

糖 質 の ^{13}C - N M R

II. キシラン系糖質の ^{13}C -NMR

東 順 一*・越 島 哲 夫*

^{13}C -NMR Spectroscopy of Carbohydrates

II. ^{13}C -NMR Spectroscopy of Xylan and Related Carbohydrate

Jun-ichi AZUMA* and Tetsuo KOSHIIJIMA*

1. は じ め に

FT-NMR の装置の普及とともに糖質の ^{13}C -NMR に関する研究報告は年々飛躍の一途をたどって増加しており、糖質の ^{13}C -NMR はその構造解析上不可欠な分析手段のひとつとなっている。我国の糖質研究者によって組織される“炭水化物研究会”主催の第5回糖質シンポジウム（昭和57年7月22～24日、名古屋）をとりあげても¹⁾、多糖の化学構造の解析を目的とした14の研究報告のうち我々の研究報告を含め実に8つの報告までが ^{13}C -NMR を成功裡に適用している。 ^{13}C -NMR は ^1H -NMR と並んで非破壊的に分析できるという大きい利点がある。このため、今後この傾向は増々強まり、 ^{13}C -NMR はその重要性を増していくことが予想される。ところで、我々は植物性糖質の ^{13}C -NMR の研究の集大成を目的として ^{13}C -NMR のデータを集積しつつあり、前報で高等植物の細胞壁全体の約39～45%（一次壁では約20%）を占めるとともに地球上の多糖のうち最大量を誇るセルロース系糖質についての ^{13}C -NMR をとりあげた²⁾。そこで今回は、セルロースに次いでポピュラーな細胞壁構成多糖であるキシラン系糖質をとりあげ、その ^{13}C -NMR により得られる情報とスペクトルの帰属について、われわれが測定したデータとをあわせて述べる。

2. キシランを構成する単糖

2.1. 遊離キシロース、アラビノース及びウロン酸の化学シフト

高等植物の細胞壁を構成している多糖の中では、骨格多糖であるセルロースを除けばヘミセルロースの占めるウェイトが最も高い。ヘミセルロースはマトリックス多糖の中核を成しておりセルロースミクロフィブリルをゲル状に包み込んでいると考えられる。木材中におけるヘミセルロースの構成は針葉樹と広葉樹で著しい差が認められる（表1）³⁾。すなわち、針葉樹ではグルコマンナンとアラビノ-（4-O-メチルグルクロノ）キシランが主要ヘミセルロースであるのに対し、広葉樹ではヘミセルロース中の約90%が4-O-メチルグルクロノキシランである。今、これらの値は樹皮、形成層を除いた木部の総体としての比較であり二次壁の寄与が大きいと考えられる。ちなみに、細胞壁を構成する層別の多糖の組成を表2に示した^{4,5)}。その後最近になって、一次壁の多糖組成はこの表に示されている程簡単なものではなく、単子葉植物と双子葉植物とで大きく異なっていることが明らかになった（表3）⁶⁻⁹⁾。高等植物の細胞壁の構造と機能の解明は我々の研究

* 木材化学部門 (Research Section of Wood Chemistry)

Table 1. Composition of Hemicellulose in Domestic Soft- and Hardwoods³⁾ (weight %)

Hemicellulose	Soft wood	Hard wood
(4-O-methylglucurono)xylan	1-2	20-30
glucomannan	15-18	2-3
arabino(4-O-methylglucurono)xylan	8-10	
galactoglucomannan	1-4	+
arabinogalactan	2-3	+

Table 2. Relative Percentage of Polysaccharides in Different Layers of the Cell Wall^{4,5)}

Polysaccharide	M + P ^a	S ₁	S ₂ Outer	S ₂ + S ₃ Inner
<i>Pinus sylvestris</i>				
Galactan	20.1%	5.2%	1.6%	3.2%
Cellulose	35.5	61.5	66.5	47.5
Glucomannan	7.7	16.9	24.6	27.2
Arabinan	29.4	0.6	Nil	2.4
Arabino-glucurono-xylan	7.3	15.7	7.4	19.4
<i>Picea abies</i>				
Galactan	16.4	8.0	Nil	Nil
Cellulose	33.4	55.2	64.3	63.6
Glucomannan	7.9	18.1	24.4	23.7
Arabinan	29.3	1.1	0.8	Nil
Arabino-glucurono-xylan	13.0	17.6	10.7	12.7
<i>Betula verrucosa</i>				
Galactan	16.9	1.2	0.7	0.0
Cellulose	41.4	49.8	48.0	60.0
Glucomannan	3.1	2.8	2.1	5.1
Arabinan	13.4	1.9	1.5	0.0
Arabino-glucurono-xylan	25.2	44.1	47.7	35.1

^a Also contains a high percentage of pectic acid.

Table 3. Composition of Primary Wall of Higher Plants⁶⁻⁹⁾

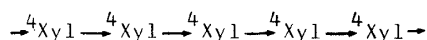
Polymer	Monocotyledon ⁹⁾	Dicotyledon ⁸⁾
Structural polysaccharide	cellulose (20)	cellulose (20)
Matrices polysaccharides		
Pectin	—	rhamnogalacturonan (15) arabinogalactan (10)
Hemicellulose	(1→3,1→4)- β -D-glucan (16) arabinogalactan (40) xyloglucan (4)	arabinogalactan (10) arabinoglucuronoxylan (5) xyloglucan (20)
Protein	hydroxyproline-rich glycoprotein (20)	hydroxyproline-rich glycoprotein (20)

Values in the parentheses are in weight %.

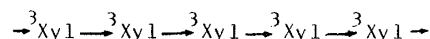
の最終目的の一つであるが、それはさておき、いずれの植物においてもキシラン系多糖がヘミセルロースの重要な構成多糖である点に疑いをはさむ余地はない。今、図1にキシラン系多糖の構造を模式的に示した。キシランは一般に β -D-キシロピラノースのポリマーに L-アラビノフラノース、4-O-メチル-D-グルクロン酸や D-グルクロン酸が側鎖として結合している。しかし、エスパルト草のキシランのようにほぼ (1→4)- β -

D-キシロピラノシドホモポリマーに近いものや、ある種の海藻のなかには (1→3)-β-D-キシランや (1→3, 1→4)-β-D-キシランが存在している。また、カバ材キシランにはガラクトロン酸が還元末端として微量に存

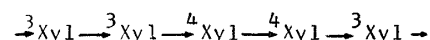
(1→4)-β-D-xylan



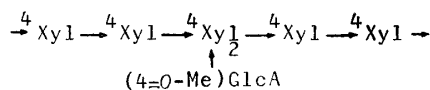
(1→3)-β-D-xylan



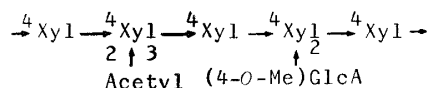
(1→3, 1→4)-β-D-xylan



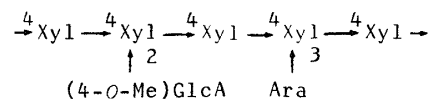
(4-O-methylglucurono)xylan



O-acetyl-(4-O-methylglucurono)xylan



arabino-(4-O-methylglucurono)xylan



arabino-glucurono-xylan

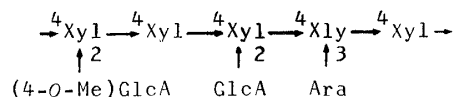


Fig. 1. Schematic chemical structure of xylans

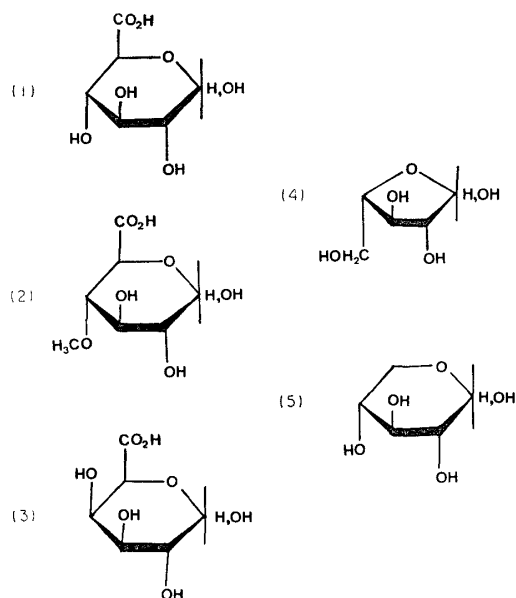


Fig. 2. Constituent monosaccharides in xylan. (1) D-Glucuronic acid; (2) 4-O-Methylglucuronic acid; (3) D-Galacturonic acid; (4) L-Arabinose; (5) D-Xylose

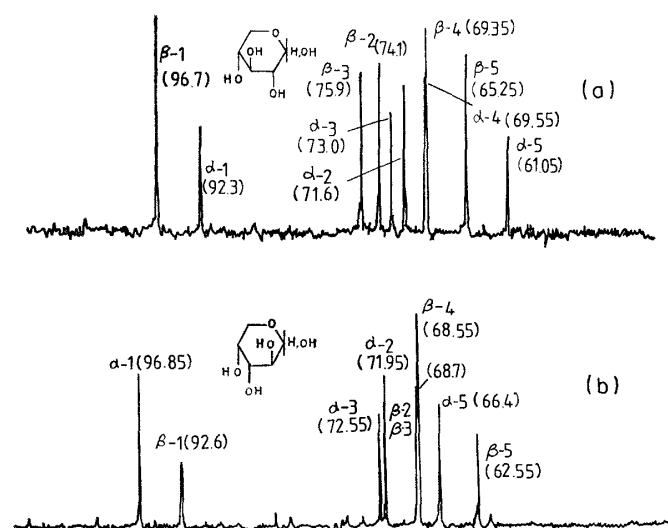


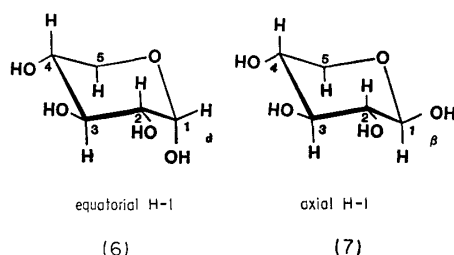
Fig. 3. Proton noise decoupled ^{13}C -NMR spectra in D_2O . (a) D-Xylopyranose, (b) D-Arabinopyranose¹²⁾

Table 4. ^{13}C Chemical Shifts for α - and β -D-Xylopyranoses (ppm)

α -D-Xylopyranose(6)					β -D-Xylopyranose(7)					Solvent	Temperature (°C)	Reference
C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5			
93.3					97.7					H ₂ O	—	9
93.1	72.5	73.9	70.4	61.9	97.6	75.5	76.8	70.2	64.0	—	—	10
93.5	72.9	74.3	70.4	62.4	98.0	75.5	77.4	70.7	66.3	H ₂ O	55 ± 5	11
92.3	71.6	73.0	69.55	61.05	96.7	74.1	75.9	69.35	65.25	D ₂ O	—	12
92.3	71.6	73.0	69.55	61.05	96.7	74.1	75.9	69.35	65.25	D ₂ O-H ₂ O	—	16
93.08	72.38	73.75	70.28	61.81	97.51	74.96	76.94	70.12	66.01	D ₂ O	30	13
93.3	72.5	73.9	70.4	62.1	97.6	75.1	76.9	70.3	66.3	D ₂ O	33	14
	72.5	73.9								D ₂ O-H ₂ O	50 ± 5	15
93.10	72.44	73.79	70.26	62.04	97.25	72.44	76.84	70.23	66.07	D ₂ O	80	32

在することも報告されている。

以上まとめてみると、植物体中に含まれるキシラン系糖質を構成する単糖は主として図2に掲げた5種である。キシロピラノースの水溶液中での ^{13}C -NMR スペクトルは前報で述べた D-グルコピラノースの場合と同様数多くの研究者によって測定されており、そのスペクトルを図3-(a)に、化学シフト値を表4に列挙した（化学シフトは TMS 標準値として ppm であらわし、CS₂ の場合は 193.5 ppm として TMS 基準に換算した）。D-キシロースは水溶液中ではグルコースと同様ほぼ完全にピラノース型の 4C_1 コンホマー



ションをとっており、 α -アノマー (6) 及び β -アノマー (7) は 34.8 : 65.2 の平衡混合物として存在し、10個のシグナルを与える。C-1 の化学シフトは Hall と Johnson^{10-a)} による先駆的な研究により帰属が行なわれた。その他の環内炭素のシグナルは Dorman と Roberts により帰属されたが^{10-b)}、 α -アノマー

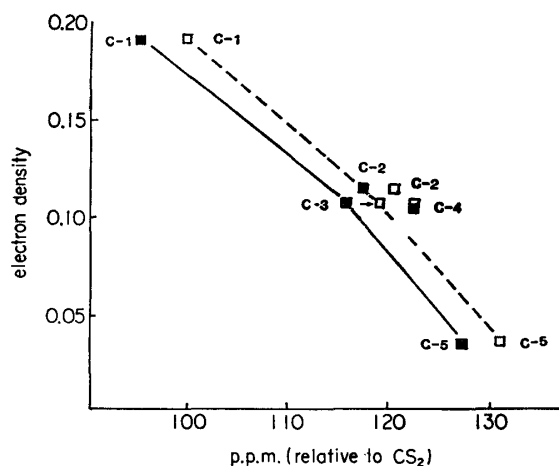


Fig. 4. A Plot of calculated values of carbon electron density vs. ^{13}C chemical shift¹¹⁾. ■, β -D-Xylose; □, α -D-Xylose

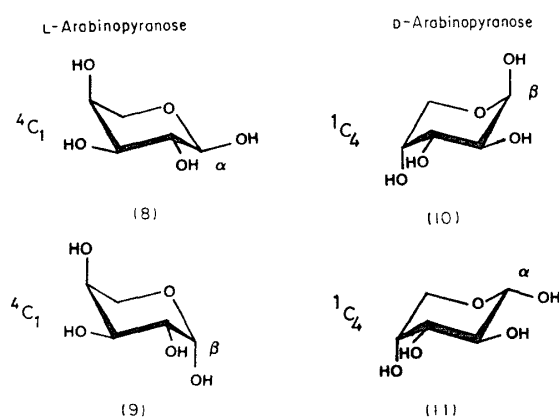
の C-2 と C-3 の帰属が誤っており、D 化した誘導体の同位体効果を用いて修正され¹⁵⁾完全帰属がなされた。D-キシロースの場合、C-5 以外の化学シフトは D-グルコースと似ているが、C-5 は D-グルコースの場合より高磁場へシフトしている。 α -アノマーの方が β -アノマーより高磁場シフトしているのはグルコースの場合と同様にアノマー水酸基による遮へいにより説明される。この遮へいは Perlin 等¹¹⁾により一般化され前報で述べたのでここでは省略する。化学シフトは分子軌道法に基づいて算出した電子密度と相関関係があり、Perlin 等¹¹⁾により分析された(図4)。C-1, 3 及び 5 は化学シフトと電子密度との間に負の直線関係があるのに対し、C-2 及び C-4 はこの直線から高磁場側へ 5 ppm 以上ずれる。この現象は C-2, 3 及び 5 の炭素原子が同一平面上に、そして C-2 及び C-4 の炭素原子が環内酸素原子と同一平面上にあることを示唆している。

次に、キシラン系糖質を構成する単糖のなかでキシロース以外の中性糖としてはアラビノースがあげられる。アラビノースの場合、天然にはもっぱらフラノース型で見出されるがピラノースの場合もあわせてその化学シフトを列挙した(表5)。アラビノースの場合、D-系列(10, 11)では90%以上が 1C_4 コンホメーション

Table 5. ^{13}C Chemical Shifts for α - and β -D(L)-Arabinopyranoses and -Arabinofuranoses (ppm)

α -D(L)-Arabinopyranose(8,11)					β -D(L)-Arabinopyranose(9,10)					Solvent	Temperature (°C)	Reference
C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5			
97.7	72.9	73.4	69.6	69.4	93.5	69.7	67.1	67.1	63.3	—	—	10
98.2	73.4	73.8	69.7	67.4	94.1	69.7	69.9	69.9	63.6	H ₂ O	55 ± 5	11
97.85	71.95	72.55	68.55	66.4	92.6	68.55	68.7	68.7	62.55	D ₂ O	—	12
97.64	72.83	73.34	69.34	67.14	93.44	69.34	69.53	69.53	63.30	D ₂ O	30	13
97.8	73.0	73.5	69.9	67.5	93.7	69.6	69.8	69.8	63.6	D ₂ O	33	14
99.2	73.9	74.7	69.3	66.3	94.6	69.7	71.3	71.6	64.1	C ₅ D ₅ N	25	17
α -D-Arabinofuranose(4)					β -D-Arabinofuranose(4)					Solvent	Temperature (°C)	Reference
C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5			
101.15	76.85*	75.75*	81.5	61.3	95.2	74.3*	70.25*	83.05	62.55	D ₂ O	—	12
102.1					96.2					D ₂ O	33	18

Assignment of the reasonances indicated by * may be interchanged.



