

有機化合物のガラス状態の研究 II

ガラス状糖類およびホウ酸の赤外吸収

山本大二郎

(昭和35年9月31日受理)

Studies on the Vitreous State of Organic Compounds II.

Infrared Absorption of Vitreous Sugars and Boric Acid.

DAIJIRO YAMAMOTO

緒言

前報¹⁾において、酒石酸やクエン酸がガラス化する際に、水素結合が無秩序化することを、赤外吸収の変化より結論した。同様な実験を、典型的ガラス化物質である糖類およびホウ酸について試みた。糖類においては、有機酸の場合のような、顕著な変化は認められなかったがホウ酸では大きい変化が現われた。

実験に使用した装置、方法などは、すべて前報と同様なので省略し、実験結果と考察だけを記す。

実験結果および考察

I. ブドウ糖の赤外吸収

ブドウ糖 (D-glucose) についての結果は Fig. 1 のよ

うであった。結晶はメチルアルコールより晶出したものである。分子間の強い水素結合によると考えられる 2700 cm^{-1} の吸収も、弱い水素結合による 3400 cm^{-1} 近傍の吸収も、ほとんど変化を見ない。しいていえば、弱い水素結合が若干増加している程度である。酒石酸やクエン酸のような、自由に近い OH 基は、結晶にても存在しない。

II. ラムノースおよびアラビノースの赤外吸収

五炭糖であるラムノース (D-rhamnose) およびアラビノース (L-arabinose) についての結果は Fig. 2, 3 のようであった。それらについて言われることは、ブドウ糖の場合と全く同様である。

III. アスコルビン酸の赤外吸収

アスコルビン酸 (ascorbic acid) は五炭糖と似た構造

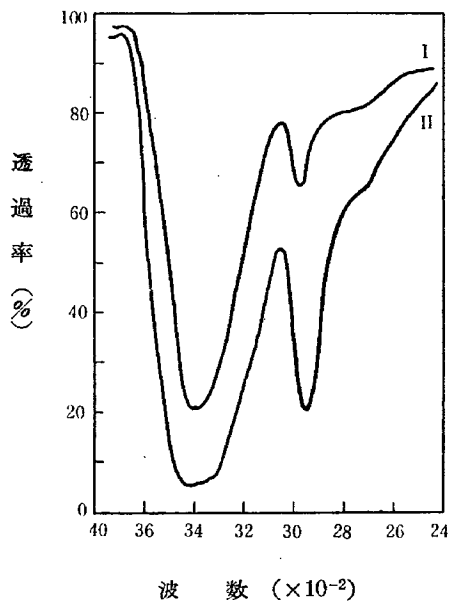


Fig. 1 ブドウ糖の赤外吸収
I...結晶 (MeOH より晶出)
II...ガラス状

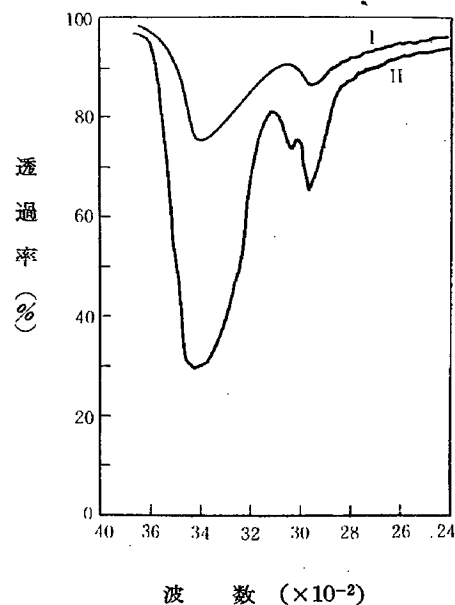
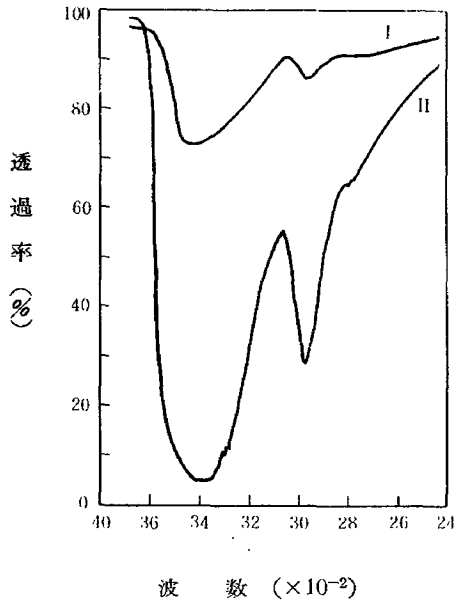
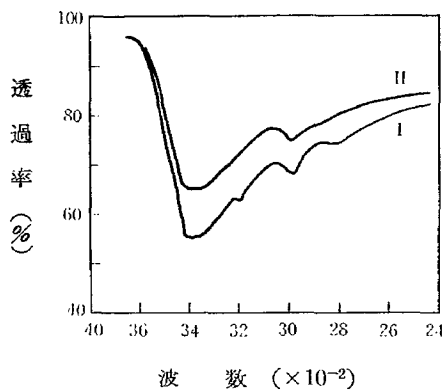


