

化合物 14

不足水素指標は 1 です。¹H、¹³C、HSQC で C₆H₁₁ 見えており、分子式との差は HO₂ あります。このことと化学シフトから C-a をカルボン酸のカルボニルカーボンと推定します。環はありません。c はメチン、b と d は非等価メチレン、e と f はメチル基です(図 79)。

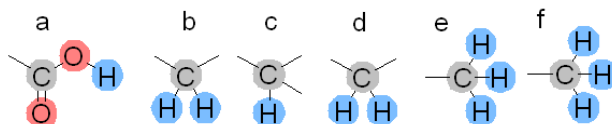


図 79 14 の CH_n の区別と不足水素指標の使いみち。

H2BC(図 80(a))でメチル基 H-f から縦に見ると、メチレン C-d に相関ピークがあり、逆に C-f から横に見ると H-d に相関ピークがあり、f のとなりは d とわかります。C-d から横に見るとメチン H-c に相関ピークがあり、b のとなりが c とわかります。このピークはやや弱く、同じ情報の C-c/H-d、d'の相関ピーク、COSY(図 80(b))の H-c と H-d、d'の相関ピークも弱く、J(H-c/H-d)と J(H-c/H-d')が小さいことがうかがえます。次に、H2BC スペクトルをメチル基 H-e から縦に見ると、メチン C-c に相関ピークがあります。同じ情報の C-e/H-c の相関ピークもあり、e のとなりは c とわかります。さらに、メチレン H-b から縦に見ると、メチン C-c に相関ピークがあり、同じ情報の C-b/H-c もあり、b のとなりも c とわかります。以上により、

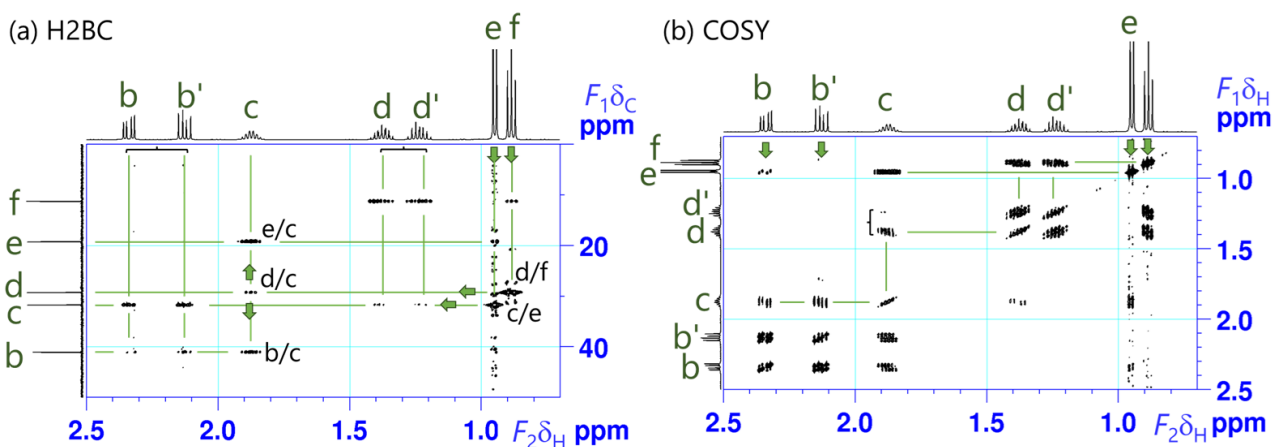


図 80 (a) 14 の H2BC スペクトル。(b) COSY スペクトル。

f-d-c-b が並び c にメチル基 e が分岐している部分構造(図 81)が推定されます。H2BC スペクトルには同じ情報の相関ピークが 2 種類あり、プロトンから縦に見るか、カーボンから横に見るかで、解析のしやすさが異なることがあります。

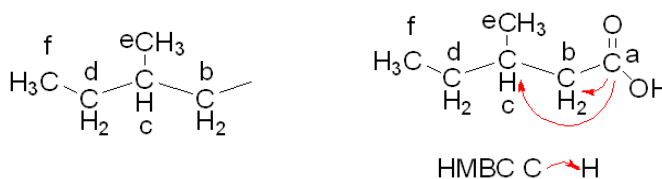
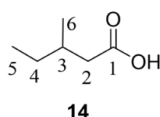


