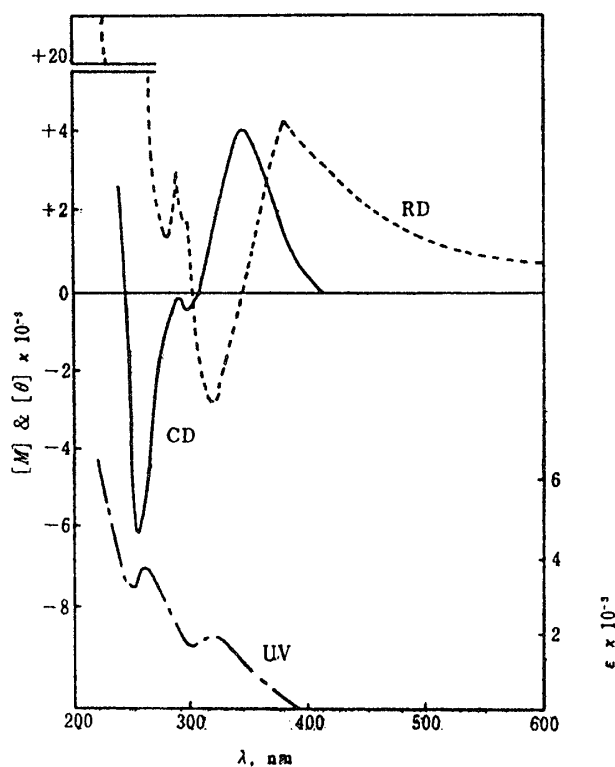
第4図 化合物ⅢのRD, CD及びUV曲線と化合物ⅣのRD曲線

Cotton 効果を示すから, configuration より予測された通りの旋光寄与を示しよく一致する。

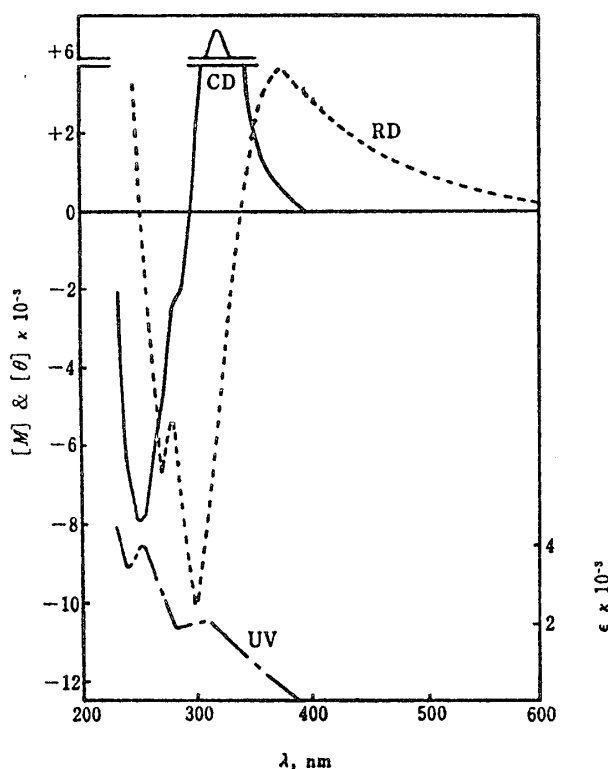
最後に, glycopyranose の C_1 に bulk の大きい発色団を導入した場合を考えてみよう。この種の化合物に興味をもったきっかけは, Montgomery ら²¹⁾ によって, *o*-nitrophenyl 基をもつ acetyl-glycosides がメタ位及びパラ位のものに比して異常に大きい $[\alpha]_D$ 値を示し, Hudson rule に従わないことが示されたからである。この異常性の原因を究明するため, 著者は xylose, glucose, galactose などの acetylglycosides を用い, aglycone として phenyl 基, *o*-及び *p*-nitrophenyl 基, *o*-及び *p*-acylphenyl 基, *o*-及び *p*-formylphenyl 基及び *o*-及び *p*-pyridyl 基を導入し, 更にそれらの脱アセチル体についても CD, RD, UV, NMR を調べた¹⁰⁻¹²⁾。この結果, glycopyraosides がアセチル化されていても, 脱アセチル化されていても, C_1 の α -位に発色団を導入した場合は, 発色団の性質に関係なく, すべての化合物について第1 Cotton 効果が正となり, nitrate の場合と同様, α -型が正の Cotton 効果に寄与することを示した。他方, C_1 の β -位に発色団を導入すると, アセチル化された glycopyranosides の場合は phenyl 基のオルト位に置換基を有する発色団だけが, 正の第1 Cotton 効果を示し, 発色団をもつ C_1 の configuration が β -型でありながら正の Cotton 効果に寄与するという, いわゆる β -*o*-nitrophenyl 異常と同じ現象を示す。phenyl 基のパラ位に置換基をもつ発色団はすべて負の Cotton 効果を示し, configuration と Cotton 効果の sign は一致し, 異常は起こらない。

