

慶應義塾大学学術情報リポジトリ

Keio Associated Repository of Academic resources

Title	陽性澱粉より得られたジエチルアミノエチル化されたグルコースおよびオリゴ糖のNMRによる構造解析
Sub Title	
Author	城座, 映明(Shiroza, Teruaki) 降旗, 一夫(Furihata, Kazuo) 遠藤, 豊成(Endo, Toyoshige) 瀬戸, 治男(Seto, Haruo) 大岳, 望(Otake, Noboru)
Publisher	共立薬科大学
Publication year	1982
Jtitle	共立薬科大学研究年報 (The annual report of the Kyoritsu College of Pharmacy). No.27 (1982.),p.111- 112
Abstract	
Notes	学会講演要旨
Genre	Technical Report
URL	http://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=AN00062898-00000027-0116

Bacillus brevis に属する一菌株と同定される。本菌は果糖を炭素源とする培地中では殆んど単一の活性物質を生産するが、ブドウ糖、グリセリンでは他に二つの微量物質を蓄積し、マンニトールを用いるとその微量成分が主たる産物として単離される。また $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}^{1)}$ を添加すると安定した培養経過が得られる。

抗菌物質の単離精製は培養液を CG-50[NH_4^+ type] に通過し、アンモニア水で活性分画を溶出、濃縮乾燥後シリカゲルを用いたクロマトグラフィー ($\text{CHCl}_3 : \text{MeOH} : \text{cNH}_4\text{OH} = 1 : 4 : 2$ or $3 : 4 : 2$) により行い、TLC 上単一のスポットを有する粉末を得た。主成分 (NH_4 塩) は mp $>155^\circ$ (dec.), ν_{max} ca 3400, 1650, 1550 cm^{-1} , λ_{max} 273 (H^+), 294 (OH^-) nm, C/N 比 3.0, CMR より炭素数 33 が観測され、edeine 群抗生物質²⁾ に属するものと思われるのでさらに詳細なスペクトル上の検討を行い、シグナルの帰属および類縁物質の分光学的性質を追及した。

1) 大村 智, 他, 日本薬学会第 101 年会講演要旨集, p. 274 (1981) .

2) T. Korzybski, *et al.* Antibiotics III. p. 1600 (1978).

* 興人佐伯工場研究部.

** 東京大学応用微生物研究所.

陽性澱粉より得られたジエチルアミノエチル化されたグルコース およびオリゴ糖の NMR による構造解析

城座映明*, 降旗一夫*, 遠藤豊成, 瀬戸治男*, 大岳 望*

〔目的〕 近年の機器分析の進歩には非常なものがあり、とくに天然有機化合物の分野においては、それらの構造解析に NMR および MS の新しい技術が応用されている。一方、加工澱粉が合成される際、その官能基がグルコースのどの水酸基に導入されるかについては明確な結果が得られていないようである。そこでわれわれは周知の方法により合成した陽性澱粉より、ジエチルアミノエチル(DEAE)化されたグルコース、およびオリゴ糖を得、NMR による構造解析を試みた。

〔方法〕 i) 陽性澱粉の合成：澱粉科学実験法に記載された方法に準じた。すなわち、市販コーンスターチ 100 g を水 160 ml に溶解し、水酸化カルシウム 4 g を加え、3 g の 2-ジエチルアミノエチルクロリドを添加、 40°C 、10 時間反応を行う。終了後、10% 塩酸にて pH 5.0 に調製、吸引濾過により水洗、乾燥する (含窒素よりその置換度 0.025)。

