

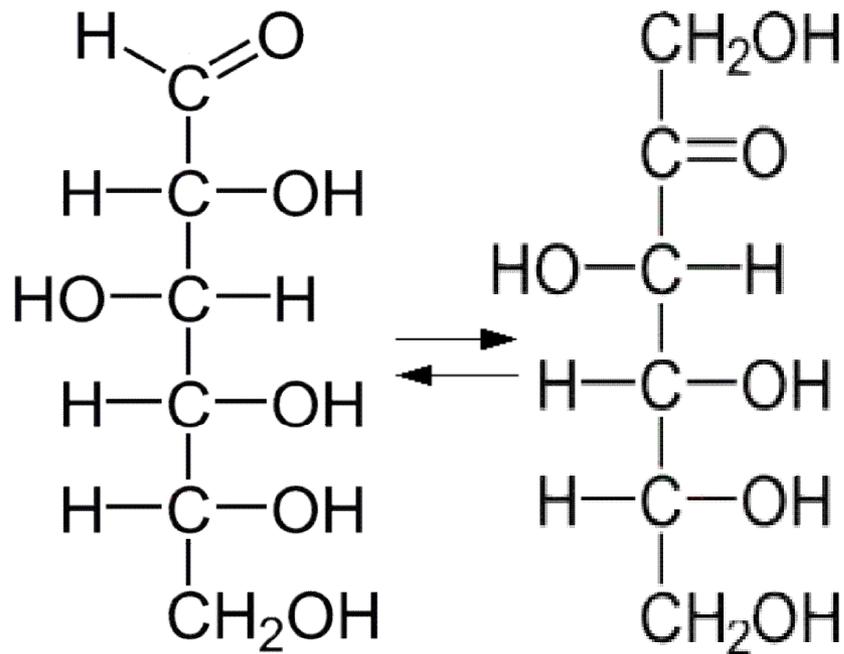
糖の塩基反応について

異性化による希少糖の生成法の模索
と

生成された物質の解明

兵庫県立神戸高校課題研究中澤班
王浩鷹 真田陽平 花田拓実 林由彰

異性化とは

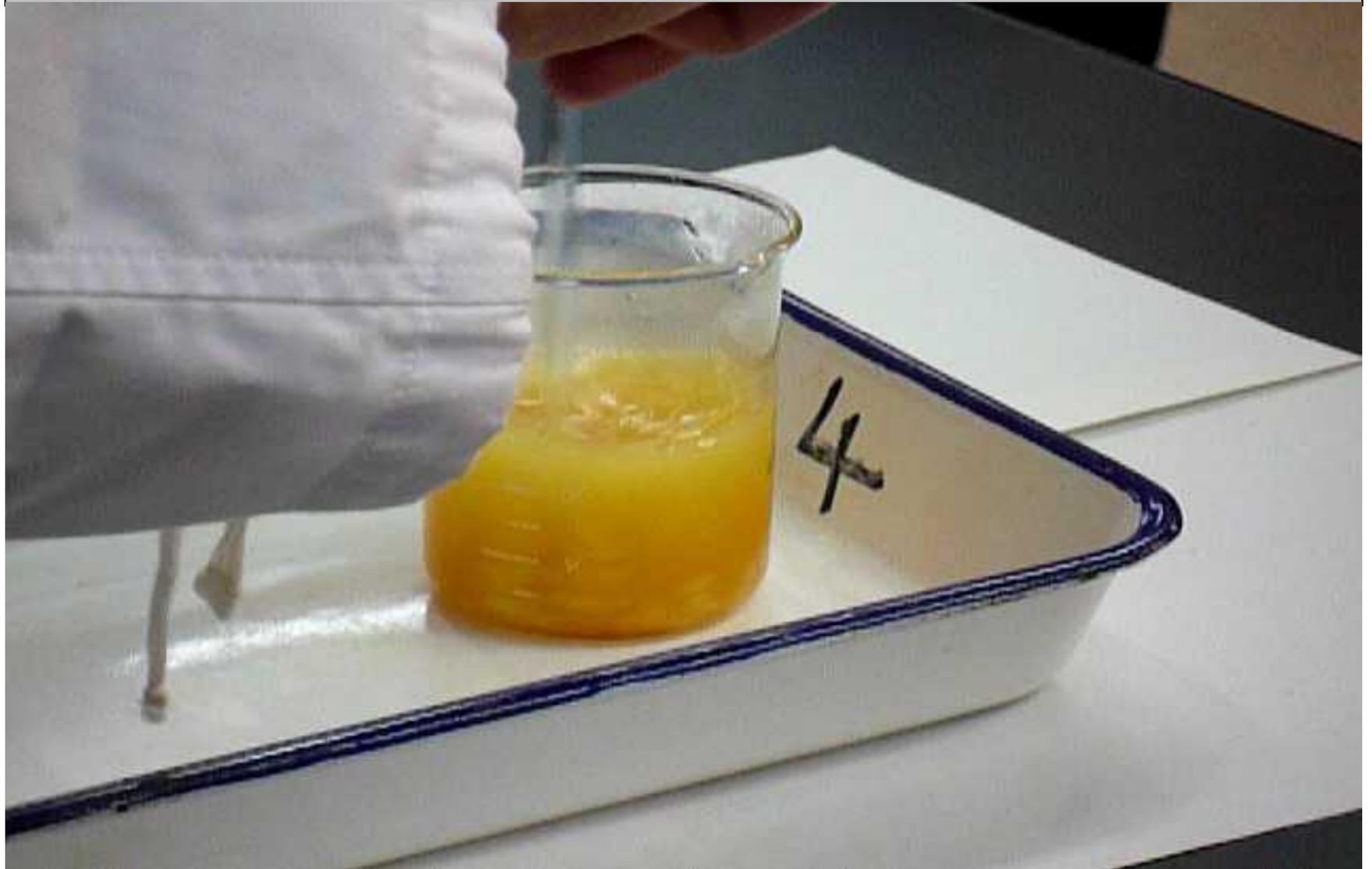


グルコース

フルクトース

化学式 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ に変化はないが、