しかし、phenyl 基の *o*-位に置換基をもつ発色団を C₁ の β -位に導入した化合物について脱アセチル化を行なってみると、*o*-pyridyl と *o*-nitrophenyl 基が発色団の場合だけ、負の Cotton 効果を示すようになる。このことよりオルト置換された phenyl 基が脱アセチル化された glycopyranosides の β -位に導入された場合は、N-原子を含む発色団を例外として、アセチル体の場合と同様、正の第1 Cotton 効果を示すことが判る。

次に実例で見えてみよう。第5図に 2,3,4,6-tetra-*o*-acetyl-*o*-nitrophenyl- α -D-galactopyranoside (化合物V) の RD, CD, UV 曲線を示した。それらのデータは第1表に掲げてある。第5図に見られる 314 nm に中心をもつ UV 吸収帯は、ベンゼン環についた nitro 基による $n \rightarrow \pi^*$ transition²²⁾ で、これが 338 nm に中心をもつ Cotton 効果となっているものと考えられる。この第1 Cotton 効果は正であるから、前にも述べた通り configuration とよく一致する。CD 曲線を見ると更に 300 nm 辺に小さな負の、260 nm 辺に大きな負の極大が現われ、第2, 第3 Cotton 効果はいずれも負であることが判る。次いで第6図に、化合物Vのアノマーである 2,3,4,6-tetra-*o*-acetyl-*o*-nitrophenyl- β -D-galactopyranoside (化合物VI) の RD, CD, UV 曲線を示した。それぞれの特性値は第1表に掲げてある。第6図に見る通り、RD 曲線は化合物Vの場合よりも全体に負に寄与しているが、そのパターンは同一である。CD 値では第2 band だけがはっきりした極大値を示さないが、第1, 第3 bands 共に大きな差異はない。UV 値も同様である。 β -アノマーが RD 上でよ



第5図 化合物VのRD, CD及びUV曲線



第6図 化合物VIのRD, CD及びUV曲線

り負の値を有することは background の相違によるものであるから、この C_1 -*o*-nitrophenyl 誘導体の場合には、 C_1 -configuration の相違に拘らず、同一の Cotton 効果を示すといえる。この原因として先ず考えられるのは C_1 -のまわりの conformation に歪みが生じていないかということであるが、NMR スペクトルの結果¹²⁾ 化合物Vでは C_1 につく H_1 は equatorial, 化合物VIでは C_1 につく H_1 は axial に保たれていることが示されているので、原因はやはり発色団自身によるものである。*p*-nitrophenyl 基では異常が見られないことより、*o*-nitrophenyl 基のオルト位の nitro 基は pyranose 環に接近しているため interaction が生ずることが考えられる。実際、化合物V及びVIの C_2 -OCOCH₃ は、オルト位の nitro 基と十分に interaction を起こしうる位置にあるから、その結果、nitro 基のねじれの方向が α -型 (化合物V) の場合も β -型 (化合物VI) の場合も同一になって、安定な rotamer 形成するものと考えられる。

結 論

以上述べてきた通り、 C_1 に発色団をもつ化合物のうち、アセチル化された glycopyranoses については、発色団の種類とアノマーの旋光寄与の関係が、第2表に示すように3つの type に分類される。

tetraacetyl glycopyranose の C_1 に xanthyl 基が導入された場合が type 1 で、Cotton 効果の

sign は予測される C_1 の configuration とすべて逆になる。

第2表 C_1 に発色団をもつ Tetraacetyl glycosides の Cotton 効果

分類	発色団の例	C_1 の立体配座	Cotton 効果の符号		
			Band 1	Band 2	Band 3
Type 1	$\begin{array}{c} -S-COC_2H_5 \\ \\ S \end{array}$	α	-	+	-
		β	+	-	+
Type 2	$-ONO_2$	α	+	-	
		β	-	+	
Type 3	$\begin{array}{c} NO_2 \\ \\ -O-\text{C}_6\text{H}_4 \end{array}$	α	+	-	-
		β	+	-	-

すなわち, Type 1 では α -型の場合に第1 Cotton 効果が負, 次いで正, 負となり, β -型の場合に第1 Cotton 効果が正, 次いで負, 正となる。この Type に属する発色団は, $-SCOCH_3$, $-SCOC_2H_5$, $-SCOn-C_3H_7$, $-SCOn-C_4H_9$, $-SCO-\text{H}$, $-SC-OCH_2-\text{C}_6\text{H}_4$ などの xanthates である。