図 81 14 のプロトンの並び 図 82 14 の C-a との HMBC 相

最後に C-a と H-b、C-a と H-c に HMBC が出ていることから、図 81 の部分構造で余っている手にカルボン酸の C-a を結合し(図 82) 構造を完成させ、ピークデータを整理します(図 83)。14 は 3-メチルペンタン酸(3-メチル吉草酸)です。C-c(3 位)が不斉炭素であるため、その両隣のメチレン b、d のプロトンが非等価に現れていると推定されます。



		δ_C [ppm]	CH _n	δ_H [ppm]	mul.	J _{HH} [Hz]
1	a	179.1	Cq			
2	b	41.1	CH ₂	2.34	dd	15.0, 6.0
				2.13	dd	15.0, 8.2
3	c	31.7	CH	1.87	m	
4	d	29.3	CH ₂	1.34	m	
				1.23	m	
5	f	11.2	CH ₃	0.88	t	7.4
6	e	19.2	CH ₃	0.95	d	6.7

図 83 14 のピークデータ。

化合物 15

15 の ^{13}C -NMR には分子式の 2 倍の 10 種類のシグナルが見えており、 α/β 混合物となっていることが推定されます。HSQC から四級炭素はなく、C-a、H-a および C-b、H-b は 1 位シグナルと推定されます。HSQC-TOCSY スペクトルで、a および b を含むそれぞれの糖ユニットごとにシグナルを分類し、その結果を HSQC スペクトルに色分けして表示しました(図 84(a))。それぞれの糖ユニット内の並び順を H2BC スペクトルで決めていくと(図 84(b))a-d-c-h-i および b-f-e-g-j となります。HMBC で C-i/H-b および C-j/H-b に相関ピークがあります。それぞれ 5 位のメチレンカーボンと 1 位プロトンとの相関にあたり、ピラノース(6 員環)になっていると推定されます。