コンホメーションを、L-系列(8, 9)では 4C_1 コンホメーションをとっている。そのアラビノピラノースの化学シフトもキシロースと同様 Dorman と Roberts^{10-b)} 及び Perlin 等¹¹⁾ によつてはじめて帰属されたが、その後重水素置換による同位体効果が検討され β -アラビノピラノースの C-2 と C-4 の帰属が逆であることが明らかになった^{14, 15)}。D-アラビノピラノースのスペクトルを図3-(b)に示した。完全なシグナルの帰属には

Table 6. Chemical Shifts for Free Acids and Na Salts of D-Glucuronic and D-Galacturonic acids and Their Methyl Glycosides (ppm)

Compound	α -Form						β -Form						Solvent	Temperature (°C)	Reference
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6			
Sodium D-glucopyranuronate	92.77	71.91	73.28	72.66	72.38	177.53	96.48	74.66	76.23	72.45	76.62	176.61	NaOD-H ₂ O	38	20
D-glucopyranuronic acid	93.02	71.77	73.09	72.12	71.14	173.82	96.78	74.41	76.00	71.92	75.14	172.89	D ₂ O	38	20
Sodium D-galactopyranuronate	92.90	68.70	70.00	71.49	72.12	176.61	96.62	72.27	73.53	71.01	76.22	175.79	NaOD-H ₂ O	38	20
D-galactopyranuronic acid	93.04	68.52	69.35	70.80	70.80	173.40	96.88	71.99	72.97	70.31	74.60	172.49	D ₂ O	38	20

Compound	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	OCH ₃ -1	OCH ₃ -2	OCH ₃ -4	Solvent	Temperature (°C)	Reference
methyl α -D-glucopyranosiduronic acid	100.7	71.9	73.8	72.5	71.9	—	56.7	—	—	D ₂ O	33	14
methyl β -D-glucopyranosiduronic acid	104.3	73.8	76.5	72.3	75.6	—	58.5	—	—	D ₂ O	33	14
methyl (4-O-methyl- α -D-glucopyranosid-uronic acid)	101.1	73.6	74.4	84.0	73.1	178.1	56.9	—	61.5	0.3 <i>N</i> NaOH	—	31
	100.9	72.9	73.9	83.0	71.4	175.1	57.0	—	61.6	H ₂ O	—	31
methyl (2-O-methyl- α -D-glucopyranosid-uronic acid)	98.5	78.8	72.4 or 72.2 or 70.5			175.7	77.0	59.5	—	0.3 <i>N</i> NaOH	—	31
	98.3	78.4	71.5 or 69.8			173.7	76.9	59.4	—	H ₂ O	—	31

Table 7. ¹³C Chemical Shifts for Methyl α - and β -Xylopyranosides and Furanosides (ppm)

Methyl α -D-Xylopyranoside(12)						Methyl β -D-Xylopyranoside(13)						Solvent	Temperature (°C)	Reference
C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	OCH ₃	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	OCH ₃			
100.4	—	—	—	—	56.2	104.9	—	—	—	—	58.2	H ₂ O	—	9
99.3	72.2	74.2	70.4	61.7	55.6	104.8	73.8	77.4	70.7	65.7	57.6	H ₂ O	55±5	11
100.29	72.29	74.20	70.31	61.90	56.01	104.82	73.88	76.72	70.12	66.00	57.82	D ₂ O	30	13
102.1	73.95	75.9	72.0	63.64	57.8	106.55	75.5	78.4	71.8	67.7	59.7	H ₂ O	30	21
98.3	71.2	73.2	69.35	60.7	54.6	103.8	72.7	75.7	69.3	64.7	56.6	D ₂ O	—	12
100.6	72.3	74.3	70.4	62.0	56.0	105.1	74.0	76.9	70.4	66.3	58.3	D ₂ O	33	14
—	—	—	—	—	—	105.1	74.0	76.9	70.4	66.3	—	D ₂ O	—	21
100.2	72.0	73.4	70.0	61.7	—	104.7	73.2	76.5	69.6	65.6	—	DMSO- <i>d</i> ₆	—	22
100.18	72.07	74.08	70.15	61.65	55.80	—	—	—	—	—	—	H ₂ O	—	23
100.96	72.79	74.29	70.79	65.53	55.40	—	—	—	—	—	—	DMSO- <i>d</i> ₆	—	23
—	—	—	—	—	—	104.81	73.80	76.54	70.03	65.96	58.02	D ₂ O	24	32
Methyl α -D-Xylofuranoside						Methyl β -D-Xylofuranoside						Solvent	Temperature (°C)	Reference
C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	OCH ₃	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	OCH ₃			
103.0	77.7	76.0	79.3	61.5	56.6	109.6	80.9	76.0	83.5	62.1	56.2	D ₂ O	33	14
103.0	77.8	76.2	79.3	61.6	56.7	109.7	81.0	76.0	83.6	62.2	56.4	D ₂ O	—	25
103.0	77.7	76.0	79.3	61.5	56.6	109.6	80.9	76.0	83.5	62.1	56.2	D ₂ O	33	18

^{13}C で濃縮した糖を用いるか同位体効果を利用するのが得策と思われる。なお、Kotowycz と Lemieux¹⁹⁾ はアノマーの立体配置や水酸基の配向（アキシアルかエクアトリアルか）をパラメーター化し、ペントピラノースとヘキソピラノースの ^{13}C -NMR の化学シフトの経験則を提唱している。

最後に、キシラン系糖質を構成する単糖としてはウロン酸があげられる。泉²⁰⁾はグルクロン酸 (1) とガラクトロン酸 (3) について ^{13}C -NMR を測定し、遊離の状態とナトリウム塩を形成した場合の化学シフトとを比較している (表 6)。これらの帰属は次のようにしてなされた。すなわち、C-1 と C-6 とはそれぞれアノマー炭素とカルボニル炭素であるので他の環内炭素とは明瞭に分離された。残りの C-2~C-5 のシグナルは遊離酸とナトリウム塩の化学シフトを比較して行なわれた。まず塩形成によるカルボキシル基のイオン化によって最も大きく低磁場シフトする炭素が C-5 と帰属され、C-4 から C-3、C-2 の順にシフトの程度が減少することを利用して C-4~C-2 が帰属された。なお、C-2 と C-3 の化学シフトは接近しているため、後で述べる D-グルクロン酸のメチル β -グルコシドの NMR のデータと比較検討された。これらのウロン酸は遊離、塩を問わずいずれの場合においても、次のような共通点が見出された。すなわち、(i) グルクロン酸の場合、 α -アノマーの C-2 と C-3 は β -アノマーより 2.5~3.0 ppm 小さい（高磁場側にある）；(ii) グルクロン酸の α -アノマーの C-1 と C-5 はガラクトロン酸の α -アノマーの C-1, 2, 3 及び 5 の場合と同様に β -アノマーより 3.5~4.5 ppm も小さい；(iii) グルクロン酸及びガラクトロン酸の α -アノマーの C-4 と C-6 の化学シフトは両者共に β -アノマーより 0~1.0 ppm 大きい（低磁場側にある）である。これらの特徴は他の中性糖やアミノ糖にも認められている。泉はさらに、重水中でシフト試薬として知られているランタンイオン (La^{3+})、ユーロピウムイオン (Eu^{3+})、プラセオジウムイオン (Pr^{3+}) やネオジウムイオン (Nd^{3+}) の存在下で全炭素のランタニド誘起シフトを分析し、錯体形成、接触及び擬接触効果の三種の効果に分類できることを明らかにした。特に α -アノマーでの C-1 における擬接触効果は β -アノマーの場合より極めて大きいといわれる。

一方、遊離の 4-O-メチルグルクロン酸については測定例はなく、次のメチルグリコシドの項で詳しく述べる。

2.2. メチルグリコシド及び部分メチル化物の化学シフト

メチル α -D-キシロピラノシド (12) 及び β -D-キシロピラノシド (13) の ^{13}C -NMR スペクトルを図 5,

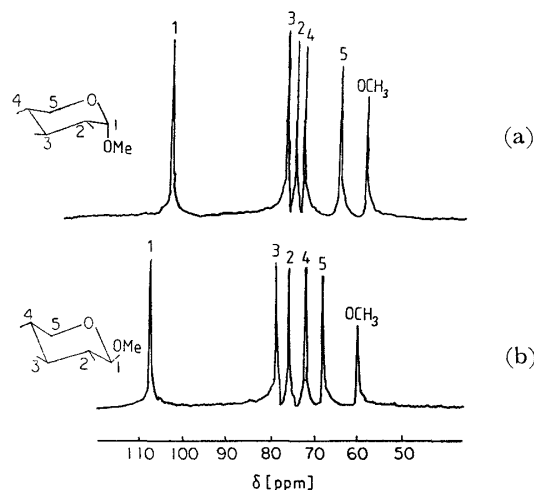
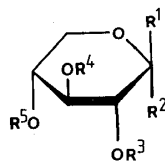


Fig. 5. ^{13}C -NMR spectra of methyl α - and β -D-xylopyranosides in D_2O .
(a) Methyl α -D-xylopyranoside; (b) Methyl β -D-xylopyranoside¹²⁾



	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
12	H	OMe	H	H	H
13	OMe	H	H	H	H
16	H	OH	Me	H	H
17	H	OH	H	Me	H
18	H	OH	H	H	Me
19	OMe	H	H	H	Me
19'	OMe	H	Me	Me	H
20	OH	H	Me	H	H
21	OH	H	H	Me	H
22	OH	H	H	H	Me

化学シフトを表7に列挙した。両者共に 4C_1 コンホメーションをとっており、 β -アノマーはアキシアルプロトンをもち、一方 α -アノマーはエクアトリアルプロトンをもっている。このアノマー位のメトキシル基はその誘起効果のため水酸基の場合と同様アキシアル C_1-O_1 結合した炭素原子の遮へい度を増す。従って α -アノマーの方が β -アノマーより高磁場に現われる。メチル化による α -効果、 β -効果及び γ -効果についてはグルコースの場合と同様のことがあてはまる。すなわち、(i) α -炭素の化学シフトが 7~11 ppm 低磁場シフト (α -効果) する；(ii) β -炭素の化学シフトはエクアトリアル水酸基を持つ場合 1~2 ppm の高磁場シフトし、アキシアルの水酸基を持つ場合 4~5 ppm の高磁場シフトする；(iii) γ -炭素の化学シフトはほとんど置換基効果を受けず <0.3 ppm のシフトを示すのみである、という通則である。なお表7には植物体には見出されていないが、キシロフラノースのメチルグリコシドの化学シフトもあわせて掲げた。

メチル α -L-アラビノピラノシド及び β -L-アラビノピラノシドは 4C_1 コンホメーションをとり、キシロースの場合と同一のことがあてはまる。一方、メチル α -D-アラビノピラノシド及び β -D-アラビノピラノシドの場合は90%以上が 1C_4 コンホメーションをとっている。しかしながら、 ^{13}C -NMR では D と L との対掌体間の区別はできず両者は同一の化学シフトを示す。 ^{13}C -NMR スペクトルを図6、化学シフトを表8に示した。

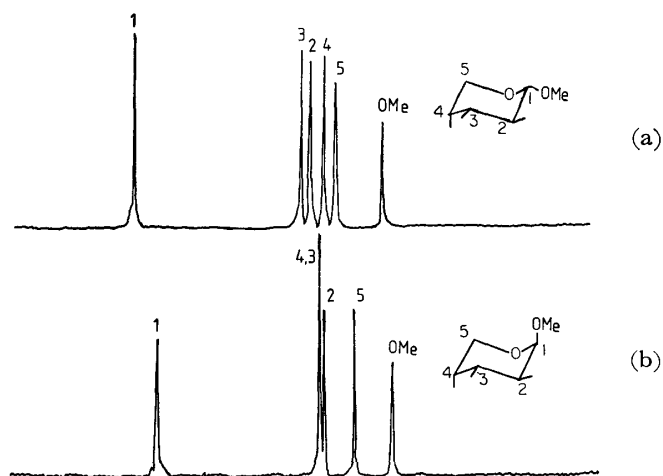


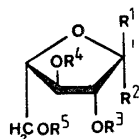
Fig. 6. ^{13}C -NMR spectra of methyl α - and β -D-arabinopyranosides in D_2O .
(a) Methyl α -D-arabinopyranoside; (b) Methyl β -D-arabinopyranoside²¹⁾

Table 8. ^{13}C Chemical Shifts for Methyl Arabinopyranosides and Furanosides (ppm)

Methyl α -D(L)-arabinopyranoside						Methyl β -D(L)-arabinopyranoside						Solvent	Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	Reference
C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	OCH ₃	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	OCH ₃			
107.0	73.75	75.35	71.15	68.9	59.95	102.65	70.95	71.7	71.7	65.35	58.1	H ₂ O	30	21
104.05	72.50	70.85	68.35	66.15	57.10	99.95	68.35	69.35	69.05	62.6	55.3	D ₂ O	—	12
104.75	71.61	73.29	69.15	66.95	57.82	100.74	69.15	69.80	69.80	63.39	56.07	D ₂ O	30	13
105.1	71.8	73.4	69.4	67.3	58.1	101.0	69.4	69.9	69.96	63.8	56.3	D ₂ O	33	14
104.96	71.69	73.36	69.05	66.81	57.75	100.91	69.33	69.82	69.91	63.48	56.15	D ₂ O	—	26
105.8	72.1	74.2	69.0	66.5	—	102.1	70.0	70.5	70.9	63.9	—	C ₅ D ₅ N	—	27
104.90	71.50	73.16	68.96	67.00	57.87	100.72	69.08	69.63	69.74	63.35	56.04	D ₂ O	23	32
104.83	71.59	73.28	69.02	66.78	57.64	100.80	69.22	69.71	69.81	63.40	56.75	D ₂ O	80	32

Methyl α -L-arabinofuranoside (14)						Methyl β -L-arabinofuranoside (15)						Solvent	Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	Reference
C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	OCH ₃	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	OCH ₃			
109.5	82.0	77.9	84.8	62.5	55.6	103.3	77.9	76.3	83.1	64.3	56.1	—	—	28
109.2	81.8	77.5	84.9	62.4	56.0	103.1	77.4	75.7	82.9	62.4	56.3	D ₂ O	—	25
109.3	81.9	77.5	84.9	62.4	56.1	103.2	77.5	75.7	83.1	64.2	56.3	D ₂ O	33	14
109.3	81.9	77.5	84.9	62.4	56.1	103.1	77.5	75.7	83.1	64.2	56.3	D ₂ O	33	18
109.41	81.88	77.61	84.77	62.31	55.81	103.22	77.6	75.88	83.04	64.21	58.29	D ₂ O	—	16
109.14	81.55	77.19	84.69	62.03	55.73	103.00	77.16	75.34	82.82	63.93	55.90	D ₂ O	23	32
109.30	81.73	77.51	84.69	62.26	55.72	103.22	77.54	75.83	82.91	64.02	56.15	D ₂ O	80	32

ペントピラノシドの同位体効果は Ho 等によりなされた²³⁾。彼らは OH 型のものと OD 型のものを DMSO- d_6 と D₂O-H₂O 系の溶媒中で測定し、OH の OD 化による水酸基の結合した α -炭素の化学シフトの高磁場シフトは 0.1~0.2 ppm であるのに対し、他のシグナルの移動は 0.00~0.05 ppm と一桁小さいことを明らかにした。このシフトの値の大きさは先に述べたメチル基による β -効果に相当している。



	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
14	OMe	H	H	H	H
15	H	OMe	H	H	H
23	OMe	H	Me	H	H
24	OMe	H	H	Me	H
25	OMe	H	H	H	Me
26	H	OMe	Me	H	H
27	H	OMe	H	Me	H
28	H	OMe	H	H	Me

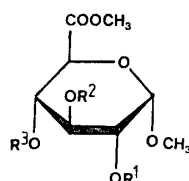
次に、メチルペントフラノシドの化学シフトである。臼井等により、メチル (α, β)-リボフラノシドとメチル (α, β)-アラビノフラノシド (14, 15) についてはじめて測定された²⁸⁾。これらのうちアラビノフラノシドの場合の化学シフトも表 8 に示した。彼らは、1,2-*trans* の水酸基を有するメチル β -D-リボフラノシドとメチル α -D-アラビノフラノシド (14) のアノマー炭素の化学シフトが 1,2-*cis* のメチル α -L-リボフラノシドとメチル β -L-アラビノフラノシド (15) の場合より 5~6 ppm 低磁場にあること、及びメチル化ペントピラノシドの場合より低磁場にあることを示唆した。彼らの研究はその後 Goring と Mazurek¹⁴⁾ により発展され総括された (表 8)。彼らは、メチルアラビノ、リキソ、リボ及びキシロ (α, β) の 8 種のグリコフラノシド及びそれらの部分メチル化物について ^{13}C -NMR を測定した。完全な化学シフトの帰属は部分

Table 9. ^{13}C Chemical Shifts for Partially Methylated Xylose and Arabinose (ppm)

Compound	Partially methylated α -D-Xylopyranose							Solvent	Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	Reference
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	OCH ₃ -2	OCH ₃ -3	OCH ₃ -4		
2-O-methyl α -D-Xylopyranose ⁽¹⁶⁾	90.63	81.57	72.92	70.39	61.75	60.58	—	—	D ₂ O	80 32
3-O-methyl α -D-Xylopyranose ⁽¹⁷⁾	93.20	71.68	83.35	69.46	62.30	—	60.14	—	D ₂ O	80 32
4-O-methyl α -D-Xylopyranose ⁽¹⁸⁾	92.92	72.33	74.92	79.61	59.44	—	—	58.91	D ₂ O	23 32
"	92.99	72.48	75.10	79.59	57.77	—	—	—	D ₂ O	80 32
Compound	Partially methylated β -D-Xylopyranose							Solvent	Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	Reference
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	OCH ₃ -2	OCH ₃ -3	OCH ₃ -4		
2-O-methyl β -D-Xylopyranose ⁽²⁰⁾	97.30	84.44	76.30	70.28	65.90	58.28	—	—	D ₂ O	80 32
3-O-methyl β -D-Xylopyranose ⁽²¹⁾	97.58	74.24	86.09	69.46	65.95	—	60.29	—	D ₂ O	80 32
4-O-methyl β -D-Xylopyranose ⁽²²⁾	97.38	72.58	75.61	79.61	63.61	—	—	57.00	D ₂ O	23 32
"	97.48	72.58	75.69	79.59	63.69	—	—	—	D ₂ O	80 32
Compound	Partially methylated methyl β -D-Xylopyranoside							Solvent	Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	Reference
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	OCH ₃ -1	OCH ₃ -2	OCH ₃ -3	OCH ₃ -4	
methyl 4-O-methyl- β -D-Xylopyranoside ⁽¹⁹⁾	104.72	73.02	75.44	79.48	63.52	58.00	—	—	59.00	D ₂ O 24 32
methyl 4-O-methyl- β -L-Xylopyranoside	105.8	75.1	76.8	80.4	64.3	58.7	—	—	59.7	0.3N-NaOH — 31
"	105.3	74.6	76.2	80.1	64.2	58.7	—	—	59.7	H ₂ O — 31
methyl 2,3-di-O-methyl- β -D-Xylopyranoside ⁽¹⁹⁾	105.0	84.1	75.4	80.5	64.0	58.5	61.5	—	59.7	0.3N-NaOH — 31
"	105.0	83.9	75.4	80.2	63.9	58.5	61.5	—	59.7	H ₂ O — 31
Compound	Partially methylated methyl α -L-arabinofuranoside							Solvent	Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	Reference
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	OCH ₃ -1	OCH ₃ -2	OCH ₃ -3	OCH ₃ -4	
methyl 2-O-methyl α -L-arabinofuranoside ⁽²³⁾	107.3	91.6	75.5	84.3	62.0	—	—	—	—	D ₂ O 33 18
methyl 3-O-methyl α -L-arabinofuranoside ⁽²⁴⁾	109.6	78.8	87.8	84.3	62.7	—	—	—	—	D ₂ O 33 18
methyl 4-O-methyl α -L-arabinofuranoside ⁽²⁵⁾	108.2	87.7	77.8	83.1	73.0	—	—	—	—	D ₂ O 33 18
Compound	Partially methylated methyl β -L-arabinofuranoside							Solvent	Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	Reference
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	OCH ₃ -1	OCH ₃ -2	OCH ₃ -3	OCH ₃ -4	
methyl 2-O-methyl β -L-arabinofuranoside ⁽²⁶⁾	101.7	86.1	74.6	83.3	64.2	—	—	—	—	D ₂ O 33 18
methyl 3-O-methyl β -L-arabinofuranoside ⁽²⁷⁾	103.6	77.1	85.8	82.5	64.8	—	—	—	—	D ₂ O 33 18
methyl 4-O-methyl β -L-arabinofuranoside ⁽²⁸⁾	103.3	77.2	75.9	81.0	75.1	—	—	—	—	D ₂ O 33 18