同じく tetraacetyl glycoses の C_1 が nitrates になった場合が, Type 2 で, Cotton 効果の sign は C_1 の Configuration と一致する。すなわち, α - C_1 -nitrate は第1 Cotton 効果が正, 次いで負が現われ, β - C_1 -nitrate は第1 Cotton 効果が負, 次いで正が現われる。この Type に属する発色団は $-ONO_2$, $-\text{C}_6\text{H}_4$, $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COCH}_3$, $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COC}_2\text{H}_5$, $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2$, $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CHO}$, $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}$, などである。

Type 3 は, β -*o*-nitrophenyl 基で代表されたように, α -型も β -型も同一の Cotton 効果を示す場合である。すなわち α -型も β -型も第1 Cotton 効果が正, 第2, 第3 Cotton 効果がいずれも負となって現われる。この Type に属する発色団としては $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2$, $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}$, $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CHO}$, $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COCH}_3$, $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COC}_2\text{H}_5$ などである。

以上のことから, Glycopyranoses の C_1 -位に発色団を導入して, RD, CD 法により C_1 -configuration の assignment を行なう場合は, 発色団の種類と, C_2 -位以下の OH が, アセチル化されているかどうかによって Cotton 効果が左右されるから, 十分に注意を要する。

文献

- 1) Y. Tsuzuki, K. Satsumabayashi, K. Okamoto and M. Fukubayashi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **39**, 1387 (1966).

- 2) Y. Tsuzuki, M. Koyama and K. Satsumabayashi, *ibid.*, **41**, 1008 (1968).
- 3) H. Nakahara, K. Satsumabayashi and S. Tanaka, *Bull. Nippon Dental Univ., Gen. Edu.*, **3**, 57 (1974).
- 4) K. Satsumabayashi, Y. Tsuzuki, S. Tanaka and K. Aoki, *ibid.*, **4**, 161 (1975).
- 5) Y. Tsuzuki, K. Tanaka and K. Satsumabayashi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **35**, 1614 (1962).
- 6) Y. Tsuzuki, K. Satsumabayashi, M. Akagi and S. Tejima, *ibid.*, **37**, 162 (1964); **40**, 628 (1967).
- 7) Y. Tsuzuki, K. Tanaka, K. Satsumabayashi, M. Akagi and S. Tejima, *ibid.*, **37**, 730 (1964); **38**, 270 (1965).
- 8) Y. Tsuzuki, K. Satsumabayashi and K. Okamoto, *ibid.*, **48**, 274 (1965); **39**, 761 (1966).
- 9) Y. Tsuzuki, K. Satsumabayashi, K. Okamoto and N. Yamada, *ibid.*, **39**, 1391 (1966); **39**, 2269 (1966).
- 10) Y. Tsuzuki, M. Koyama, K. Aoki, T. Kato and K. Satsumabayashi, *ibid.*, **42**, 1052 (1969).
- 11) Y. Tsuzuki, S. Kataoka, M. Funayama and K. Satsumabayashi, *ibid.*, **44**, 526 (1971).
- 12) K. Satsumabayashi, *Bull. Nippon Dental Univ., Gen. Edu.*, **2**, **53** (1937).
- 13) K. Satsumabayashi, Y. Nomoto and H. Nakahara, *ibid.*, **6**, **83**. (1977).
- 14) K. Satsumabayashi, H. Nakahara, M. Sato and K. Numanami, *ibid.*, **4**, 181 (1975).
- 15) K. Satsumabayashi, Y. Nomoto and H. Nakahara, *ibid.*, **5**, **115** (1976).
- 16) T. M. Lowry and H. Hudson, *Phil. Trans, Roy. Soc. London*, **A32**, 117 (1933).
- 17) C. Djerassi, "Optical Rotatory Dispersion", McGraw Hill Book Co., New York, N. Y. (1960).
- 18) B. Sjöberg, A. Fredga, C. Djerassi, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 5002 (1959).
- 19) C. Djerassi, *Pure Appl. Chem.*, **2**, 475 (1961).
- 20) C. S. Hudson and J. K. Dale, *J. Am. Chem. Soc.*, **38**, 1433 (1916).
- 21) E. M. Montgomery, M. K. Richtmyer and C. S. Hudson, *ibid.*, **64**, 690 (1942).
- 22) A. Burawoy, M. Cais, J. T. Chamberlain, F. Liversedze and A. R. Thompson, *J. Chem. Soc.*, **1955**, 3721, 3727.

(筆者は本学講師・自然科学担当)