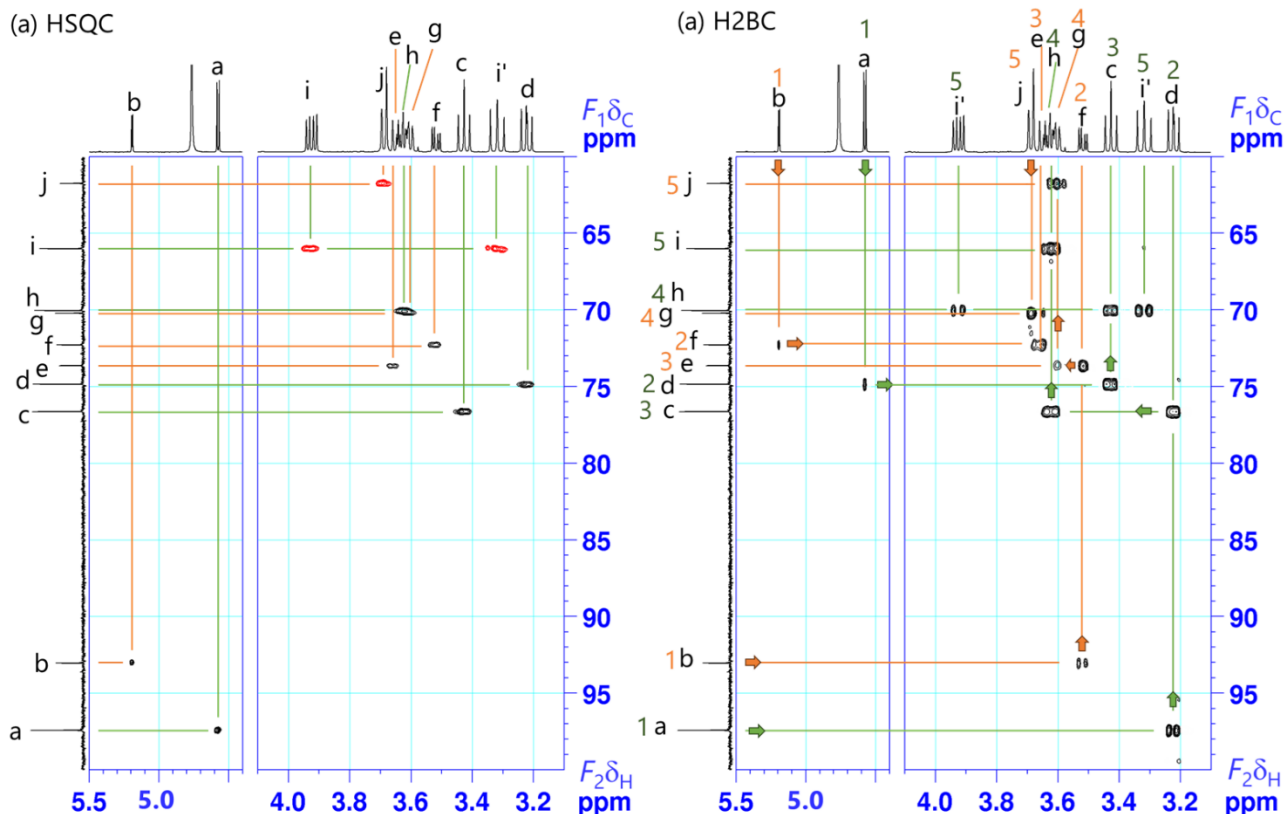


図 84 (a) 14 の HSQC スペクトル。補助線は HSQC-TOCSY で行ったスピン系の分類ごとに色分けしてある。(b) H2BC スペクトル。糖のナンバリングを併記した。

糖の種類を推定するために $^3J_{\text{HH}}$ を求めます。第 2 回でも見たように 6 員環の $^3J_{\text{HH}}$ は、アキシャルどうしで大きく、アキシャルとエカトリアル、エカトリアルとエカトリアルでは小さくなります(図 85)。プロトンのピークテーブルから、H-a(1 位)は 7.9Hz のダブルット、H-d(2 位)は 9.4、7.9Hz のダブルダブルット、H-c(3 位)は 9.3、9.3Hz のダブルダブルットとすべて大きいことから、このユ

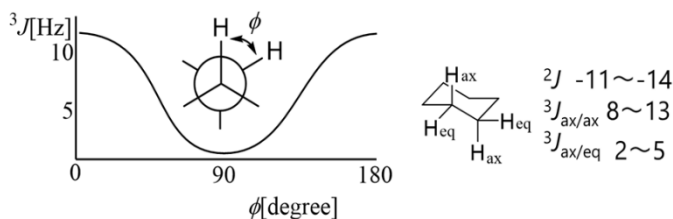


図 85 $^3J_{\text{HH}}$ の傾向。

ニットは 1 から 4 位プロトンがすべてアキシャルであり、 β -キシロースと推定されます。もういっぽうのユニットの 1 位(H-b)は 3.7Hz のダブルット、H-f(2 位)は 9.4、3.7Hz のダブルットとなっており、1 位プロトンはエカトリアル、2、3 位プロトンはアキシャルと推定されますが、3、4、5 位プロトン(e、g、j)の化学シフトが近接しており $J_{3/4}$ は読み取れません。二つのユニットが互いにアノマーであることから、このユニットは α -キシロースと推定されます(図 85)。

キシロース(Xylose)は木糖とも呼ばれ、多糖として植物中に多く含まれています。打楽器の木琴(シロホン)のつづりは Xylophone で同じ xylo から始まります。

	$J_{1/2}$	$J_{2/3}$	$J_{3/4}$
1			
a	7.9	9.4	9.3
b	3.7	9.4	読めない

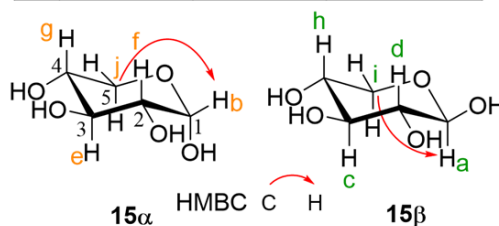


図 86 15 の構造推定。