重水素化物を用いて同位体効果を分析することによりなされた。その結果、いずれのメチルペントフラノシドも低磁場から高磁場へ向かって、C-1, C-4, C-2, C-3, C-5 及びメトキシル炭素の順にシグナルが現われることが明らかになった。アラビノースとキシロース、及びこれらのメチルグリコシドの化学シフトは Barker と Walker によってまとめられている²⁸⁾。

次に糖間の結合様式に関する知見を得るために 不可欠な部分メチル化物の ^{13}C -NMR スペクトルであるが、ペントースの場合は、ヘキソースの場合程詳細に分析されていない。今、キシロピラノースの部分メチル化物の化学シフト及びアラビノースの部分メチル化メチルフラノシドの化学シフトの値を表9に示した。メトキシル置換は 8~11 ppm の低磁場シフト (α -効果) と 0.3~2.0 ppm の高磁場シフト (β -効果) の置換基効果を引き起こすが、この部分メチル化による置換基効果は上記の一般化の範囲に入り、これは逆に化学シフトよりメチル基の置換位置の決定に利用できることを示している。部分メチル化キシロースの化学シフトについては我々のデータを列挙した。



	R ¹	R ²	R ³
29	H	H	H
30	Me	H	H
31	H	Me	H
32	H	H	Me
33	Me	Me	H
34	Me	H	Me
35	H	Me	Me
36	Me	Me	Me
63	Me	Me	Ac
64	Me	Ac	Me
65	Ac	Me	Me

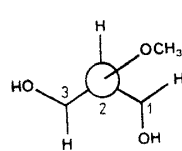
ウロン酸のメチルグリコシドメチルエステルの ^{13}C -NMR については Shashkov 等によって詳細に検討された³⁰⁾。彼らは (29)~(36) に示した 8 種の化合物について ^{13}C -NMR を測定した。各化合物の化学シフトを表10に示した。上記の種々の部分メチル化物におけるメチル化による置換基効果を分析したところ次のようなことが明らかになった。すなわち、(i) α -効果はメチル基の位置に依存せず一定で 9.0~10.3 ppm の低磁場シフトする；(ii) β -効果はメチル基の位置により、シフトの大きさも方向も異なる。すなわち、C-2 位がメチル化されている場合は β -効果は常にマイナス（高磁場シフト）で、C-3 より C-1 の方がシフト値が大きい、C-3 位がメチル化されている場合は β -効果はプラス（低磁場シフト）でシフト値も小さく (<0.5 ppm) で不規則であり、C-4 位がメチル化されている場合は C-3 に 0.35~1.1 ppm の低磁場シフトと C-5 に 0.55~0.65 ppm の高磁場シフトがおこる；(iii) γ -効果の大きさは <0.75 ppm と小さいがシフトの方向に差が認められる。すなわち、C-4 (HO-2 がメチル化) 及び C-2 (HO-4 がメチル化) での γ -効果はプラスで低磁場シフトがみられる。これに対し、C-6 (HO-4 がメチル化) での γ -効果はマイナスで高磁場シフトがみられる。一方、C-1 及び C-5 (HO-3 がメチル化) での γ -効果は不規則でシフトの方向が一定しない。このような β -効果のメチル基の位置依存性と低磁場シフト及び先に述べた β -効果の不規則性の現象は次のように説明された。すなわち、メチル化に起因する β -効果はメトキシル基の誘起効果によってひき起こされる小さい (~ 1 ppm) 低磁場シフトと β -炭素上のメチルプロトンと隣接位のプロトンとの γ -gauche 相互作用によってひき起こされる高磁場シフトとの二成分のシフトのかねあ

Table 10. ^{13}C Chemical Shifts for Uronic Acid Derivatives (ppm)

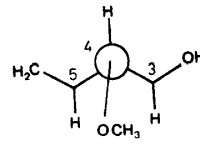
Compound	Derivatives of β -glucopyranuronic acid											Solvent	Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	Reference
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	OCH_3 -1	OCH_3 -2	OCH_3 -3	OCH_3 -4	OCH_3 -6	Acetyl methyl	Acetyl carbonyl	
methyl (α -D-glucopyranosid)uronate	100.8	71.95	73.7	72.4	71.87	—	56.8	—	—	—	54.6	—	—	14
"	100.5	71.6	73.6	71.7	70.8	170.7	55.9	—	—	—	54.2	—	—	30
2-O-methyl-	97.9	80.6	72.4	71.45	70.55	170.8	55.8	58.7	—	—	52.7	—	—	30
"	97.8	80.5	72.4	72.0	71.5	172.3	56.0	58.6	—	—	52.7	—	—	30
3-O-methyl-	99.6	71.5*	82.75	71.5	71.2*	170.8	56.0	—	60.8	—	52.6	—	—	30
"	100.4	71.4	83.0	71.4	71.0	172.3	56.3	—	60.8	—	52.6	—	—	30
4-O-methyl-	99.9	72.2	73.95	81.2	70.25	170.2	55.85	—	—	60.5	52.6	—	—	30
"	100.3	71.4	72.8	81.8	69.8	172.3	56.2	—	—	60.5	52.6	—	—	30
2,3-di-O-methyl-	98.2	81.0	82.0	71.8	70.85	170.8	55.85	59.0	61.0	—	52.6	—	—	30
2,4-di-O-methyl-	97.6	81.2	72.8	81.2	69.9	170.2	55.8	58.65	—	60.5	52.5	—	—	30
3,4-di-O-methyl-	99.9	72.0	83.7	81.2	70.6	170.1	55.85	—	60.9	60.2	52.6	—	—	30
2,3,4-tri-O-methyl-	98.35	81.5	83.1	81.5	70.2	170.3	55.7	59.2	60.95	60.5	52.6	—	—	30
2,3-di-O-methyl, 4-O-acetyl-	98.1	80.9	80.2	71.45	68.7	164.9	56.0	59.4	60.95	—	52.8	20.8	168.8	30
2,4-di-O-methyl, 3-O-acetyl-	97.9	79.2	72.9	79.5	69.75	170.0	55.7	58.8	—	59.7	52.6	21.1	169.9	30
3,4-di-O-methyl, 2-O-acetyl-	97.7	73.0	81.2*	81.0*	70.1	170.3	55.7	—	60.9	60.6	52.6	20.9	169.9	30
methyl (β -D-glucopyranosid)uronate	104.6	73.7	76.7	76.3	72.4	75.7	—	58.7	—	—	56.5	—	—	14

Compound	Derivatives of β -galactopyranuronic acid											Solvent	Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	Reference
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	OCH_3 -1	OCH_3 -2	OCH_3 -3	OCH_3 -4	OCH_3 -6			
methyl (α -D-galactopyranosid)uronate	100.43	68.46	69.62	70.88	71.34	172.02	56.35	—	—	—	53.63	—	—	33
methyl (α -D-galactofuranosid)uronate	102.85	76.88	74.17	82.60	71.17	174.73	56.35	—	—	—	53.73	—	—	33
methyl (β -D-galactopyranosid)uronate	104.23	70.88	73.01	70.41	74.88	171.25	57.10	—	—	—	53.56	—	—	33
methyl (β -D-galactofuranosid)uronate	109.27	81.65	76.71	84.27	70.13	174.27	55.71	—	—	—	53.48	—	—	33

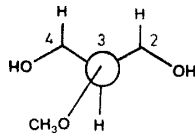
Assignment of the resonances indicated by * may be interchanged.



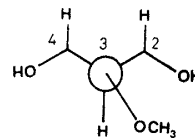
(37)



(38)



(39)

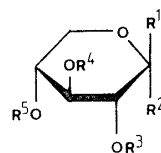


(40)

いで決まるといのである。今、HO-2 と HO-4 がメチル化された場合のことを考えてみると(37, 38)のように C-2 及び C-4 位のメトキシル基はそれぞれ C-1 と C-5 に結合しているプロトンの方へ向いているため、C-1 及び C-5 に高磁場 シフトが、C-3 に低磁場 シフトがそれぞれ 観測される。HO-3 がメチル化された場合の小さい β -シフトは、メチル基が H-2 と H-4 とから最も遠い位置に存在するためと考えられる(39, 40)。これらの環内炭素と異なり、C-1~C-4 のメトキシル基の炭素の化学シフトはほぼ一定で分子中の数と置換位置に無関係となっている。この点は逆にメチルエーテルの同定に有用であることを示していよう。

2.3. モノマーのアセチル誘導体の化学シフト

広葉樹キシランは C-2 か C-3 位が部分的にアセチル化されている。従ってそのネイティブな状態の ^{13}C -NMR スペクトルを解析し構造との対応を解明するためには、キシロース及びメチルキシロシドのアセチル誘導体の ^{13}C -NMR スペクトルの帰属を完全に行なう必要がある。遊離キシロースのアセチル誘導体



	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵		R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
41	H	OAc	Ac	Ac	Ac	54	OMe	H	H	Ac	Ac
42	OAc	H	Ac	Ac	Ac	55	OAc	H	Ac	Me	Ac
43	H	OH	Ac	Ac	Ac	56	H	OMe	Ac	Ac	Ac
44	H	OAc	H	Ac	Ac	57	OMe	H	Ac	Ac	Ac
45	H	OAc	Ac	H	Ac	58	H	OMe	Ac	Ac	H
46	H	OAc	Ac	Ac	H	59	H	OMe	Ac	H	Ac
47	OH	H	Ac	Ac	Ac	60	H	OMe	Ac	H	H
48	OAc	H	H	Ac	Ac	61	H	OMe	H	Ac	H
49	OAc	H	Ac	H	Ac	62	H	OMe	H	H	Ac
50	OAc	H	Ac	Ac	H	66	OMe	H	Ac	H	H
51	H	OH	Ac	Ac	H	67	OMe	H	H	Ac	H
52	OAc	H	Ac	H	H	68	OMe	H	H	H	Ac
53	H	OMe	H	Ac	Ac	69	OMe	H	Ac	Ac	Me

(41~52, 55) の化学シフト値を表 11 に、メチルグリコシドのアセチル化物 (53, 54, 56~62, 66~69) の場合を表 12 にそれぞれ列挙した。表 4 と比較すると、完全アセチル化物の場合アセチル基が置換した炭素原子の化学シフトは未置換物の値より相対的に高磁場シフトしている。この現象はグルコースの場合と同様で

Table 11. ^{13}C Chemical Shifts for Partially Acetylated Xylopyranose (ppm)

Component	Partially acetylated α -Xylopyranose					Solvent	Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	Reference
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5			
α -D-Xylopyranose	93.08	72.38	73.75	70.28	61.81	CDCl_3	30	13
1, 2, 3, 4-tetra- <i>O</i> -acetyl- (41)	89.3534	69.4486	69.4486	68.7689	60.7341	CDCl_3	—	34
2, 3, 4-tri- <i>O</i> -acetyl- (43)	90.2273	71.3420	69.4000	69.3029	58.4038	CDCl_3	—	34
1, 3, 4-tri- <i>O</i> -acetyl- (44)	91.8052	69.8127	72.4499	68.5990	60.7342	CDCl_3	—	34
1, 2, 4-tri- <i>O</i> -acetyl- (45)	89.7176	71.8517	69.0359	71.0507	60.9041	CDCl_3	—	34
1, 2, 3-tri- <i>O</i> -acetyl- (46)	89.6447	69.4486	73.3567	68.6475	63.9140	CDCl_3	—	34
2, 3-di- <i>O</i> -acetyl- (51)	90.4458	72.3129	73.4295	68.9388	61.5352	CDCl_3	—	34
β -D-Xylopyranose	97.51	74.96	76.74	70.12	66.01	CDCl_3	30	13
1, 2, 3, 4-tetra- <i>O</i> -acetyl- (42)	92.1693	69.6428	71.1478	68.4533	62.8945	CDCl_3	—	34
2, 3, 4-tri- <i>O</i> -acetyl- (47)	95.8589	73.0654	71.7546	69.1330	62.7246	CDCl_3	—	34
1, 3, 4-tri- <i>O</i> -acetyl- (48)	94.5481	70.6137	73.8179	68.8174	63.0402	CDCl_3	—	34
1, 2, 4-tri- <i>O</i> -acetyl- (49)	92.4605	72.264	71.9488	71.4633	63.0402	CDCl_3	—	34
1, 2, 3-tri- <i>O</i> -acetyl- (50)	92.4363	69.9826	74.8860	68.0549	65.8802	CDCl_3	—	34
1, 2-di- <i>O</i> -acetyl- (52)	92.8975	72.7256	75.0802	70.1525	66.2201	CDCl_3	—	34
3- <i>O</i> -methyl-1, 2, 4-tri- <i>O</i> -acetyl- (55)	92.1935	69.3515	78.1630	69.2786	62.1420	CDCl_3	—	34

Table 12. ^{13}C Chemical Shifts for Partially Acetylated D-Xylopyranosides (ppm)

Component	Partially acetylated methyl α -Xylopyranoside							Solvent	Temperature (°C)	Reference	
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	OCH ₃ -1	OCH ₃ -4				
Methyl α -D-Xylopyranoside											
2, 3, 4-tri- <i>O</i> -acetyl-	(56)	96.40	70.46	69.10	68.77	57.66	54.73		D ₂ O	30	13
2, 3-di- <i>O</i> -acetyl-	(58)	96.9	71.0	73.3	69.0	61.4	55.2		—	—	35
2, 4-di- <i>O</i> -acetyl-	(59)	97.0	73.4	68.8	71.8	58.3	55.3		—	—	35
3, 4-di- <i>O</i> -acetyl-	(53)	99.3	71.1	72.8	68.9	58.6	55.6		—	—	35
"	(53)	99.5729	71.0749	73.0196	69.1087	58.6465	—		CDCl ₃	—	34
2- <i>O</i> -acetyl-	(60)	97.2	73.3	72.0	70.5	61.0	55.2		—	—	35
3- <i>O</i> -acetyl-	(61)	70.6	70.6	76.6	68.4	61.7	55.4		—	—	35
4- <i>O</i> -acetyl-	(62)	99.6	71.5*	72.3*	71.5	58.6	55.4		—	—	35
Methyl β -D-Xylopyranoside											
2, 3, 4-tri- <i>O</i> -acetyl-	(57)	102.2	—	—	—	—	57.5		DMSO- <i>d</i> ₆	—	9
"	(57)	100.95	70.21	70.99	68.32	61.30	55.84		D ₂ O	30	13
"	(57)	101.6362	70.8322	71.5604	69.046	62.0449	—		CDCl ₃	—	34
3, 4-di- <i>O</i> -acetyl-	(54)	104.2821	71.7546	73.8665	69.3757	62.5304	—		CDCl ₃	—	34
2- <i>O</i> -acetyl-	(66)	102.3	73.5*	74.9*	70.1	65.4	56.9		—	—	35
3- <i>O</i> -acetyl-	(67)	103.9	71.2	77.5	68.8	65.1	57.0		—	—	35
4- <i>O</i> -acetyl-	(68)	104.1	73.3	73.3	71.5	62.5	57.1		—	—	35
4- <i>O</i> -methyl-2, 3-di- <i>O</i> -acetyl-	(69)	101.90	71.34	73.39	77.01	62.97	56.79	59.00	CDCl ₃	24	32

Assignment of the resonances indicated by * may be interchanged.

