

Eudesmane型セスキテルペン類の機器分析による研究(第5報)<sup>1)</sup>

## ヘキサヒドロサントニン類のIRスペクトル

軽部昭夫・松枝澄\*・豊嶋幸子

Studies on Eudesmane-Sesquiterpenes by Analytical  
Instruments V : IR Spectra of Hexahydrosantonins

Akio KARUBE, Sumu MATSUEDA\*, Yukiko TOYOSHIMA

(昭和59年10月31日受理)

The stereochemistry of hydroxyl groups of hexahydrosantonins (HHS) was discussed from their IR spectra. The structures of HHS were characterized by their absorption bands of intermolecular hydrogen bonding of hydroxyls.

## 1. 緒 言

Eudesmane型セスキテルペン類の機器分析による研究の一環として、 $\alpha$ -サントニンの環元で得られる7種類のヘキサヒドロサントニン(以下HHSと略す)についてIRスペクトルの検討を行った。HHS類のIRスペクトルは相互に類似しているが、 $3500\text{cm}^{-1}$ 付近の $\nu\text{OH}$ と指紋領域に特徴がある。なかでも、 $\nu\text{OH}$ の吸収は立体構造と密接な関係が認められた。

環状アルコール類の立体構造が分子間水素結合に影響し、それがIRスペクトルの $\nu\text{OH}$ に現れる例は何種類かの化合物について報告されている\*\*竹下<sup>4)</sup>はborneolとiso-borneolについて $\nu\text{OH}$ を比較している。それによると、 $\text{CS}_2$ 中で測定した遊離水酸基の吸収では差がないが、Nujol中で測定するとborneolの吸収がiso-borneolの吸収より低波数に移動している\*\*\*すなわち、borneolの方がiso-borneolよりも分子間水素結合がしやすい構造になっている。また、Hirsjärvi<sup>5)</sup>はfencholの4異性体について $\nu\text{OH}$ の吸収を比較し、立体構造から同様の結果を報告している。

今回、HHS類において水酸基の吸収が立体構造と明確な関係を示すことを確認した。

## 2. 試料および測定

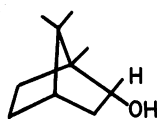
HHS類は前報<sup>6,7)</sup>と同様に合成し、mp, IR, NMR

スペクトルから純品であることを確認した。IRスペクトルは日立分光光度計EPI-G2型を用いた。遊離水酸基の測定は重水素クロロホルム溶液によった。溶液の濃度は0.04Mとした。 $\text{CDCl}_3$ は $3500\text{cm}^{-1}$ に $\nu\text{C-H}$ の吸収が現れないので都合がよい。また、極性溶媒で低波数に移動することも考えられるが、同じ系列のHHS類なので $\nu\text{OH}$ の比較にはさしつかえない<sup>8)</sup>。分子間水素結合の $\nu\text{OH}$ の測定はNujol法によった。

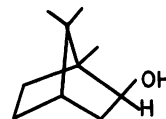
\*\*\*

IR data of borneol and isoborneol ( $\text{cm}^{-1}$ )

	Free OH (in $\text{CS}_2$ )	Bonded OH (in Nujol)	$\Delta\nu$
Borneol	3619	3310	309
Isoborneol	3619	3394	225



borneol (endo)



isoborneol (exo)

\*弘前大学教養部

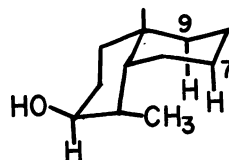
\*\*水酸基のIRスペクトルについては西長の総説がある<sup>2)</sup>。空間配置とIRスペクトルの関係については大橋、中西の紹介がある<sup>3)</sup>。

### 3. 結果および考察

7種類のHHS類について $\text{CDCl}_3$ 溶液中で測定すると $3600\text{cm}^{-1}$ 付近にほぼ等しい遊離水酸基の吸収を示した。それに対してNujolの測定では分子間水素結合により吸収が低波数にずれるが、その割合が水酸基の立体構造と密接な関係を示した。

表1および図1, 2はこれらの関係を示したものである。A/B環 trans結合の場合、IとIIIでは水酸基がequatorialであるうえに $\beta$ 結合なので、C-10メチル基との立体障害も大きい。したがって、分子間水素結合ができにくい構造になるので、 $\nu\text{OH}$ の吸収は高波数になり、遊離水酸基との差は小さい。なかでもIはC-4メチル基との立体障害もあるので、吸収は最も高波数で形は鋭い。一方、IIとIVの水酸基は $\alpha$ -axial結合なので、分子間水素結合ができやすく、 $\nu\text{OH}$ の吸収は低波数にずれている。なかでも、IIはC-4メチル基が $\beta$ 結合なので、吸収は最も低波数で巾広い。A/B環 cis結合の場合は、水酸基が $\beta$ 結合になると分子間水素結合が出来やすく、 $\alpha$ 結合になるとB環やC環の関係で分子間水素結合が出来にくい構造となる。したがって、VIの $\nu\text{OH}$ の吸収は最も高波数で、形も鋭い。VIIはC-4メチル基が $\alpha$ 結合なのでVよ