Fig. 2 ラムノースの赤外吸収
I...結晶 (Et OH より晶出)
II...ガラス状



波数 ($\times 10^{-2}$)
 Fig. 3 アラビノースの赤外吸収
 I...結晶 (Et OH より晶出)
 II...ガラス状



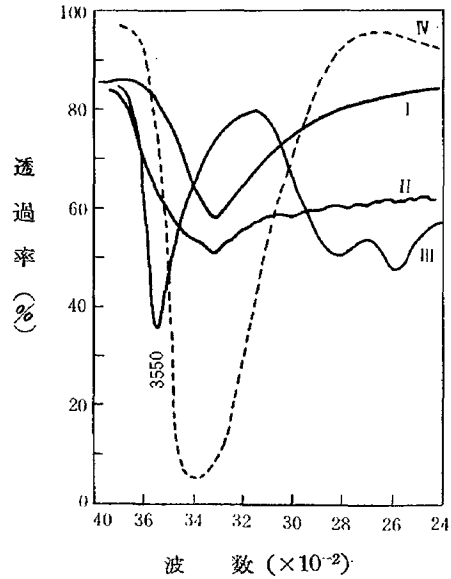
波数 ($\times 10^{-2}$)
 Fig. 4 アスコルビン酸の赤外吸収
 I...結晶 (ジオキササンより晶出)
 II...ガラス状

を有し、容易にガラス化する。得られた結果は Fig. 4 のようであり、ブドウ糖や五炭糖についてと同様なことがいえる。

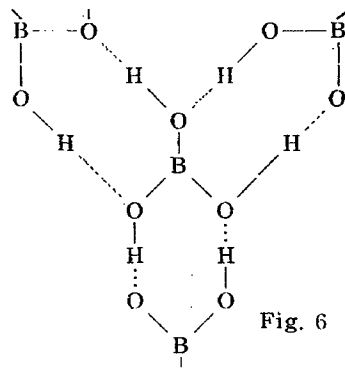
IV. ホウ酸の赤外吸収

ホウ酸は加熱脱水によって、容易にガラス化する。得られた結果は Fig. 5 のようであった。

ジオキササンより晶出した結晶は 3300cm^{-1} 近辺に、ただ一つの吸収を示す。ホウ酸結晶内の原子配列は Fig. 6 のようであり、水素結合は全部等価で、O—O間の距離は 2.74\AA である。 3300cm^{-1} の吸収は、これらの水素結合化された OH の伸縮振動によるものである²⁾。曲線 II は脱水途中で、ガラス化のおこりはじめる状態である。 $3100\text{—}2400\text{cm}^{-1}$ における吸収の増加は、距離の短かい水素結



波数 ($\times 10^{-2}$)
 Fig. 5 ホウ酸および水の赤外吸収
 I...結晶 (ジオキササンより晶出)
 II } ...ガラス状
 III }
 IV...水



合を生じていることを示す。曲線 III は、すぐれたガラス化状態で、フルオレッツセインを混じておくと、最も強い蛍光を発する状態である。吸収は 2600cm^{-1} 、 2800cm^{-1} 近辺および、 3550cm^{-1} のするどいものとなる。長

波長側の吸収は、O—O が 2.7\AA 以下の強い水素結合の生起であり、 3550cm^{-1} は結合距離の長い弱い水素結合か、ほとんど自由な OH 基を生じていると考えられる。 3550cm^{-1} の吸収が、脱水過程における水の残存によるものでないことは、比較に示した水の吸収 (曲線 IV) とくらべることによって明らかである。

結 語

糖類のガラス化については、酒石酸やクエン酸の場合のように、明確な OH 基の水素結合化は見られないが、やはり、分子間水素結合の関与していることは明瞭である。ホウ酸の場合は、唯一種類の結合距離の水素結合は消失して、より強い水素結合を生ずるとともに、自由に近い OH 基をも生ずる。

(I. II 報をあわせて、昭和35年4月日本化学会年會にて発表)

文 献

- 1) 山本大二郎：明治大学農学部研究報告 No. 10.
p. p. 5~7 (1960年)
- 2) たとえば，関，千原，鈴木著 “水素結合”，岩波
講座，現代化学 (1956)，G. C. Pimentel & A.L
Mc Clellan, “The Hydrogen Bond” (1960).
p. p. 260 参照