あるが、キシロースの場合のアセチル置換による置換基効果はグルコースの場合より複雑で簡単には解釈できない。Utile と Vottero はキシロピラノース誘導体の部分アセチル化物の ^{13}C -NMR を測定し、1, 2, 3, 4-テトラアセチル- α -及び β -D-キシロピラノシドの化学シフトと比較した。そして、化学シフトの予想をたてる次の計算式を提案した³⁴⁾。

$$\delta_{\text{計算}}C_x = \delta^{\circ\text{Ac}}C_x -$$

$\Sigma_{\alpha \rightarrow \delta}$ (α から δ にいたる炭素原子で、遊離水酸基をアセチル化した時の化学シフトの移動)

この式を用いて例えば 2, 3-di-O-アセチル- α -D-キシロースの化学シフトは次のようにして計算される。

$$\delta''_{C-1} = \delta^1(C-1) - \Delta\alpha^3(C-1) - \Delta\delta^6(C-4) = 88.3544 + 0.87 + 0.29 = 90.51$$

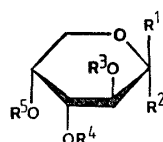
$$\delta''_{C-2} = \delta^1(C-2) - \Delta\beta^3(C-1) - \Delta\gamma^6(C-4) = 69.4486 + 1.89 + 0 = 71.34$$

$$\delta''_{C-3} = \delta^1(C-2) - \Delta\gamma^3(C-1) - \Delta\gamma^6(C-4) = 69.4486 + 3.91 - 0.05 = 73.31$$

$$\delta''_{C-4} = \delta^1(C-4) - \Delta\delta^3(C-1) - \Delta\alpha^6(C-4) = 68.7689 + 0.53 - 0.12 = 69.18$$

$$\delta''_{C-5} = \delta^1(C-5) - \Delta\epsilon^3(C-1) - \Delta\beta^6(C-4) = 60.7341 - 2.33 + 3.18 = 51.58$$

実測値と計算値とは比較的良好に一致していることがわかる。同様に、メチル (α 及び β)-キシロピラノシドのアセチル誘導体の場合も測定されたが、アセチル基の β -位の炭素は明瞭な高磁場シフトを示すものの、遊離のキシロースの場合と同様アセチル基の置換基効果はグルコースやラムノースのメチル配糖体と異なり簡単ではないことが明らかにされた。なお測定例は少ないがアラビノース及びそのメチルグリコシドのアセチル化物 (70~73) の化学シフトを表13に示した。



	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
70	H	OAc	Ac	Ac	Ac
71	H	OAc	Ac	H	Ac
72	OAc	H	Ac	Ac	Ac
73	H ₂ O	Me	Ac	Ac	Ac

Table 13. ¹³C Chemical Shifts for Arabinose Derivatives (ppm)

Component		Acetylated α -arabinopyranose and β -arabinopyranoside						Solvent	Temperature (°C)	Reference
		C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	OCH ₃ -1			
α -D-arabinopyranose										
1, 2, 3, 4-tetra- <i>O</i> -acetyl-	(70)	92.16	68.24	69.86	67.26	63.82	—	CDCl ₃	30	13
1, 2, 4-tri- <i>O</i> -acetyl-	(70)	92.1	68.2	69.90	67.1	63.8	—	CDCl ₃	—	36
1, 2, 4-tri- <i>O</i> -acetyl-	(71)	92.1	71.4	70.2	70.2	63.7	—	CDCl ₃	—	36
β -D-arabinopyranose										
1, 2, 3, 4-tetra- <i>O</i> -acetyl-	(72)	90.40	67.27	68.70	66.94	62.85	—	CDCl ₃	30	13
methyl α -D-arabinopyranoside										
2, 3, 4-tri- <i>O</i> -acetyl-	(73)	101.91	69.28	70.38	67.92	63.24	56.61	CDCl ₃	30	13
methyl β -D-arabinopyranoside										
2, 3, 4-tri- <i>O</i> -acetyl-	(73)	97.43	68.43	69.28	67.20	60.25	55.44	CDCl ₃	30	13

グルクロン酸のメチルエステルメチルグリコシドのアセチル誘導体 (53~55) の ¹³C-NMR スペクトルは Schashkov 等により詳細に検討され (表10) 水酸基をアセチル化した場合の化学シフトの移動に関して次の通則がなりたつことが明らかにされた³⁰⁾。すなわち、(i) アセチル基に対し α -炭素はコンホメーショ

的に柔軟な場合、アセチル化によりほんのわずか (0~2 ppm) の低磁場シフトする (α -効果); (ii) アセチル基に対し β -炭素はアセチル化によりメチル化の場合より一定な (約 2 ppm, 立体配置の変化に無関係) 高磁場シフトする (β -効果); (iii) γ -効果は小さい (<0.5 ppm) という通則である。

2.4. スピン結合定数

^{13}C で濃縮した単糖のアノマー位の炭素と水素間のスピン結合定数 ($^1J_{^{13}\text{C}-^1\text{H}}$) が α 及び β の両アノマーの差を反映していることは糖質の ^{13}C -NMR の初期の研究において明らかにされた³⁷⁾。例えば α - と β -D-[1- ^{13}C] グルコースの $^1J_{\text{C}-1, \text{H}-1}$ 値はそれぞれ 168 Hz と 160 Hz である。糖質の $^1J_{\text{C}-\text{H}}$ 値はアノマー炭素が最も大きく、他の炭素については ^{13}C の遮へいが増大するにつれ次第に減少する。PFT 法では n.o.e. を保持したままの gated-decoupling 法により ^{13}C を濃縮しない天然の糖を用いて容易に測定することができ、Bock 等により組織的に研究がなされた^{38,39)}。 $^4\text{C}_1$ コンホメーションをとっているメチルグリコシドのアキシアルの水素原子を有する場合 (β -アノマー), $^1J_{\text{C}-1, \text{H}-1}$ の値は 158~162 Hz であるのに対し、エクアトリアルの水素原子を有する場合 (α -アノマー) は 169~171 Hz であり差が約 10 Hz も存在する。この現象は環内酸素の二つの孤立電子対とアノマーのプロトンとの二面体角に起因し、この角度が小さい程スピン結合が大きく詳細については前報で論じた。以上のことから、 $^1J_{\text{C}-1, \text{H}-1}$ の値はオリゴ糖や多糖のアノマーの立体配置に依存することがわかる。従って $^1J_{\text{C}-1, \text{H}-1}$ の値はアノマーの立体配置の決定に用いるこ

Table 14. ^{13}C -H Coupling Constants for D-Xylose Derivatives (Hz)

Compound	$^1J_{\text{C}1-\text{H}1}$	$^1J_{\text{C}2-\text{H}2}$	$^1J_{\text{C}3-\text{H}3}$	$^1J_{\text{C}4-\text{H}4}$	$^1J_{\text{C}5-\text{H}5}$	$^1J_{\text{C}1(\text{OMe})-\text{H}1}$	Solvent	Temperature (°C)	Reference
α -D-Xylopyranose	(6) 170	—	—	—	—	—	D ₂ O	room temp.	39
"	(6) 170	147.5	145	147	151	—	D ₂ O	30	13
methyl α -D-Xylopyranoside	(12) 170	146	145	146	148	143	D ₂ O	30	13
methyl 2,3,4-tri-O-acetyl- α -D-Xylopyranoside	(56) 171.0	153	155	155	147.5	142	CDCl ₃	—	13
1,2,3,4-tetra-O-acetyl- α -D-Xylopyranose	(41) 177	153	153	152	148	—	CDCl ₃	—	13
methyl 2,3,5-tri-O-acetyl- α -D-Xylofuranoside	176.25	—	—	—	—	—	CDCl ₃	—	61
β -D-Xylopyranose	(7) 160	—	—	—	—	—	D ₂ O	room temp.	39
"	(7) 160.5	147.5	145	147	150	—	D ₂ O	30	13
methyl β -D-Xylopyranoside	(13) 158	—	—	—	—	—	D ₂ O	room temp.	39
"	(13) 159	144	144	147	150	142	D ₂ O	30	13
methyl 2,3,4-tri-O-acetyl- β -D-Xylopyranoside	(57) 161.0	153	152	153	151	144	CDCl ₃	30	13
1,2,3,4-tetra-O-acetyl- β -D-Xylopyranose	(42) 166	155	156	153	151	—	CDCl ₃	30	13

とができる。ペントースの $^1J_{\text{C}-1, \text{H}-1}$ の値はヘキソースの場合とよく一致しており表 14 及び 15 にキシロース, アラビノースのスピン結合定数を掲げた。

D-キシロピラノース及びそのメチル配糖体の $^1J_{\text{C}-1, \text{H}-1}$ 値については、 α -アノマーの場合 170 Hz であるのに対し、 β -アノマーの場合は 158~160 Hz でありほぼ100%が $^4\text{C}_1$ コンホメーションをとっているこ

Table 15. ^{13}C -H Coupling Constants for Arabinose Derivatives (Hz)

Compound	$^1J_{\text{C1-H}}$	$^1J_{\text{C2-H2}}$	$^1J_{\text{C3-H3}}$	$^1J_{\text{C4-H4}}$	$^1J_{\text{C5-H5}}$	$^1J_{\text{C1(OMe)-H1}}$	Solvent	Temperature (°C)	Reference
α -D-arabinopyranose (11)	160	—	—	—	—	—	D ₂ O	30	13
methyl α -D-arabinopyranoside	160	148	143	146	150	145	D ₂ O	30	13
"	158	—	—	—	—	—	C ₅ D ₅ N	—	27
methyl α -L-arabinopyranoside	160.6	—	—	—	—	—	D ₂ O	80	32
"	161.0	—	—	—	—	—	D ₂ O	23	32
"	160	—	—	—	143.5	—	D ₂ O	—	26
methyl 2,3,4-tri-O-acetyl- α -D-arabinopyranoside	159	153	148	152	150	143	CDCl ₃	30	13
1,2,3,4-tetra-O-acetyl- α -D-arabinopyranose	168	156	149	150	147.5	—	CDCl ₃	30	13
methyl α -L-arabinofuranoside	172.4	150	148	149	143.5	—	D ₂ O	—	26
"	173.0	—	—	—	—	—	D ₂ O	23	32
β -D-arabinopyranose (10)	168	—	—	—	—	—	D ₂ O	30	13
methyl β -D-arabinopyranoside	169	145	145	145	149	143	D ₂ O	30	13
"	168	—	—	—	—	—	C ₅ D ₅ N	—	27
methyl β -L-arabinopyranoside	169.5	—	—	—	—	—	D ₂ O	80	32
"	169.4	—	—	—	—	—	D ₂ O	23	32
"	169	—	—	—	143.5	—	D ₂ O	—	26
methyl 2,3,4-tri-O-acetyl- β -D-arabinopyranoside	171	153	152.5	152	151.5	143	CDCl ₃	30	13
1,2,3,4-tetra-O-acetyl- β -D-arabinopyranose	176	154	153	154	152	—	CDCl ₃	30	13
methyl β -L-arabinofuranoside (15)	174	148	—	—	143.5	—	D ₂ O	—	26
"	(15) 174.4	—	—	—	—	—	D ₂ O	80	32
"	(15) 174.7	—	—	—	—	—	D ₂ O	23	32

とを示している。従って、 β -アノマーはアキシアルの H-1 を、 α -アノマーはエクアトリアル H-1 をもつわけである。また、キシロースのテトラアセチル誘導体の場合、 $^1J_{\text{C-1,H-1}}$ の値は α -アノマーの場合 177 Hz であり β -アノマーの場合 166 Hz であり非アセチル化物に比較して 6~7 Hz 大きいのが対応するグルコースの場合と一致している。 $^1J_{\text{C-1,H-1}}$ の値がアシル化によりいく分大きくなるが差は約 10 Hz を保持している。これらのことから、キシローステトラアセテートにおいてもほぼ 100% が $^4\text{C}_1$ コンホメーションをとっていることが示唆されている。

D-アラビノピラノース及びそのメチル配糖体の $^1J_{\text{C-1,H-1}}$ 値については、 α -アノマーの場合が 160 Hz であるのに対し、 β -アノマーの場合 168~169 Hz であり、90% 以上が $^4\text{C}_1$ コンホメーションをとっていることを示している。また、D-アラビノピラノースのテトラアセチル誘導体の場合、 $^1J_{\text{C-1,H-1}}$ の値は α -アノマーの場合 168 Hz であり約 20% が $^4\text{C}_1$ コンホメーションをとっていることが示された。一方、 β -アノマーの場合、 $^1J_{\text{C-1,H-1}}$ の値は 176.5 Hz でありほぼ 100% 近く $^4\text{C}_1$ コンホメーションであることを示している。

L-アラビノピラノース及びそのメチル配糖体の $^1J_{\text{C-1,H-1}}$ の値については、 α -アノマーの場合 158 Hz であるのに対し、 β -アノマーの場合 168 Hz でありほぼ $^4\text{C}_1$ コンホメーションをとっていることを示している。また $^1J_{\text{C-1,H-1}}$ の値はアグリコンの性質によってほとんど変化しない。

以上のように、ピラノース型の場合は α -アノマーと β -アノマーの場合と $^1J_{\text{C-1,H-1}}$ の値が約 10 Hz も差が認められアノマーの立体配置を決定することができるが、フラノース型の場合は $^1J_{\text{C-1,H-1}}$ の値のみではアノマーの立体配置の決定は困難である。すなわち、メチル α -L-アラビノフラノシドの場合 $^1J_{\text{C-1,H-1}}$ の値は 172.4 Hz であるのに対し、メチル β -D-アラビノフラノシドの場合は 174 Hz と差が約 1.6 Hz しか存在しない。このため、フラノシドのアノマーの立体配置の決定には化学シフトも考慮に入れ全体的に把

握した後これを行なう必要がある。

ペントピラノースの C-5 の二つのプロトン（環内酸素原子に対し、H-1 と同様の位置にあり、 $^1J^{13}\text{C}(5)\text{H}(\text{5ax}) < ^1J^{13}\text{C}(5)\text{H}(\text{5eq})$ ）と予想される。今、遊離糖とメチル配糖体の場合の実測値がそれぞれ約 142 Hz と 150 Hz であり予想と一致している。なおアセチル化物の場合は少し J 値が増大する。

2.5. 緩和時間

^{13}C - ^1H 間双極子緩和に対するスピン-格子緩和時間 (T_1) は分子運動の関与した動的性質に関する情報を得る。また T_1 は分子運動の解析のみならず ^{13}C -NMR の化学シフトの帰属にも有用である。キシロピラノースとアラビノピラノースの場合それぞれグルコとガラクトの立体配置をとっているものでこれらの T_1 値と類していると推察されるが未だ詳細に検討された例はない。

一方ウロン酸の T_1 については Casu 等⁴¹⁾により先駆的な研究がなされた。すなわち、D-ガラクトuron酸のナトリウム塩は α -アノマーのみがガドリニウムイオン (Gd^{3+}) と反応し、C-1 と C-6 のシグナル強度は著しく減少する。この現象はウロン酸とランタニドの比が低下する程、pH が 7 以上で顕著に認められ pH 2 では消失する (図 7)。

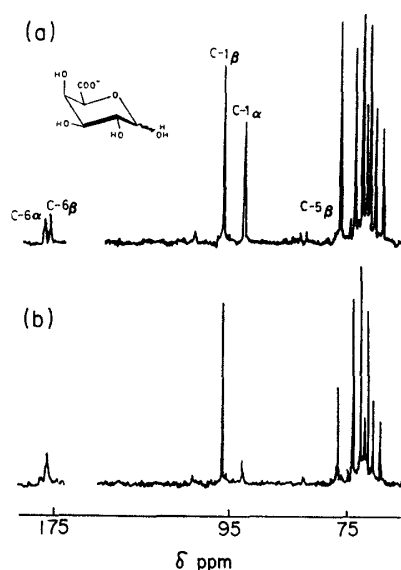


Fig. 7. ^{13}C -NMR spectra (22.6 MHz) of (a) sodium α, β -D-galacturonate (mM) in deuterium oxide, and (b) the same solution containing $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$, 100 nM

次いで泉は種々の常磁性物質の添加によるウロン酸の T_1 の変化を測定した²⁰⁾。 Gd^{3+} を 0.1 mM 添加したグルクロン酸とガラクトuron酸のナトリウム塩 (pD 7.0) の各炭素の T_1 値を表 16 に示した。グルクロネートの C-5 の化学シフトは α 及び β で重なるため正確な T_1 値を求めることができないので 25 mM のユーロピウム存在下で両者をシフトさせて分離して測定された。ランタニドイオンの非存在下では β -ガラクトuron酸の C-4 以外はほぼ等しい T_1 値を示す。この β -アノマーの C-4 の T_1 値は他よりかなり小さくなっておりこの C-4 の緩和は D-ガラクトピラノース系の他の糖でも認められている。この点については次回以降に述べる。一方、 Gd^{3+} イオンの存在下ではすべての炭素の T_1 値が低下しておりこの傾向は C-6 において最も著しい。次いで変化の著しいのは両ウロネートのアノマーの C-1 である。これは当該炭素の緩和機構が Gd^{3+} によって変調されたものと解釈される。以上のことと結合間距離から

Table 16. Spin-lattice Relaxation Times in the Presence (T_1^{obs}) and Absence (T_{1A}) of 0.1 mM Gadolinium Nitrate for 1.5 M Sodium D-Gluco- and D-Galactopyranuronates at pD 7.0

Compound	Carbon	T_{1A} (sec)		T_1^{obs} (sec)
		Without addition	With 25 mM Eu^{3+}	(With 0.1 mM Gd^{3+}) (With (1, 2) or without (3, 4) 25 mM Eu^{3+})
Sodium α -D-glucopyranuronate	C-1	0.80	0.64	0.33
	C-2	0.85	0.67	0.46
	C-3	0.84	0.67	0.48
	C-4	0.89	0.70	0.35
	C-5	— ^b	0.70	0.29
	C-6	15.1	4.91	0.15
Sodium β -D-glucopyranuronate	C-1	0.86	0.67	0.54
	C-2	0.81	0.67	0.58
	C-3	0.82	0.72	0.53
	C-4	— ^b	0.72	0.41
	C-5	0.84	0.71	0.35
	C-6	5.9	5.38	0.20
Sodium α -D-galactopyranuronate	C-1	0.7		0.29
	C-2	0.69		0.50
	C-3	0.69		0.56
	C-4	0.66	^c	0.44
	C-5	0.67		0.35
	C-6	12.5		0.24
Sodium β -D-galactopyranuronate	C-1	0.69		0.63
	C-2	0.69		0.62
	C-3	0.67		0.63
	C-4	0.58	^c	0.54
	C-5	0.67		0.56
	C-6	12.7		0.53

^a The spin-lattice relaxation rate for the carbon in the Gd^{3+} -bound molecule.

^b Not measurable because of overlapping of the signals.

^c Not measured.