り分子間水素結合が出来やすい構造と思われるが、Vより高波数に吸収がある。これはVIIの構造が立体障害のため歪が大きく、水酸基が完全なaxial結合をとっていないためと推定する。すなわち、VIIが図2のような立体構造をとるとすると、下図のように、



C-4メチル基がC-7およびC-9の水素と立体障害を生じる。したがって、VIIのA環は歪が大きく完全な椅子型はとっていないものと推定する。よって、水酸基も完全なaxial構造はとれず、Vの吸収よりも高波数にずれている。

以上のようにEudesmane型セスキテルペンラクトン類において、IRスペクトルから分子間水素結合の難易を推定し、それから水酸基の立体構造を判別できることを明らかにした。また、VIIの構造では立体障害が大きく、A環が歪んでいることを明らかにした。このことは前報<sup>1)</sup>における $\delta$ -テトラヒドロサントニンのCDスペクトルの結果とも一致する。

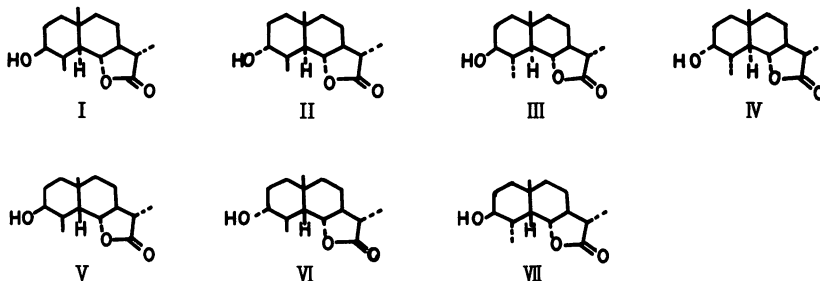


Table I IR data of HHS ( $\text{cm}^{-1}$ )

HHS	Free OH (in $\text{CDCl}_3$ )	Bonded OH (in Nujol)	$\Delta\nu$
I	3595	3545	50
II	3593	3310	283
III	3595	3515	80
IV	3595	3475	120
V	3592	3446	146
VI	3595	3540	55
VII	3610	3470	140

参 考 文 献

- (1) 前報：軽部昭夫，松枝澄，佐藤孝行，秋田高専研究紀要，**17**，82 (1982)  
 (2) 西長明，“日本化学会編，実験化学講座(続5上)”，丸善(1965) p 335  
 (3) 大橋守，中西香爾，“赤外線吸収スペクトル，第6集，化学の領域増刊32号”，南江堂(1958) p 1  
 (4) 竹下常一，北島正栄，日化，**78**，993 (1957)  
 (5) P. Hirsjärvi Suomen, Kemistibehti, 29B, 138 (1956) : [C.A., **51**, 85d (1957)]  
 (6) 軽部昭夫，松枝澄，佐藤孝行，秋田高専研究紀要，**13**，48 (1978)  
 (7) 同上，**14**，39 (1979)  
 (8) 松枝澄，薬誌，**91**，926 (1971)