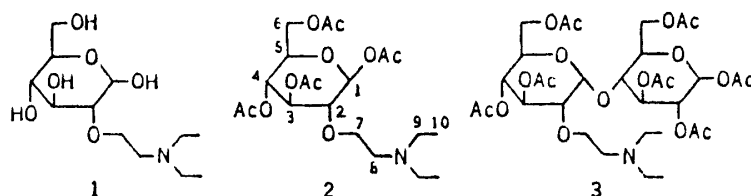
ii) DEAE-グルコースの単離、精製：上記陽性澱粉約 100 g を 0.6 N 塩酸水溶液約 500 ml に溶解し、 100°C 、2 時間、加水分解、終了後、遠心および濾過により沈殿を除き、Dowex 50 カラムに付す。カラムを十分に水洗し、電荷を有しない糖類を完全に除いたあと、0.5 N アンモニア水にて吸着物質を溶出、濃縮し、粗分画を得る。次にこれを Dowex 50 レジクロマトに付し精製、さらにピリジン中無水酢酸にてアセチル化を行い NMR 用サンプルを得る。

〔結果〕 i) 粗分画の重水中における ^{13}C -NMR では 16 本の大きなシグナルが観測された。これはグルコースの α , および β 型のアノマーが混在するためであり、以下の実験により、その構造は 1 と決められた。DEAE 基に由来する 5 本のシグナルを、また糖に由来する 11 本のシグナルを selective proton decoupling および置換基効果の計算により、下記のように帰属した。

ii) 精製アセチル化標品では, EIMS で $M^+ 447$ (m/z), 高分解能 MS で 447, 2029 で $C_{20}H_{33}NO_{10}$ (計算値 447, 2102) の分子式を得, その重クロロホルム中での 400 MHz プロトン NMR によりすべての水素原子が帰属でき, その構造は 2 となり, DEAE 基はグルコースの 2 位の水酸基に導入されていることが明らかとなった。精製の過程で 6 位のみ, また 3 位のみそれぞれ置換しているものも存在していることが示唆され, その混合比について検討中である。

iii) 塩酸の加水分解の程度を変えることにより, マルトース単位にジエチルアミノエチル基が導入されているものも得られ, そのアセチル化物のプロトン NMR より 3 の構造を有することが明らかとなった。

vi) 塩酸を用いず, 酵素による加水分解により, DEAE 化されたオリゴ糖を得, そのアセチル化物の構造を J-分解 2 次元 NMR により検討中である。



	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
*1- α	92.16	81.97	73.75	72.16	74.58	63.03	65.94	54.04	49.87	10.52
*1- β	98.13	85.10	77.67	72.16	78.39	63.23	68.06	54.01	49.87	10.52
**2- β	93.43	78.76	74.01	68.02	72.36	61.51	70.66	51.79	46.90	10.62
-CO-	170.43	169.82	169.56	168.73					*D ₂ O	DSS
-CH ₃	20.86	20.65	20.57	20.49					**CDCl ₃	TMS

澱粉科学 28, (4) 266 (1981) に発表

* 東京大学応用微生物研究所

ストレス負荷時の脳(視床下部)と副腎ホルモンとの関連 II

藤本和子, 小池敦子, 木村 都

[第66回 日本薬理学会関東部会, 東京(1982年6月)で発表]

視床下部一下垂体前葉一副腎皮質系の機能解明のため, 私達は rat 脳内, 特に視床下部の nor-epinephrine (NE) 量が寒冷 stress 負荷 5,10,15 分で著明に減少し, この NE 減少は corticosterone (CS) 前投与により抑えられることを報告した(第55回総会)。Stress 負荷による血中 CS, ACTH 量増加は衆知のことである。今回は寒冷 stress による副腎皮質並びに視床下部 cAMP の変動と, これら及び副腎中 CS 量, 血清 ACTH 量の変化に対する CS 前投与の影響について検討した。動物及び stress 負荷は前回と全く同一条件で行った。脳 cAMP は頭部に microwave (1300 W, 50 Hz) を 3.5 秒照射し, 副腎皮質 cAMP は摘出した副腎に更に 0.2 秒照射し, Amersham の cAMP assay kit を使用した。その他の試料は断頭致死により得, CS は硫酸蛍光法, ACTH は Sayers-森田らの bioassay 法によった。CS は 5 mg/kg, 対照には vehicle (0.5% Tween 80, 0.5% CMC を含む saline) を stress 負荷 20 分間は腹腔内投与した。