両ウロネートの α -アノマーとランタニドイオンとは環内酸素とカルボキシル酸素とで二価錯体を形成すると推定される (図8)。このようにシフト試薬を用いることによりアノマーの構造差を明らかにすることができる。

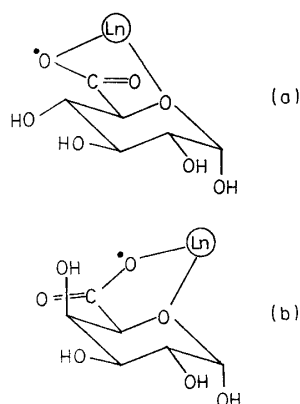


Fig. 8. The Most probable coordination structures for complexes between lanthanide ions (Ln) and sodium α -D-glucopyranuronates (a) and α -D-galactopyranuronates (b)

3. キシロオリゴ糖とキシロオリゴウロン酸

キシランそのものの構造を ^{13}C -NMR を用いて解明するためには、構成単糖にひきつづいて構成単糖の重合度を次第に高めたオリゴ糖の ^{13}C -NMR を測定し、高分子としての性質を帯びるに到る過程を明らかにすることが望ましいと考えられる。

3.1. キシロオリゴ糖

β (1 $\rightarrow$ 4) 結合したキシロオリゴ糖の ^{13}C -NMR の測定は 1980 年に Gast 等によりはじめて行なわれた (図 9, 表 17, 18)⁴²⁾。この場合キシロオリゴ糖の化学シフトはキシロピオースの非還元末端の C-1 の化学シフトを 102.7 ppm とセットして換算しているのでスペクトルの重合度依存性を正確に評価できないがキシロホモオリゴ糖の ^{13}C -NMR 上の特徴は十分に理解できる。

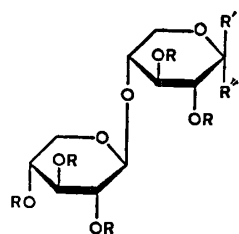
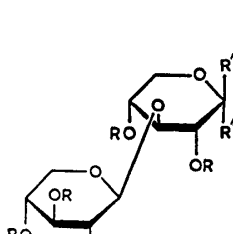
							
	R'	R''	R		R'	R''	R
74	H	OH	H	78	H	OH	H
75	OH	H	H	79	OH	H	H
76	H	OAc	Ac	80	H	OAc	H
77	OAc	H	Ac	81	OAc	H	Ac

表 17 及び 18 には我々の得た化学シフトも掲げてあり、これは化学シフトの換算をしていない。また表 17 には β (1 $\rightarrow$ 3) 結合のキシロピオース (78, 79) の化学シフトも示した。これらの化学シフト値を前回述べたセロオリゴ糖の値と比較検討すると、 β (1 $\rightarrow$ 4) 結合したキシロオリゴ糖の ^{13}C -NMR はセロオリゴ糖の場合と同様の特徴をもっていることがわかる。すなわち、(i) 還元末端と非還元末端のキシロピラノース残基の化学シフトは糖鎖の長さに無関係である；(ii) 還元末端のキシロピラノース残基の C-1 α と C-1 β の化学シフトは D-キシロピラノースの値と同一とみなしうる；(iii) 中央のキシロピラノース残基の化学シフトも糖鎖の長さに無関係である；(iv) 非還元末端のキシロピラノースの C-4 の化学シフトも D-キシロピラノースの値と同一とみなしうる；(v) 化学シフトは非還元末端、中央及び還元末端の三つのグループに分類することができる。また、キシロピオースからキシロペンタオースの化学シフトを比較すると、(i) C-2 及び C-5 の化学シフトはキシロピオースの値と 0.2 ppm 以上はかわらない；(ii) C-1 及び C-4 の化学シフトはかなり変化し中央領域で少し異なったコンホメーションをとる；(iii) 中央の C-3 の化学シフトはわずかに高磁場シフトすることがわかる。

次にキシロオリゴ糖のメチルグリコシドの ^{13}C -NMR スペクトルは Kováč 等により詳細に研究された⁴³⁾。化合物の構造を (89~94) にその化学シフトを表 19 に示した。化合物 (95) についてはスペクトルの模式図を図 10, 化学シフトを表 20-(a) に示した。重合度が高くなるにつれて、中間のキシロピラノース残基のシグナル強度が強くなっていくのが観測されている。また (82~87) の結合様式の異なる 6 種のキシロピオースの ^{13}C -NMR スペクトルを解析する上で特徴的なシグナルとキシロピラノース間の結合による α 及び β -効果がまとめられている (表 21)。彼らはこれらのキシロピオースで得られた結果とキシロトリオース

Table 17. ^{13}C Chemical Shifts for Xylobiose (ppm)

Compound	C-1'	C-2'	C-3'	C-4'	C-5'	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	Solvent	Temperature (°C)	Reference
74	102.7	73.7	76.5	70.1	66.1	α 92.8	72.3*	71.9*	77.5	59.8	D ₂ O	room temp.	42
75						β 97.8	74.9	74.9	77.3	63.9			
74	102.63	73.63	76.58	70.13	66.08	α 92.86	71.92	72.33	77.40	60.01	D ₂ O	80	32
75						β 97.39	74.86	74.95	77.39	63.92			
79	100.3496	73.3081	74.2791	70.8322	63.0887	β 98.5776	74.0364	84.3772	70.7575	66.0016	DMSO- <i>d</i> ₆	—	34

Assignment of the resonances indicated by * may be interchanged.

Table 18. ^{13}C Chemical Shifts for Xylooligosaccharides (D.P. 3~5) (ppm)

Degree of polymerization (DP)	Non-reducing end-unit					Internal unit					Reducing end-unit					Solvent	Temperature (°C)	Reference
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5			
3	102.7	73.6	76.3	70.0	66.1	102.5	73.6	74.5	77.2	63.8	α 92.8	72.2*	71.8*	77.2	59.7	D ₂ O	room temp.	42
											β 97.3	74.8	74.8	77.2	63.8			
3	102.69	73.64	76.57	70.11	66.10	102.46	73.53	74.62	77.34	63.90	α 92.88	71.91	72.33	77.34	59.97	D ₂ O	80	32
											β 97.41	74.86	74.96	77.34	63.90			
4	102.7	73.5	76.4	70.0	66.1	102.5	73.5	74.5	77.2	63.8	α 92.8	72.2*	71.8*	77.2	59.7	D ₂ O	room temp.	40
											β 97.3	74.7	74.7	77.2	63.8			
4	102.69	73.63	76.58	70.11	66.08	102.47	73.55	74.62	77.34	63.89	α 92.89	71.91	72.34	77.34	59.96	D ₂ O	80	32
											β 97.41	74.86	74.94	77.34	63.89			
5	S*	73.5	76.4	70.0	66.1	102.5	73.5	74.5	77.2	63.8	α 92.8	72.2*	71.8*	77.2	59.7	D ₂ O	room temp.	42
											β 97.3	74.7	74.7	77.2	63.8			
5	102.71	73.65	76.60	70.12	66.10	102.5	73.56	74.63	77.31	63.89	α 92.91	71.93	72.36	77.31	59.97	D ₂ O	80	32
											β 97.42	74.82	74.93	77.31	63.89			

* A shoulder on the 102.5 ppm peak.

Assignment of the resonances indicated by * may be interchanged.

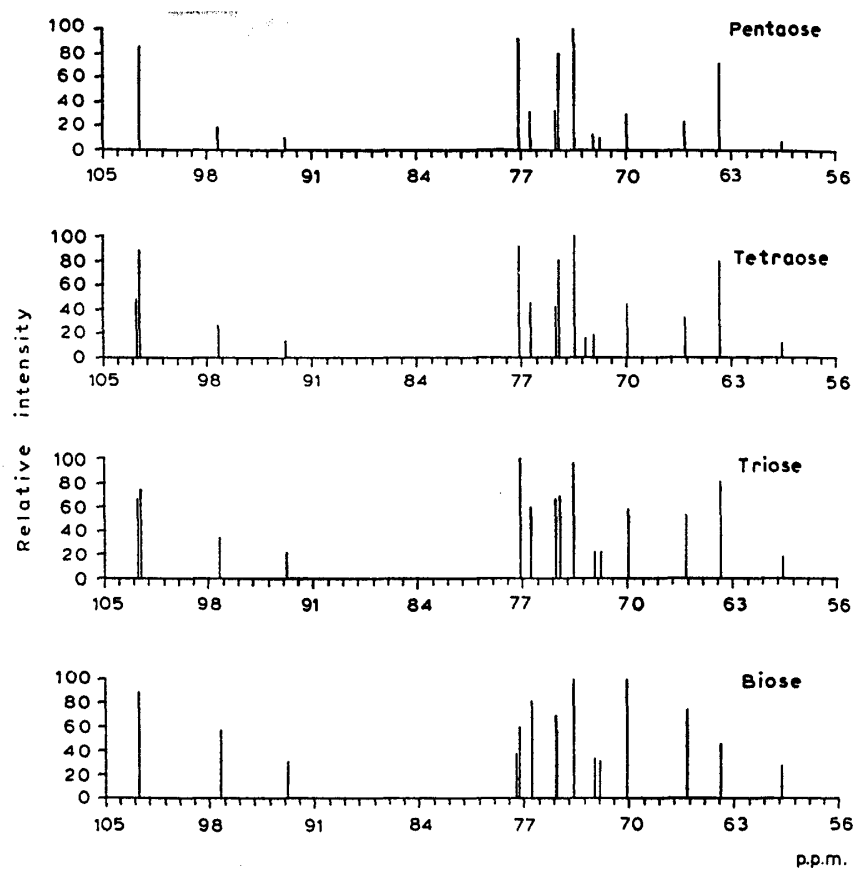
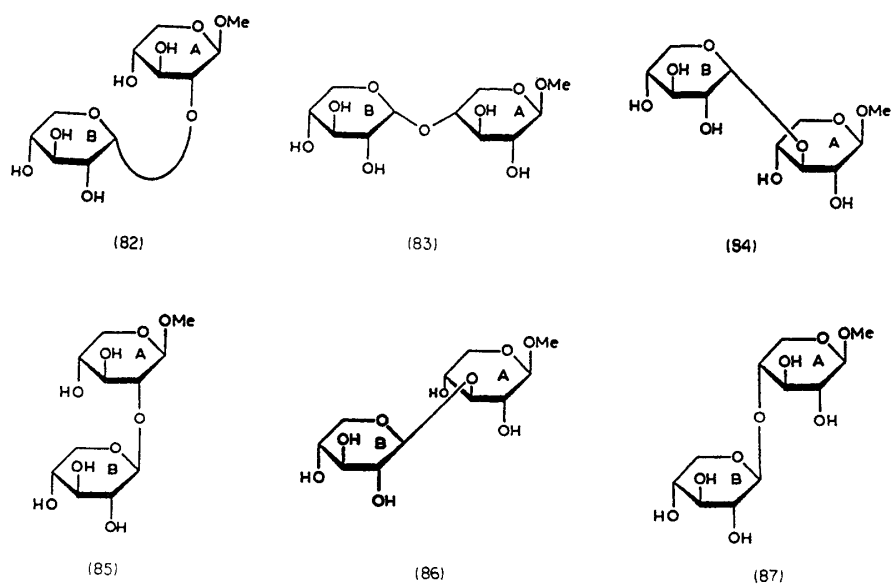
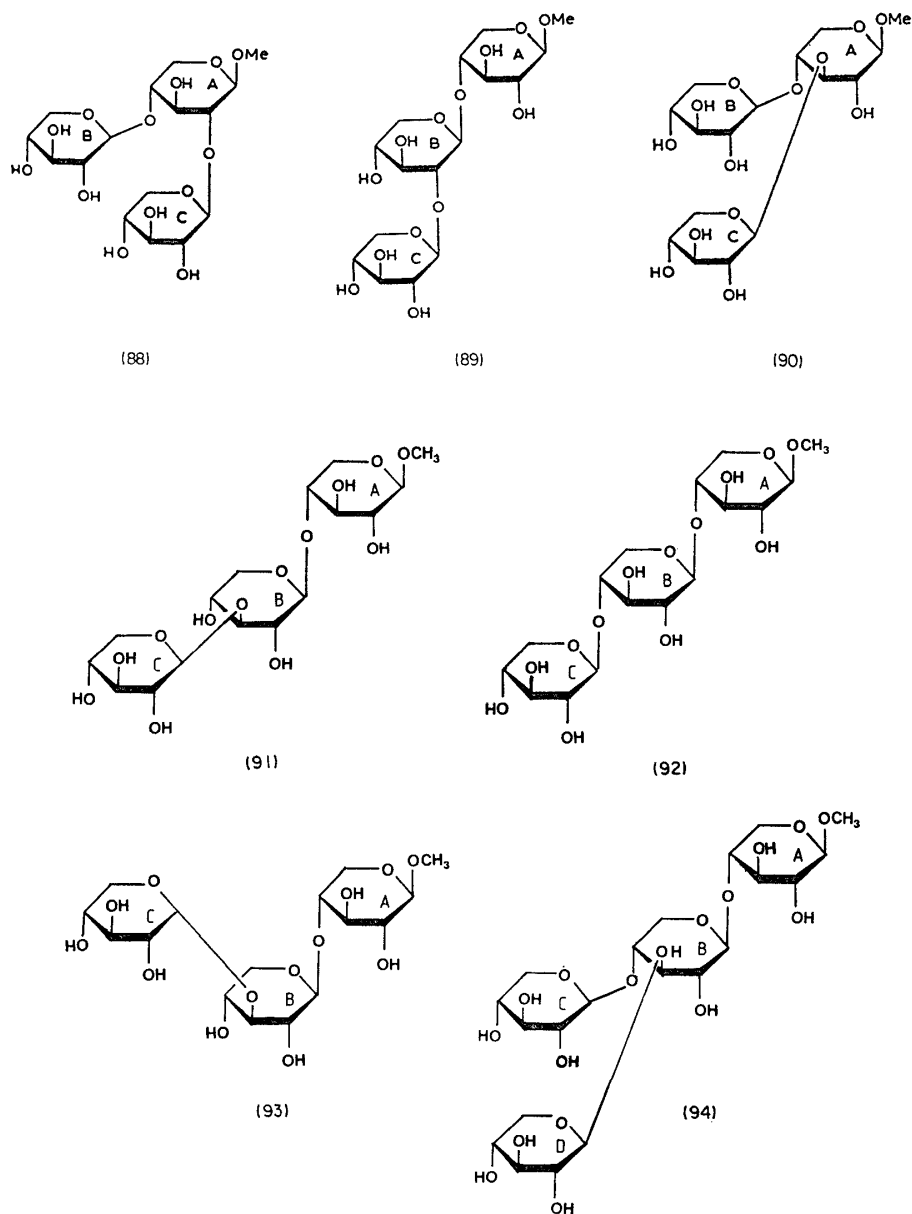


Fig. 9. Comparison of the ^{13}C -NMR spectra of xylo-biose, -triose, -tetraose, and -pentaose





(88~93) やキシロテトラオース (94) で得られた結果と比較検討し、キシロオリゴ糖の ^{13}C -NMR スペクトルを解析する際に重要な次のような諸点を指摘している。すなわち、(i) α -D-キシロピラノース残基の存在は C-1 (<102 ppm) 及び C-5 (<63 ppm) で、 β -D-キシロピラノース残基の存在は C-1 (>102.3 ppm) 及び C-5 (>63 ppm) でそれぞれ判別することができる；(ii) 82~85 ppm には 3-O-置換した β -D-キシロピラノースの C-3 のシグナルが現われ、1 $\rightarrow$ 3 結合に特徴的となっている；(iii) 3-O-置換したキシロピラノースがさらに 2 位あるいは 4 位に置換した場合 (2,3-あるいは3,4-二置換体) の C-3 は β -効果により高磁場シフトする；(iv) キシロピラノースの還元性末端のキシロピラノースの C-1 の化学シフトはほとんど変化しない；(v) これに対し、非還元性末端のキシロピラノースの C-1 の化学シフトは結合様式 (1 $\rightarrow$ 2, 1 $\rightarrow$ 3あるいは1 $\rightarrow$ 4及び α か β か) によって変化する；(vi) 置換による置換基効果 (低磁場シフトの α -効果及び高磁場シフトの β -効果) が認められるが、その程度は置換の位置とアノマー中心の立体配置に依存する；(vii) メチル化分析では 4-O-置換のピラノースと 5-O-置換のフラノースとの区別がつかない。

Table 19. ^{13}C Chemical Shifts for Methyl β -D-Xylotriosides and Tetraoside⁴⁴⁾ (ppm)

Substance	Residue	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	OMe
Methyl β -D-xylotri- pyranoside		105.2	74.2	77.0	70.4	66.4	58.3
82	A	105.4	78.5	75.5	70.7	66.1	58.5
	B	99.1	72.7	74.2	70.7	62.6	
83	A	105.3	72.7	82.9	70.6	66.2	58.4
	B	100.1	72.9	74.3	71.0	62.7	
84	A	105.2	74.1	76.0	79.4	65.4	58.4
	B	101.5	73.0	74.4	70.7	62.9	
85	A	104.9	81.8	76.4	70.2	65.9	58.1
	B	103.7	74.7	76.8	70.4	66.3	
86	A	104.9	73.7	85.3	69.0	66.0	58.4
	B	104.8	74.6	76.9	70.4	66.4	
87	A	105.1	74.0	75.0	77.7	64.1	58.4
	B	103.1	74.0	76.9	70.4	66.5	
88	A	105.3	81.9	75.0	77.9	63.9	58.4
	B	103.6	74.4	77.2	70.8	66.8	
	C	103.9	74.8	77.2	70.8	66.8	
89	A	105.2	74.2	75.1	78.0	64.1	58.4
	B	101.8	82.0	76.5	70.3	66.2	
	C	105.5	75.1	76.8	70.6	66.5	
90	A	104.5	73.6	80.8	74.2	63.4	58.2
	B	102.4	73.5	76.6	70.4	66.3	
	C	104.2	74.2	76.6	70.4	66.3	
91	A	105.1	74.2	75.1	77.7	64.2	58.5
	B	103.0	73.8	84.9	69.0	66.2	
	C	104.8	74.7	77.0	70.5	66.5	
92	A	105.1	74.1	75.0	77.7	64.1	58.3
	B	103.0	74.1	75.0	77.7	64.3	
	C	103.1	74.0	76.9	70.4	66.5	
93	A	105.1	74.1	75.1	77.8	64.2	58.4
	B	103.3	72.6	82.6	70.6	66.1	
	C	100.1	72.8	74.3	70.9	62.7	
94	A	105.1	74.1	75.0	77.5	64.0	58.4
	B	102.4	73.6	80.6	74.3	63.7	
	C	102.5	73.6	76.6	70.4	66.3	
	D	104.0	74.1	76.6	70.4	66.3	

いが、 ^{13}C -NMR スペクトルによってピラノースかフラノースかの決定をすることができる。

次にキシロオリゴ糖のアセチル化物の ^{13}C -NMR であるがこれも Kováč と Hirsch⁴⁴⁾ や Utille と Vottero⁴⁵⁾ を中心に研究されている。まず Utille と Vottero は (96~103) の化合物について ^{13}C -NMR スペクトルを測定し (表22), 次いで Kováč 等は化合物 (95) のアセチル化物及び (104) の化合物について ^{13}C -NMR スペクトルを測定した (図 11, 表20-(a,b) 及び表23)。これらのスペクトルを検討した結果アセチル化による置換基効果について次のようなことが明らかになった。すなわち, (i) (1→4)- β -D-キシロースオリゴマーのメチルグリコシドのアセチル化物について, 71.3 ppm のシグナルはメチル基の置換するキシロピラノースの C-2 であり, 71.0 ppm のシグナルは内部キシロピラノースの C-2 である; (ii) アセチル化による置換基効果は先にキシロースのアセチル化物の項で述べたように簡単ではない。さらに, Kováč 等はキシロピラノースのホモポリマーのアセチル化物についてはピラノース環構成各炭素の化学シフトの変化を次のようにまとめている。すなわち, (i) C-1 と C-5 の化学シフトには中間の結合が増加した場合規則性があり, β -結合の場合, C-1 は ~ 102.0 ppm (還元末端のキシロース) 及び 100.1~100.6 ppm (中間のキシロース残基の重合度の増大と共にシグナル強度大) にあられ, C-5 は 63.3 ppm と 62.9 ppm (末端のキシロース残基) 及び 62.5 ppm (中間のキシロース, 重合度依存性あり) 及び 60.0 ppm (中間のキシロース残基, 重合度依存性あり) にあらわれてくる; (ii) C-4 の化学シフトは共通点が多く次の (イ)~(ニ) の特徴をもつ。すなわち, (イ) オリゴマーの還元末端残基の C-4 は 75.1~75.9 ppm で