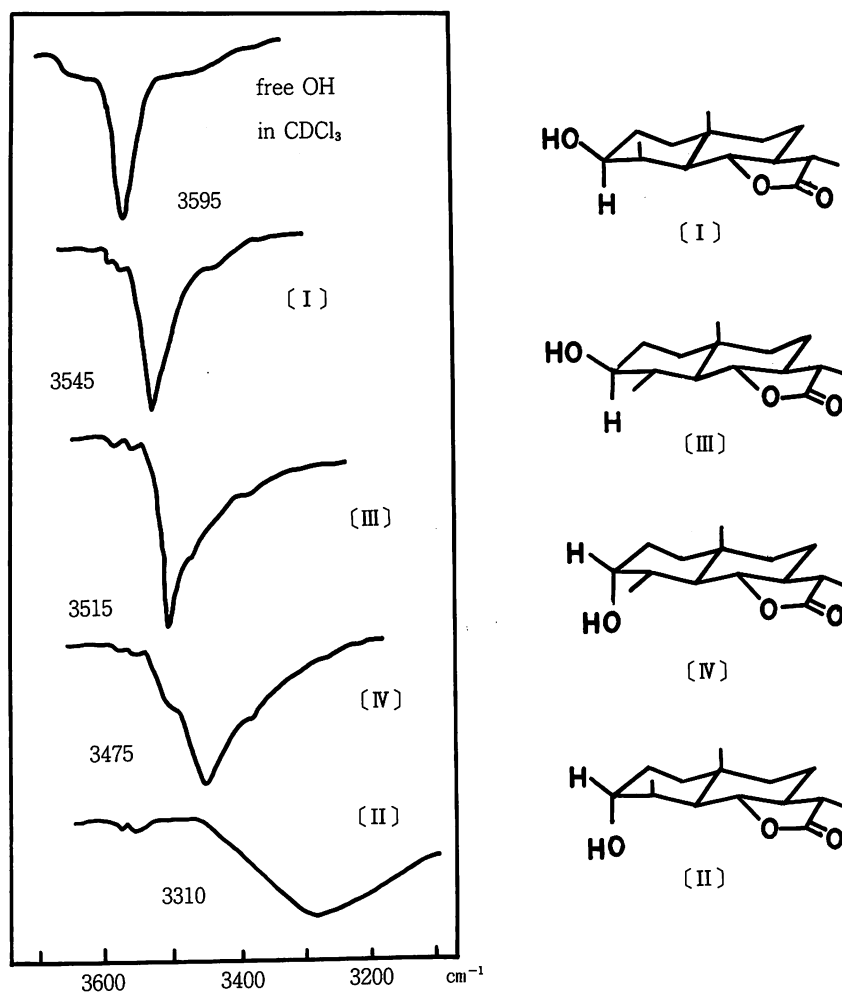


Fig. 1 IR spectra of HHS (A/B trans)

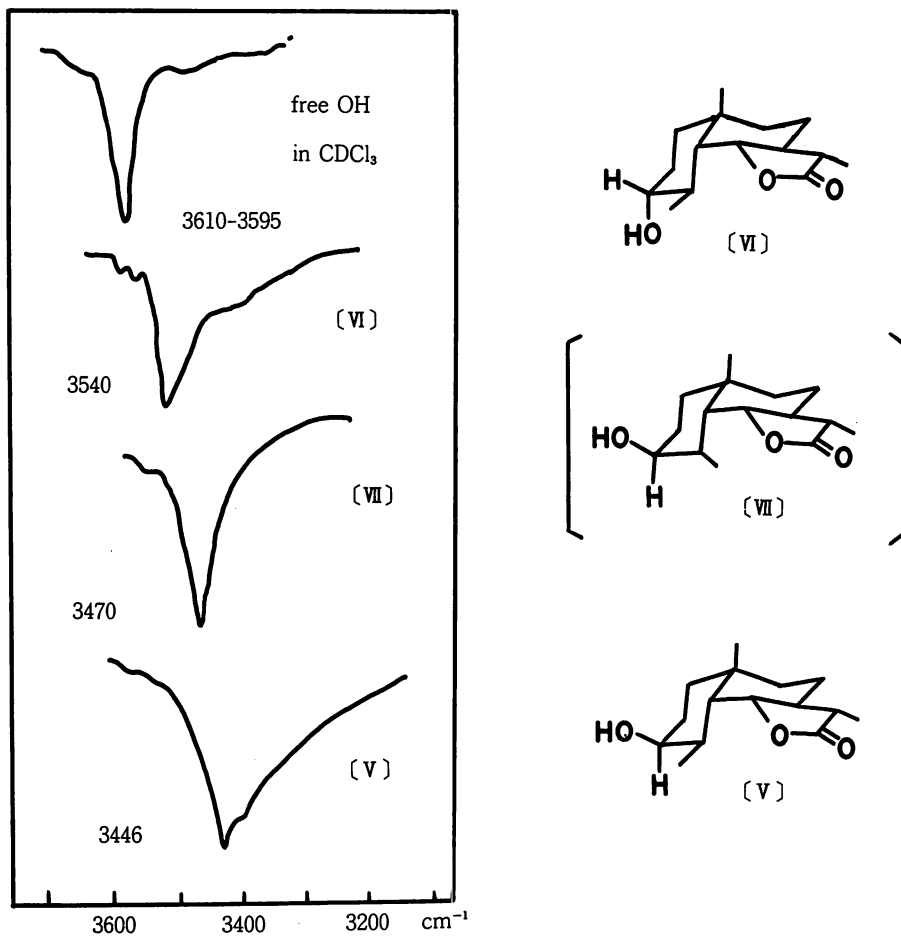


Fig.2 IR spectra of HHS (A/B cis)