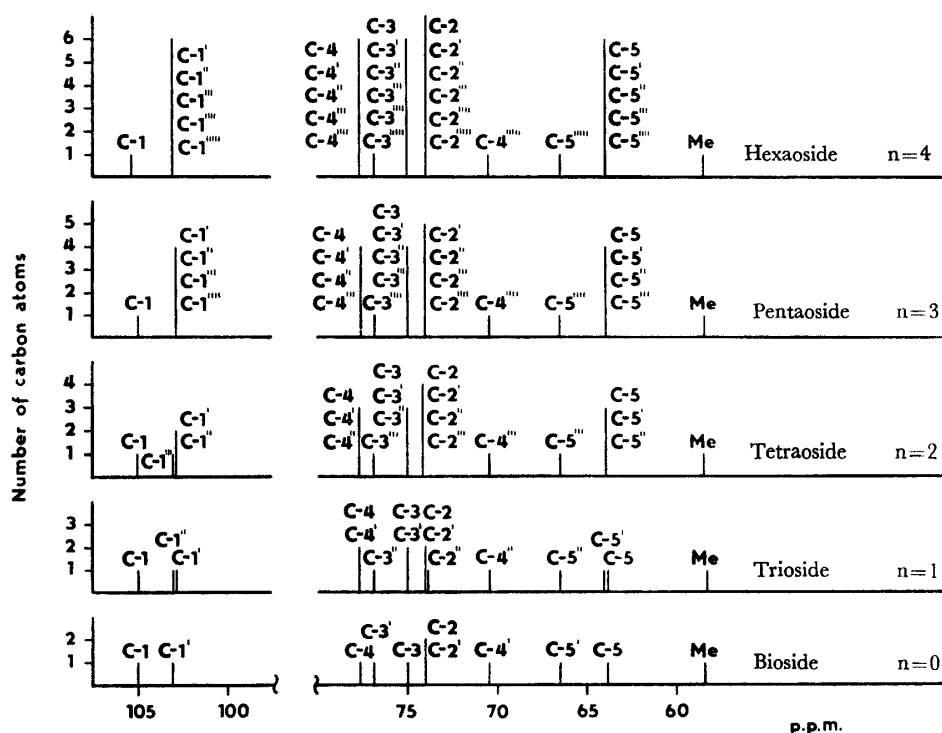


Fig. 10. Comparison of ^{13}C NMR spectra of methyl β -glycosides of (1 $\rightarrow$ 4)- β -D-xylo-oligosaccharides

あり、(ロ) メチル β -D-グリコンドをもつオリゴマーの非還元性ユニットから次(2番目)のキシロピラノース残基の C-4 は 73.2~74.7 ppm であり、(ハ) α -結合した非還元末端残基のキシロピラノース残基の C-4 は 73.2~73.9 ppm であり、(ニ) すべて β -結合の場合、 β -結合したキシロースの C-4 は 74.2~74.4 ppm である；(iii) C-3 の化学シフトは次の(イ)~(ニ)の特徴をもっている。すなわち、(イ) C-4 位の置換基の型によって化学シフトは変化せず、(ロ) 還元性末端残基の C-3 は 72.4~72.9 ppm にあられ、(ハ) 中央の残基の C-3 は約 72 ppm にあられ、(ニ) C-4 位で α -D-キシロピラノースを持った隣のキシロピラノースの C-4 は少し(約 0.5 ppm) 低磁場シフトする；(iv) C-2 の化学シフトは遠隔効果かグリコンド結合のコンホメーションがあるいは溶媒和のため複雑で簡単に一般化することができない。

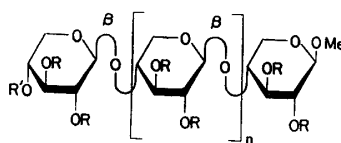
以上のようにしてキシロオリゴ糖の ^{13}C -NMR スペクトルが帰属され、その特徴が明らかにされた。しかしながら、これらのキシロオリゴ糖の ^{13}C -NMR スペクトルがそのまま高分子キシランの ^{13}C -NMR にあてはまるかという点必ずしもそうはいかない。天然にはキシロースのホモポリマーは多くなく、酸性糖であるウロン酸の存在を無視することはできない。次にアルドオリゴウロン酸の ^{13}C -NMR について述べる。

まず遊離のキシロピオウロン酸であるが、2-O-(4-O-methyl- α -D-glucopyranosyluronic acid)-D-xylose (108) の ^{13}C -NMR スペクトルは Kováč 等により解析された(表24)⁴⁶⁾。彼らはこのピオウロン酸のメチルエステルの ^{13}C -NMR スペクトル(107)もあわせて測定し遊離の酸の場合と化学シフトを比較した。遊離の酸の化学シフトの方がわずかであるが、低磁場シフトしている。これは遊離の酸の方が pH が低いことに基づいている。また、キシロピラノースの化学シフトは 4-O-メチルグルクロン酸の置換による α 、 β -効果に基づく期待値と一致している。

次に上記のキシロピオウロン酸(109)のメチルグリコンド(112, 113)の ^{13}C -NMR であるが、これは志水により測定された⁴⁷⁾。その化学シフト値を表24に示した。キシロースのアノマー位のメチル化による置換基効果は他のピラノース環内炭素の場合と同様であり、 α 、 β -のグリコンドは容易に識別される。彼らは、

Table 20-a. ^{13}C Chemical Shifts for Xylooligosaccharide Methyl Glycosides and Their Acetyl Derivatives

$\begin{array}{c} \text{R} \\ \parallel \\ \text{H} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{R}' \\ \parallel \\ \text{H} \end{array}$	Compound	Ring	Chemical shifts (p.p.m.)					
			C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	Me
$\begin{array}{c} \text{R} \\ \parallel \\ \text{H} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{R}' \\ \parallel \\ \text{H} \end{array}$	n=0 (92)	C	105.1	74.0	75.0	77.7	64.1	58.4
		C'	103.1	74.0	76.9	70.4	66.5	
	n=1	C	105.1	74.1	75.0	77.7	64.1	58.3
		C'	103.0	74.1	75.0	77.7	64.3	
		C''	103.1	74.0	76.9	70.4	66.5	
	n=2	C	105.1	74.1	75.0	77.6	64.2	58.5
		C'	103.0	74.1	75.0	77.6	64.2	
		C''	103.0	74.1	75.0	77.6	64.2	
		C'''	103.1	74.1	76.9	70.4	66.5	
	n=3	C	105.0	74.0	74.9	77.6	64.2	58.4
		C'	102.9	74.0	74.9	77.6	64.2	
		C''	102.9	74.0	74.9	77.6	64.2	
		C'''	102.9	74.0	74.9	77.6	64.2	
		C''''	102.9	74.0	76.8	70.4	66.5	
	n=4	C	105.3	74.0	75.0	77.7	64.2	58.5
		C'	103.1	74.0	75.0	77.7	64.2	
		C''	103.1	74.0	75.0	77.7	64.2	
		C'''	103.1	74.0	75.0	77.7	64.2	
		C''''	103.1	74.0	75.0	77.7	64.2	
		C'''''	103.1	74.0	76.9	70.5	66.5	
$\begin{array}{c} \text{R} \\ \parallel \\ \text{Ac} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{R}' \\ \parallel \\ \text{Ac} \end{array}$	n=0	C	102.0	71.3	72.6	75.1	62.9	56.8
		C'	99.7	70.4	70.4	68.4	61.6	
	n=1	C	101.9	71.1	72.5	75.6	62.9	56.9
		C'	100.5	71.1	71.9	74.2	62.5	
		C''	99.5	70.2	70.2	68.2	61.6	
	n=2	C	102.1	71.3	72.7	75.7	63.0	57.0
		C'	100.6	71.0	72.0	74.9	62.6	
		C''	100.6	71.0	72.0	74.3	62.6	
		C'''	99.7	70.4	70.4	68.4	61.6	
	n=3	C	102.1	71.3	72.7	75.7	62.9	57.0
		C'	100.6	71.0	72.1	74.9	62.6	
		C''	100.6	71.0	72.1	74.9	62.6	
		C'''	100.6	71.0	72.1	74.3	62.6	
		C''''	99.7	70.4	70.4	68.4	61.7	
	n=4	C	102.1	71.3	72.7	75.7	63.1	57.0
		C'	100.4 ^a	71.0	71.9	75.0	62.6	
		C''	100.4 ^a	71.0	71.9	75.0	62.6	
		C'''	100.4 ^a	71.0	71.9	75.0	62.6	
		C''''	100.4 ^a	71.0	71.9	74.3	62.6	
		C'''''	99.5	70.5	70.5	68.4	61.7	



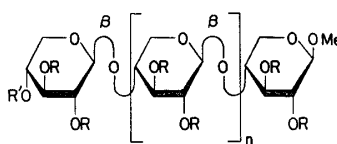
(95)

その他の化合物 (110, 111, 114 及び 115) のアルドビオウロン酸についても ^{13}C -NMR を測定している。

さらに、その他のキシロビオウロン酸のメチルエステル (105) やメチルグリコシドメチルエステル (106, 109) の ^{13}C -NMR についても Kováč 等により測定されている⁴⁶⁾。その化学シフトを表 24 にまとめて示した。

Table 20-b. ^{13}C Chemical Shifts for Partially Acetylated Xylooligosaccharide Methyl Glycosides

Compound	Ring	Chemical shifts (p.p.m.)					
		C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	Me
$\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{R}' \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{Ac} \quad \text{H} \end{array}$	n=0 C	102.0	71.2	72.6	75.2	62.9	56.9
	C'	99.9	70.3	74.2	67.8	64.5	
n=1	C	102.1	71.4	72.8	75.8	63.1	57.0
	C'	100.7	71.2	72.3	74.5	62.8	
	C''	100.3	70.7	74.7	67.9	64.8	
n=2	C	101.9	71.1	72.5	75.5	62.9	56.8
	C'	100.3	70.9	72.0	74.9	62.6	
	C''	100.3	70.9	72.0	74.4	62.6	
	C'''	100.0	70.5	74.9	67.7	64.6	
n=3	C	102.1	71.2	72.7	75.8	62.9	57.0
	C'	100.5	71.0	72.1	74.9	62.6	
	C''	100.5	71.0	72.1	74.9	62.6	
	C'''	100.5	71.0	72.1	74.4	62.6	
	C''''	100.1	70.5	74.9	68.0	64.7	
n=4	C	101.9	71.2	72.6	75.7	62.9	56.8
	C'	100.3	71.0	72.0	74.9	62.6	
	C''	100.3	71.0	72.0	74.9	62.6	
	C'''	100.3	71.0	72.0	74.9	62.6	
	C''''	100.3	71.0	72.0	74.4	62.6	
	C'''''	99.7	70.5	74.9	67.9	64.7	



(95)

Table 21. Some Diagnostically Important Characteristics of the ^{13}C -NMR Spectra of Disaccharides (ppm)

Linkage	Chemical shift of C-1 (residue B)	Location of resonances of residue A		
		Chemical shift of C-atom bearing a substituent	α -Effect	β -Effects
α -(1 $\rightarrow$ 2)	99.1	78.7	+4.5	C-1 +0.1 C-3 -1.5
α -(1 $\rightarrow$ 3)	100.1	82.9	+5.8	C-2 -1.5 C-4 +0.1
α -(1 $\rightarrow$ 4)	101.5	79.4	+8.9	C-3 -1.0 C-5 -0.9
β -(1 $\rightarrow$ 2)	103.7	81.8	+7.5	C-1 -0.4 C-3 -0.6
β -(1 $\rightarrow$ 3)	104.8	85.3	+8.2	C-2 -0.5 C-4 -1.5
β -(1 $\rightarrow$ 4)	103.1	77.7	+7.2	C-3 -2.0 C-5 -2.2

最後に、より (4-O-メチルグルクロノ) キシランに近づくものとして、種々のキシロトリオウロン酸の ^{13}C -NMR がやはり Kováč 等により測定されている (表25)⁴⁶⁾。この場合キシロビオースの化学シフトはウロン酸とは独立して帰属することができる。なお、彼らは 4-O-メチルグルクロン酸が α , α' 及び β , β' で結合した非還元性ビオウロン酸についても ^{13}C -NMR を測定している。これらの化合物の化学シフトは α ,

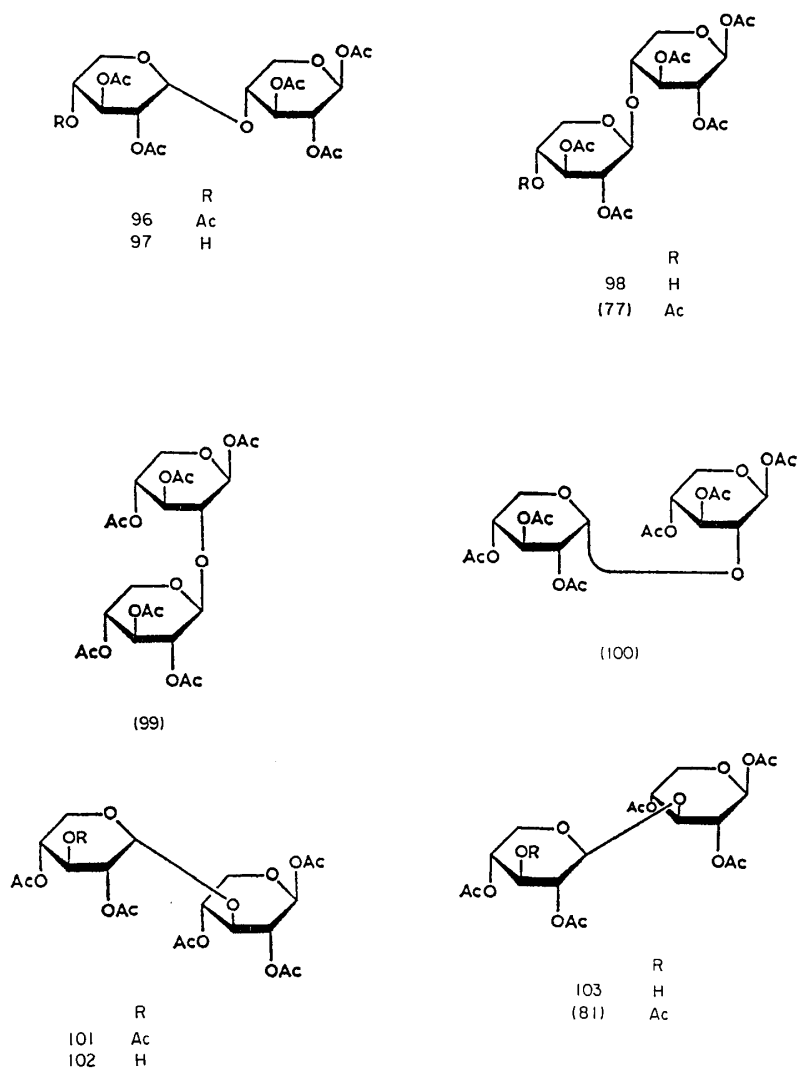


Table 22. ^{13}C Chemical Shifts for Acetylated Xylobiose (ppm)

Compound	C-1'	C-2'	C-3'	C-4'	C-5'	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	Solvent	Temperature (°C)	Reference
77	99.7426	70.6380	70.8079	68.5990	61.8264	92.4120	70.1525	72.1673	74.3277	63.4771	CDCl_3	—	34
"	99.74	70.66	70.78	68.57	61.83	92.41	70.13	72.19	74.33	63.50	CDCl_3	20	45
81	99.7426	70.6380	70.8079	68.5990	61.8264	92.4120	70.1525	72.1673	74.3277	63.4771	CDCl_3	—	34
"	101.03	70.25	70.81	68.62	61.83	92.07	70.13	76.90	68.62	62.36	CDCl_3	20	45
96	96.51	70.86	69.08	69.01	58.82	92.00	70.15	73.21	72.97	64.30	CDCl_3	20	45
98	100.06	70.61	74.47*	67.97	64.76	92.34	70.01	72.17	74.55*	63.45	CDCl_3	20	45
99	100.86	70.13	70.68	68.77	61.73	92.80	76.61	72.77	68.65	62.97	CDCl_3	20	45
100	95.40	71.07	69.13	68.98	58.74	93.84	74.38	72.34	68.98	63.05	CDCl_3	20	45
101	96.00	71.05	69.21	69.0	59.03	91.81	69.45	73.70	69.01	61.61	CDCl_3	20	45
103	101.18	72.70	71.22	71.51	61.78	92.22	70.40	76.71	68.87	62.41	CDCl_3	20	45

Assignment of the resonances indicated by * may be interchanged.

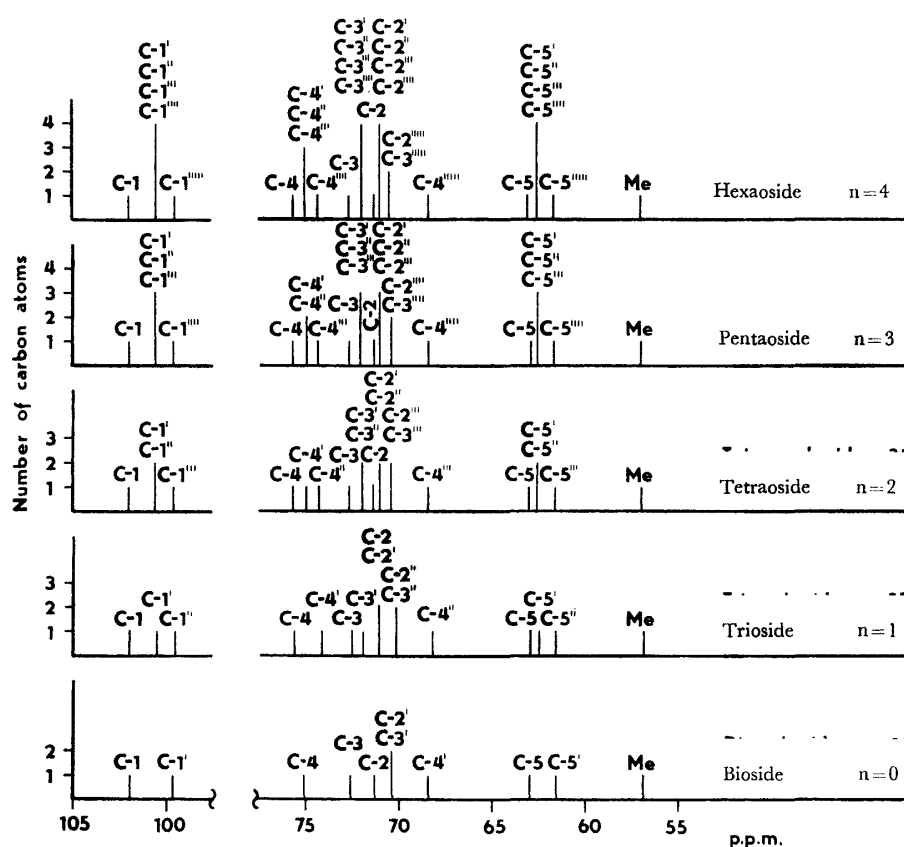


Fig. 11. Comparison of line spectra of peracetates of methyl β -glycosides of β -xylodextrins

α -トレハロースと β , β -トレハロースの化学シフトを参考にして帰属された。興味あるのは, α , β - に結合したビオウロン酸で二つのピラノース平面が異なった角度で結合しているため異なった遮へいをもたらし, 特徴的な ^{13}C -NMR スペクトルを示すと考えられている。

その他, アラビノースやキシロースを含んだオリゴ糖の ^{13}C -NMR の化学シフトを表 25 にまとめた。なお, アルドビオウロン酸で (76) と (80) の化合物の ^{13}C -NMR の測定例がない。 α -アノマーなので直接キシランと関係はないが, β -アノマーとの比較をすることは意味があり今後に期待される。

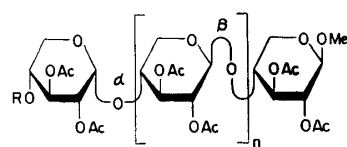
以上の結果から, キシランポリマーの ^{13}C -NMR スペクトルを帰属するために必要な情報は一応そろったものと考えられる。しかし, アラビノースを含んだオリゴマーや部分アセチル化されたキシロオリゴ糖等の ^{13}C -NMR スペクトルは測定されておらず, 今後この方面の研究の進展が期待される。

4. キ シ ラ ン

木材由来の (1 $\rightarrow$ 4)- β -D-キシラン (123) の ^{13}C -NMR スペクトルは Previato 等により測定された。彼らのスペクトルを図 12-(a) に示した。C-1 (103.1 ppm), C-2 (74.3 ppm), C-3 (75.3 ppm), C-4 (78.0 ppm) 及び C-5 (64.5 ppm) からなる 5 本のシグナルを与え, メチル β -D-キシロピラノシドのシグナルとのずれは C-4 では +7.0 ppm 及び C-5 では -2.4 ppm であると報告されている。彼らは同時に昆虫の腸内べん毛虫類の一種である *Herpetomonas samuelpeessoai* の生産するグルクロノキシランの ^{13}C -NMR を測定している。そのスペクトルを図 12-(b) に示した。各シグナルの帰属は次のように行なわれた。すなわち, (i) 103.2 ppm のシグナルは上述の木材キシランの 103.1 ppm より (1 $\rightarrow$ 4)- β -D-キシロピラノシド

Table 23. ^{13}C Chemical Shifts for Xylooligosaccharide Acetates Having α -Linked Nonreducing End Unit

	Compound	Ring	Chemical shifts (p.p.m.)				
			C-1	C-2	C-3	C-4	C-5
R H	n=0	C	101.7	71.7	72.9	74.3	64.0
		C'	96.4	70.9	72.9	68.7	61.9
	n=1	C	101.9	71.1	72.6	75.7	63.9
		C'	100.5	70.8	72.6	73.8	63.0
	n=2	C	101.9	71.2	72.7	75.7	63.9
		C'	100.4	70.9	72.1	75.1	62.7
	n=3	C	101.8	71.1	72.5	75.5	63.8
		C'	100.3	70.8	71.9	74.9	62.5
	n=4	C	102.1	71.3	72.7	75.7	64.0
		C'	100.5 ^a	71.0	72.0	75.1	62.6
		C''	100.5 ^a	71.0	72.0	75.1	62.6
		C'''	100.5 ^a	71.0	72.0	75.1	62.6
		C''''	100.5 ^a	70.6	72.7	73.8	63.0
		C'''''	96.6	71.5	73.4	69.2	62.0
R Ac	n=0	C	101.7	71.5	73.1	73.9	63.8
		C'	96.2	70.8	69.1	69.1	58.7
	n=1	C	101.9	71.2	72.8 ^b	75.6	63.4
		C'	100.3	70.8	72.6 ^b	73.2	62.9
	n=2	C	101.9	71.1	72.7	75.6	63.4
		C'	100.4 ^b	70.8	72.0	75.0	62.7
	n=3	C	101.9	71.2	72.6	75.6	63.5
		C'	100.3	70.8	71.9	74.9	62.5
	n=4	C	101.9	71.2	72.7	75.6	63.4
		C'	100.3	70.8	72.0	75.0	62.5
		C''	100.3	70.8	72.0	75.0	62.5
		C'''	100.3	70.8	72.0	75.0	62.5
		C''''	100.3	70.8	72.7	73.2	63.0
		C'''''	96.3	71.2	69.0	69.0	58.8



(104)

残基の C-1; (ii) 99.0 と 98.4 ppm のシグナルは α 結合したキシランの C-1 及び α -D-グルクロン酸の C-1 と重なったもの; (iii) 61.0 ppm のシグナルは糖の環炭素としては高磁場に現われるが、メチル α -D-キシロピラノシドの C-5 が 62.6 ppm であり、置換基の β -効果が約 -1 ppm であることを考慮に入れると α -D-キシロピラノシル残基の 4-O-置換体と推定される; (iv) 66.6 ppm のシグナルは非置換 β -D-キシロピラノースの C-5 (66.8 ppm) に近いので β -D-キシロピラノースの C-5; 及び (v) 63.3 ppm のシ

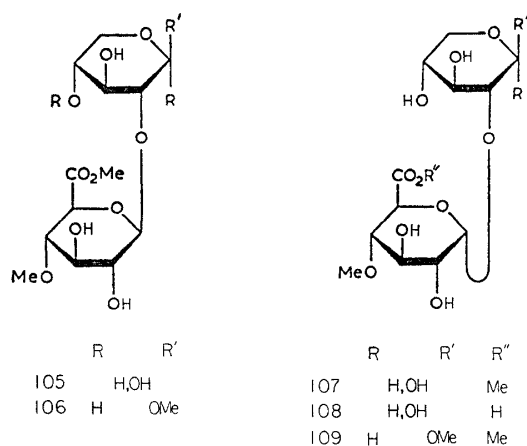
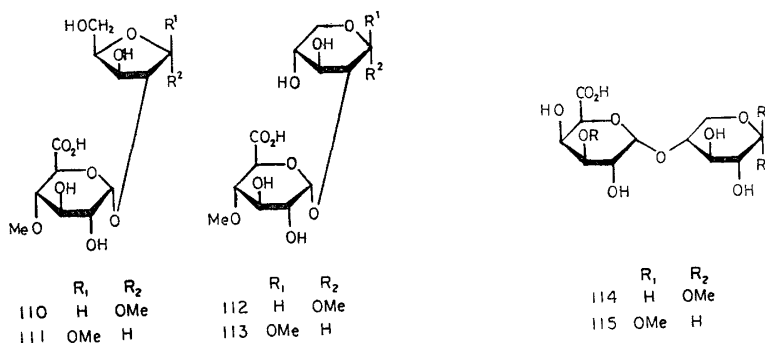


Table 24. ^{13}C Chemical Shifts for Aldobiouronic Acid Derivatives (ppm)

Compound	4-O-Methyl- α -D-glucuronic acid residue								D-Xylose residue						Solvent	Temperature (°C)	Reference
	C-1'	C-2'	C-3'	C-4'	C-5'	C-6'	OCH ₃ -4'	OCH ₃ -6'	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	OCH ₃ -1			
105	98.0	72.1	73.2	82.5	70.7	173.2	61.1	54.4	α 93.2	82.3	73.1	70.6	62.0	—	D ₂ O	room temp.	46
									β 96.7	83.3	76.9	70.6	66.4	—	D ₂ O	room temp.	46
106	103.8	74.4	75.8	82.4	74.7	172.1	61.2	54.5	104.2	82.4	76.2	70.1	65.8	58.0	D ₂ O	room temp.	46
107	98.0	72.1	73.2	82.5	70.7	173.2	61.1	54.5	α^* 90.8	77.8	72.1	70.7	61.9	—	D ₂ O	room temp.	46
									β 99.2	79.9	75.5	70.7	66.1	—	D ₂ O	room temp.	46
108	98.0	72.2	73.4	82.9	70.8	174.4	61.3	—	α 90.9	77.8	72.2	70.8	61.9	—	D ₂ O	room temp.	46
									β^* 99.1	79.9	75.6	70.8	66.2	—	D ₂ O	room temp.	46
109	99.3	72.1	73.2	82.5	70.7	173.3	61.1	54.4	105.6	79.1	75.4	70.7	66.1	58.6	D ₂ O	room temp.	46
110	99.1	72.1	73.0	82.8*	72.1	175.2	60.9	—	101.0	83.1*	74.1	78.8	61.4	56.0	D ₂ O	30	47
111	99.1	71.1	73.0	82.6	71.7	175.2	61.0	—	107.8	86.6	74.4	83.4	61.8	56.2	D ₂ O	30	47
112	97.7	72.1	73.0	83.1	72.1	175.1	60.8	—	97.3	76.6	72.3	70.3	61.7	55.8	D ₂ O	30	47
113	98.6	71.9	72.9	82.6	71.9	175.1	60.8	—	105.2	78.5	74.9	70.3	65.7	58.2	D ₂ O	30	47
α -D-Galacturonic acid residue									D-Xylose residue								
114	101.1	68.8	69.6	70.9	70.9	173.8	—	—	100.0	71.7	72.9	79.3	60.6	56.0	D ₂ O	30	47
115	100.9	68.8	69.6	70.9	70.9	173.8	—	—	104.5	73.4	75.3	78.8	64.7	57.9	D ₂ O	30	47

a: Preponderating anomer in equilibrated aqueous solution.

Assignment of the resonances indicated by * may be interchanged.



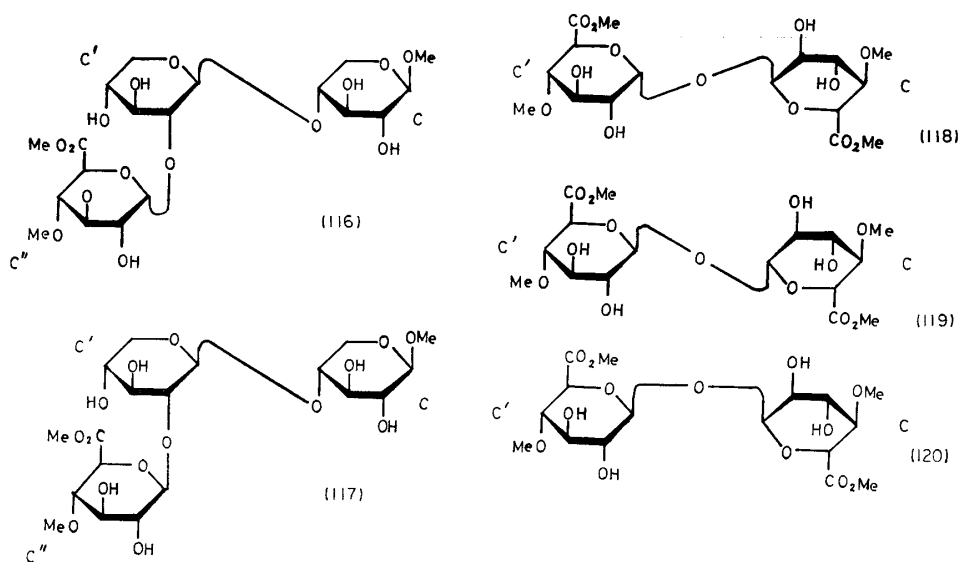
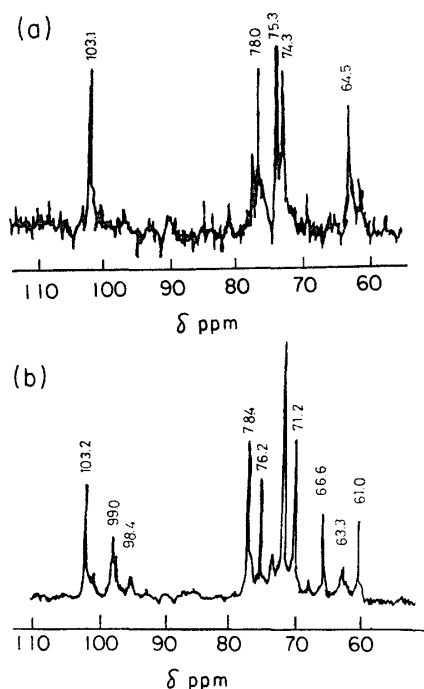
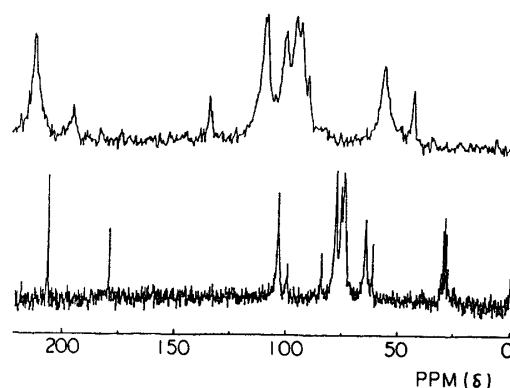


Table 25. ^{13}C Chemical Shifts for Oligosaccharides Containing Uronic Acid

Compound	Ring	chemical shifts								
		C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	MeO-1	MeO-4	MeO-6
116	C	105.21	74.18	75.60	77.55	64.18	—	58.59	—	—
	C'	103.01	78.46	75.22	70.80	66.38	—	—	—	—
	C''	99.37	72.23	73.53	82.62	70.80	173.39	—	61.14	54.57
117	C	105.34	74.18	75.73	77.94	64.31	—	58.59	—	—
	C'	101.71	83.27	76.25	71.08	66.12	—	—	—	—
	C''	104.95	74.57	75.73	82.49	71.08	172.22	—	61.45	54.70
118	C	95.87	71.72	73.15	82.63	71.20	172.88	—	61.46	54.71
	C'	95.87	71.72	73.15	82.63	71.20	172.88	—	61.46	54.71
119	C	100.30	74.46	76.02	82.38	73.55	172.11	—	61.47	54.72
	C'	100.30	74.46	76.02	82.38	73.55	172.11	—	61.47	54.72
120	C	101.85	73.40	74.50	82.20	71.20	172.70	—	61.36	56.60
	C'	104.33	73.80	75.60	82.20	71.20	172.10	—	61.36	56.60

Table 26. ^{13}C Chemical Shifts for Oligosaccharides Containing Arabinose and Xylose

Compound	Chemical Shifts (ppm)						Solvent	Temperature (°C)	Reference	
	C-1(Araf)	C-4(Xylp)								
6-O-β-L-Arabinofuranosyl-α,β-D-glucose	101.9						D ₂ O	33	18	
6-O-α-L-Arabinofuranosyl-α,β-D-glucose	108.9						D ₂ O	33	18	
4-O-β-D-Galactopyranosyl-D-Xylose		77.7					D ₂ O	room temp.	42	
4-O-β-D-Glucopyranosyl-D-Xylose		77.4					D ₂ O	room temp.	42	
4-O-β-D-Galactopyranosyl-β-D-Xylopyranosyl-L-Serine		C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	D ₂ O	—	51
	Xylp	104.2	73.8	74.9	77.7	64.2	—			
	Galp	103.9	71.9	73.8	69.9	76.6	62.4			

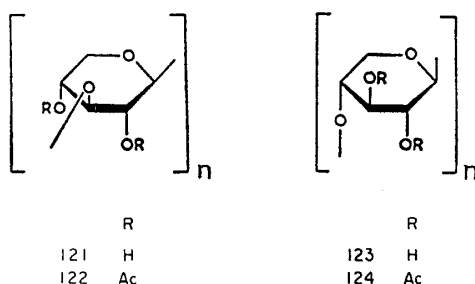
Fig. 12. ^{13}C -NMR spectra of (a) (1→4)- β -D-xylopyranan from wood and (b) glucuronoxylan from *H. Samuelsesoi*⁴⁸⁾Fig. 13. ^{13}C -NMR spectrum of xylan from red lauan wood in 0.3 N NaOH aqueous solution³¹⁾. The upper chart is the one extended four times in the range of 50~110 ppm

グナルは 2-O-置換 α -D-キシロピラノース由来のピークと推定された。

また、Lee 等は赤ラワンから (4-O-メチルグルクロノ) キシランを調製しその ^{13}C -NMR を測定した³¹⁾。スペクトルと化学シフト値を各々図13及び表27に示した。彼らは 4-O-メチル-D-グルクロン酸のメチル α -グリコシド及び 2-O-メチル D-ガラクトロン酸のメチル α -グリコシドをモデルとして用いた。その結果、(i) ウロン酸のカルボキシル基のイオン化 (0.3 N 水酸化ナトリウム) によって化学シフトは 2~3 ppm 低磁場シフトすること；(ii) モデル化合物との差が 1 ppm よりも大きい炭素はキシロピラノース残基の C-1 と C-4 及びウロン酸の C-1 であり、これはキシランのグリコシド結合の形成によると推定されること；(iii) メチル化の方 (10~13 ppm) がグリコシド結合の形成 (5~8 ppm) より大きい低磁場シフトする；(iv) 4-O-メチルグルクロン酸のメチルの化学シフトはグルコースの C-6 とほぼ重なること；及び (v) キシロピラノースの C-5 と 4-O-メチルグルクロン酸のカルボキシル基がキシランの存在のよいマーカーとなることが明らかになった。ある種の海藻には (1→3)- β -D-キシランホモポリマー (121) や (1→3, 1→4)- β -D-

Table 27. ^{13}C Chemical Shifts for Xylan and Acetylated Xylan

Compound		C-1	C-2	C-3	C-4	C-5		Solvent	Temperature (°C)	Reference				
(1→3)-β-D-Xylan	(121)	105.32	74.87	88.45	67.52	69.01		1 N NaOD	35	32				
		102.9712	72.6042	83.7218	67.5498	64.9092		DMSO- <i>d</i> ₆	—	34				
(1→4)-β-D-Xylan	(123)	103.1	74.3	78.0	75.3	64.5		D ₂ O	70	48				
		101.7818	72.7741	74.0606	75.8084	63.2343		DMSO- <i>d</i> ₆	—	34				
Acetylated (1→3)-β-D-xylan	(122)	99.8399	71.4876	76.6095	69.1573	61.4866		CDCl ₃	—	34				
Acetylated (1→4)-β-D-xylan	(124)	100.2040	71.2206	72.0945	74.6190	62.6518		CDCl ₃	—	34				
		99.8932	71.4681	72.5847	75.0607	62.8750		DMSO- <i>d</i> ₆	—	34				
		β-1,4-linked xylose residue					β-1,3-linked xylose residue							
		C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5			
(1→3, 1→4)-β-D-Xylan	pD 7	102.3	73.5	74.4	77.1	63.5	104.0	74.7	84.4	68.0	65.6	D ₂ O	50	43
"	pD14	103.2	73.4	74.9	76.8	63.9	106.0	75.6	88.0	68.6	66.1	D ₂ O-1N NaOH	50	43
		4-O-methylglucuronic acid residue												
		C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	OCH ₃ -4						
4-O-methyl-glucuronoxylan (Red Lauan)		99.2	73.5	74.0	83.3	73.2	178.4	61.5						
		unsubstituted xylose residue					C-2substituted xylose residue							
		C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5			
		103.6	74.6	76.9	78.1	64.9	103.4	84.1	75.7	77.9	64.9			
		4-O-methylglucuronic acid residue												
		C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	OCH ₃ -4						
4-O-methyl-glucuronoxylan (Beech)		98.45	72.88	73.58	83.06	70.38	177.06	60.25						
		unsubstituted xylose residue					C-2 substituted xylose residue							
		C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5			
		102.49	73.57	74.62	77.30	63.89	101.99	77.91	74.43	77.1	63.69			
		β-1,4-linked xylose residue					arabinofuranose residue							
Arabinoxylan (bagasse)		C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	D ₂ O	80	32
		102.75	73.73	75.07	76.54	64.31	108.37	82.17	78.85	86.92	62.82			



混合結合キシランが存在し、その ^{13}C -NMR スペクトルが測定されており (図14), 化学シフトを表25に示した。我々も *Halimeda cuneata* 由来の (1→3)- β -D-キシランの 1N NaOD 中で ^{13}C -NMR を測定した。そのスペクトルを図15-(a, b) 及び化学シフトを表23に示した。非常に簡単で5本のシグナルを与え規則性があることを示している。また、キシランの ^{13}C -NMR スペクトルにおいてアルカリ中と DMSO- d_6 中で化学シフトが異なることが示された。これは、Colson⁴⁹⁾ 等や Usov 等⁵⁰⁾が提唱しているように OH 基のイオン化とアルカリ存在下によるコンホメーションの変化に起因すると考えられる。化学シフトの溶媒依存性は一般に水に不溶なキシランの場合セルロースと同様に重要である。キシランの場合セルロースとは異

なりアルカリ中と $\text{DMSO}-d_6$ 中とで C-4 の化学シフト差が約 5.2 ppm にもものぼることが示され、今後キシランの ^{13}C -NMR のスペクトルを解析する上で注意を要すると思われる。

キシランジアセテートの ^{13}C -NMR スペクトルは (1→3)- β -D-キシラン (122) と (1→4)- β -D-キシラン

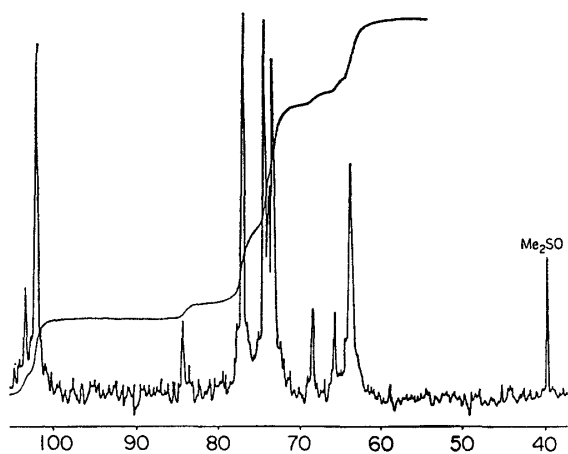


Fig. 14. The ^{13}C -NMR spectrum of the xylan from *Nemalion vermiculare*, 5% solution in D_2O , 50°C

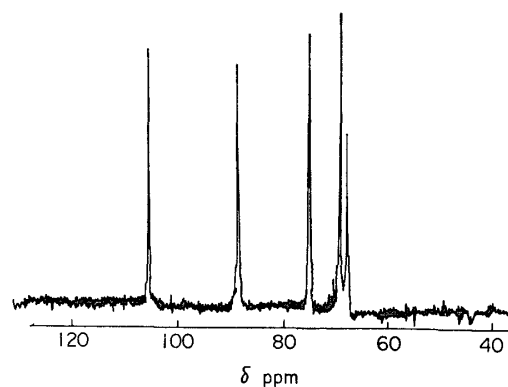


Fig. 15. ^{13}C -NMR spectrum of (1-3)- β -D-xylan in 1 N NaOD³²⁾

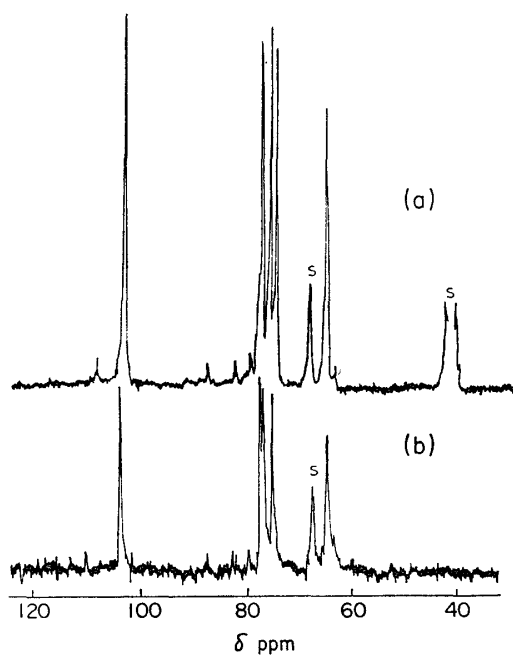


Fig. 16. ^{13}C -NMR spectra of arabinoxylan from bagasse in (a) $\text{DMSO}-d_6$ and (b) 1 N NaOD⁵²⁾

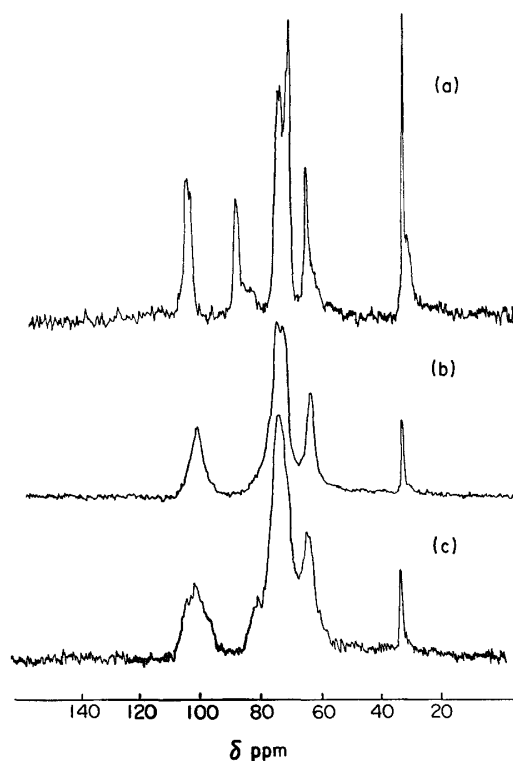


Fig. 17. Cross polarisation/magic angle spinning ^{13}C -NMR of (a) Whatman CF-1; (b) Xylan from bagasse, and (c) Xylan from beech⁵³⁾

(124) について Utile と Vettero によって測定しており³⁴⁾、その化学シフトを表 25 に示した。彼らは先に述べたアセチル基の置換基効果をもとにシフトの計算を試みており (1→3)- β -D-キシランの場合よい一致をみている。

以上の点を考慮に入れて我々は種々のキシランの ^{13}C -NMR を測定した。その結果を図 13-(a, b) 及び表 2 に示した。 ^{13}C -NMR は十分高分子キシランに適用できることが明らかになり、今後増々 ^{13}C -NMR は糖質の構造の解析に用いられると思われる。

5. 固体高分解能 NMR

以上、溶液中におけるキシラン系糖質の ^{13}C -NMR について単糖から高分子への構造と化学シフトとの関連性を中心に述べた。しかしながら、キシランは一般に水にとけないかとけにくい場合が多く植物体内ではセルロースやリグニンと深く関与し固体あるいは固体に近い状態で存在していると考えられる。今固体を一旦溶解すれば固体としての物性を消失し、結晶構造、非晶構造、相構造等の構造を解析することはできない。従って、溶液状態で得られた情報がそのまま固体に適用できないことは明らかである。この欠点を補い、固体のままキャラクタリゼーションすることをめざしているのが固体高分解能 NMR である。

今、固体の NMR はゴム質の試料を除いて、通常磁気双極子相互作用による非常に線幅の広い単一のシグナルが得られるのみであり、これから微細構造を論じることは極めて困難である。固体試料を溶液に近い状態での NMR と同程度の高分解能スペクトルを得るためにはこの磁気双極子相互作用に起因する効果を消去する必要がある。このために三種の方法が考案開発されている。一つの方法は交差磁化法（クロスポーラリゼーション法あるいはプロトン・エンハンス法）であり、第二の方法はマジック角度回転法と呼ばれている方法で、試量を静磁場に対して $54^{\circ}44'$ （マジック角度）傾斜した方向を回転軸として高速回転し双極子相互作用を消去する方法であり、第三の方法は多重パルス法である。現在交差磁化法とマジック角度回転法を併用した CP/MAS ^{13}C -NMR により固体高分解能 NMR が測定されている。今回はこの方法のセルロースへの適用についてのべた²⁾。今回はキシランについて測定したデータを紹介する。図 17 はブナの (4-O-メチルグルクロノ)キシランとバガスのアラビノ (4-O-メチルグルクロノ)キシランの例である。微細な構造に起因するシグナルや量的に少ない糖残基のシグナルは覆い隠されているが溶液（図 16-(a) 及び 16-(b)）とよく類似したシグナルを与え、ワットマンセルロースの CF-I のシグナルとは明瞭に異なっていることがわかる。またバガスのキシランの方が C-2, 3 及び 4 の領域のシグナルが明瞭に分離している。これらのスペクトルの解析は今後の問題である。以上、固体高分解能 NMR は多糖の構造差や結晶・非晶構造差を反映していると考えられ、今後種々の多糖への利用が期待される。

6. お わ り に

糖質の ^{13}C -NMR シリーズも二回目になりキシラン系糖質をとりあげた。キシランの骨格は化学的には前回述べたセルロースとは C-6 の CH_2OH が欠除しているにすぎないが、 ^{13}C -NMR スペクトルは大きく異なっている。植物体内にこれらの糖としては同系統だが異質な成分が共存している所に自然の驚異を感じてやまない。次回はヘミセルロースの中で針葉樹で特に重要なグルコマンナンを中心としてマンナン系糖質の ^{13}C -NMR についてまとめる予定である。

文 献

- 1) 第 5 回糖質シンポジウム，プログラム，プログラム講演要旨集，昭和 57 年 7 月（名古屋）
- 2) 東 順一，越島哲夫：木材研究・資料，**16**，63～96（1981）
- 3) 前川英一：木材研究・資料，**13**，13～34（1979）

- 4) H. MEIR: J. Polym. Sci., **51**, 11~18 (1961)
- 5) G. D. MCGINNIS and F. SHAFIZADEH: (J. P. CASEY Ed.) Pulp and Paper Chemistry and Chemical Technology, Third edition, Vol. 1, 1~38 (1979), John Wiley & Sons, N.Y.
- 6) 増田芳雄: 自然, (4), 26~35 (1980)
- 7) 西谷和彦: 化学, **36**, 622~630 (1981)
- 8) M. McNEIL, A. G. DARXILL and P. ALBERSHEIM: Progress in the Chemistry of Organic Natural Products, Springer-Verlag, N.Y., 191 (1979)
- 9) N. SAKURAI, K. NISHITANI, Y. MATSUDA: Plant Cell Physiol., **20**, 134 (1979)
- 10-a) L. D. HALL and L. F. JOHNSON: J. Chem. Soc. Chem. Commun., 509~510 (1969)
- 10-b) D. E. DORMAN and J. D. ROBERTS: J. Am. Chem. Soc., **92**, 1355~1361 (1970)
- 11) A. S. PERLIN, B. CASU and H. J. KOCH: Can. J. Chem., **48**, 2596~2606 (1970)
- 12) E. BREITMAIER and W. VOELTER: Tetrahedron, **29**, 227~232 (1973)
- 13) K. BOCK and C. PEDERSEN: Acta Chem Scand., **B29**, 258~264 (1975)
- 14) P. A. J. GORIN and M. MAZUREK: Can. J. Chem., **53**, 1212~1223 (1975)
- 15) T. E. WALKER, R. E. LONDON, T. W. WHALEY, R. BARKER and N. A. MATWIGOFF: J. Am. Chem. Soc., **98**, 5807~5813 (1976)
- 16) W. VOELTER and E. BREITMAIER: Org. Mag. Res., 311~319 (1973)
- 17) K. MIZUTANI, R. NAGAI and O. TANAKA: Carbohydr. Res., **87**, 19~26 (1980)
- 18) P. A. J. GORIN and M. MAZUREK: Carbohydr. Res., **48**, 171~186 (1976)
- 19) G. KOTOWYCZ and R. U. LEMIEUX: Chem. Rev., **73**, 669~698 (1973)
- 20) K. IZUMI: Agric. Biol. Chem., **44**, 1623~1632 (1980)
- 21) E. BREITMAIER, W. VOELTER, G. JUNG and C. TANGER: Chem. Ber., **104**, 1147~1154 (1971)
- 22) R. U. LEMIEUX, R. M. RACLIFFE, B. ARREGUIN, A. R. DEVIXAR and M. J. CASTILLO: Carbohydr. Res., **55**, 113~120 (1977)
- 23) S.-C. HO, H. J. KOCH and R. S. STUART: Carbohydr. Res., **64**, 251~256 (1978)
- 24) B. ERBING, B. LINDBERG and T. NORBERG: Acta Chem. Scand., **B32**, 308~309 (1978)
- 25) R. G. S. RITCHIE, N. CYR. B. KORSCH, H. J. KOCH and A. S. PERLIN: Can. J. Chem., **53**, 1424~1433 (1975)
- 26) J.-P. JOSELEAU, G. CHAMBAT, M. VIGNON and F. BARNOUD: Carbohydr. Res., **58**, 165~175 (1977)
- 27) K. MIZUTANI, R. KASAI and O. TANAKA: Carbohydr. Res., **87**, 19~26 (1980)
- 28) T. USUI, S. TSUSHIMA, N. YAMAOKA, K. MATSUDA, K. TUZIMURA, H. SUGIYAMA, S. SETO, K. FUJIEDA and G. MIYAJIMA: Agric. Biol. Chem., **38**, 1409~1410 (1974)
- 29) R. BAKER and T. E. WALKER: Methods in Carbohydr. Chem., **8**, 151~165 (1980)
- 30) A. S. SHASHKOV, A. F. SXIRIDOX, O. S. CHIZHOV: Carbohydr. Res., **62**, 11~17 (1978)
- 31) J. Y. LEE, A. ISHIZU, S. HOSOYA and J. NAKANO: Cellulose Chem. Technol., **13**, 739~745 (1979)
- 32) J. AZUMA and T. KOSHIIJIMA: Unpublished results.
- 33) B. MATSUHIRO, A. B. ZAULUNGO and G. G. S. DUTTON: Carbohydr. Res., **97**, 11~18 (1981)
- 34) J.-P. UTILLE and P. J. A. VOTTERO: Carbohydr. Res., **85**, 289~297 (1980)
- 35) E. PETRAKOV and P. KOXIC: Carbohydr. Res., 141~147 (1982)
- 36) E. E. LEE and J. O. WOOD: Carbohydr. Res., **89**, 329~333 (1981)
- 37) D. R. BUNDLE and R. U. LEMIEUX: Methods in Carbohydr. Chem., **7**, 79~86 (1976)
- 38) K. BOCK and C. PEDERSEN: Carbohydr. Res., **71**, 319~321 (1979)
- 39) K. BOCK, I. LUNDT and C. PEDERSEN: Tetrahedron Lett., **13**, 1037~1040 (1973)
- 40) F. R. TRAXEL and P. J. A. VOTTERO: Tetrahedron Lett., **28**, 2341~2344 (1975)
- 41) E. CASU, G. GATTI, N. CYR and A. S. PERLIN: Carbohydr. Res., **41**, 16~18 (1975)
- 42) J. C. GAST, R. H. ATALLA and R. D. McKELKEY: Carbohydr. Res., **84**, 137~146 (1980)
- 43) P. KOVÁČ, J. HIRSCH, A. S. SHASHKOV, A. USOV and S. V. YAROTSKY: Carbohydr. Res., **85**, 177~185 (1980)
- 44) P. KOVÁČ and J. HIRSCH: Carbohydr. Res., **100**, 177~193 (1982)
- 45) J.-P. UTILLE and P. J. A. VOTTERO: Carbohydr. Res., **98**, 1~9 (1981)
- 46) P. KOVÁČ, E. PETRAKOV and P. KOCIS: Carbohydr. Res., **93**, 144~147 (1981)
- 47) K. SHIMIZU: Carbohydr. Res., **92**, 65~74 (1981)

- 48) M.-PREVIATO, P. A. J. GORIN and J. O. PREVIATO: *Biochemistry*, **18**, 149~154 (1979)
- 49) P. COLSON, H. J. JENNINGS and I. C. P. SMITH: *J. Amr. Chem. Soc.*, **96**, 8081~8087 (1974)
- 50) A. I. USOV, K. S. ADAMYANTS, S. V. YAROTSKY, A. A. ANOSHINA and N. K. KOCHETKOV: *Carbohydr. Res.*, **26**, 282~283 (1973)
- 51) B. ERBING, B. LINDBERG and T. NORBERG: *Acta Chem. Scand.*, **B32**, 308~309 (1978)
- 52) J. AZUMA, A. KATO and T. KOSHIJIMA: Manuscript in preparation
- 53) J. AZUMA, F. HORII, K. HIRAI and T. KOSHIJIMA: Manuscript in preparation