構造が異なる物質になる反応。

糖塩基反応とは？



糖塩基反応とは？

還元性のある糖＋塩基性溶液



カラメルのおいがする褐色物質



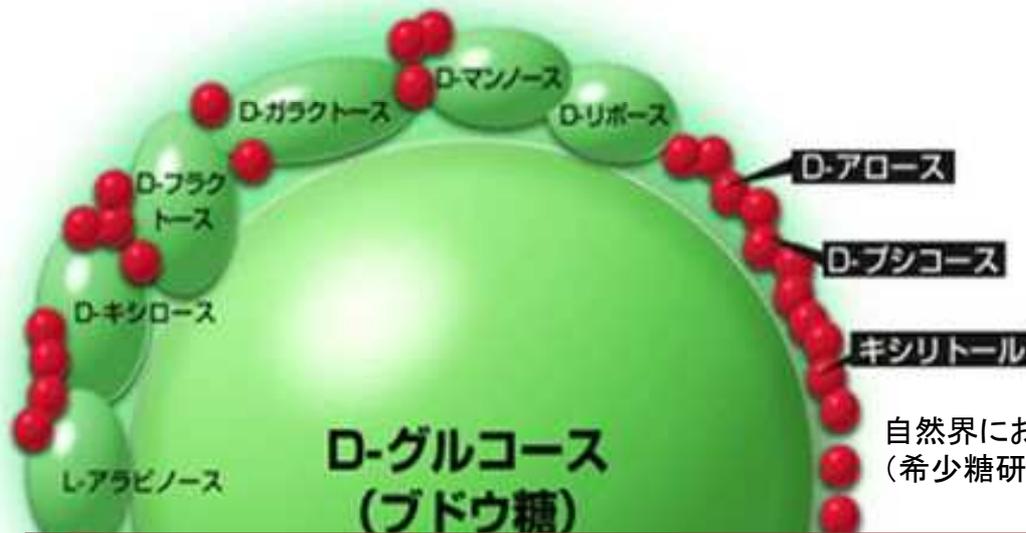
褐色物質の中に**希少糖**が含まれている



バイオテクノロジーを使わずに
希少糖を作れる!?

希少糖とは？

とは自然界での存在量が極めて少ない
単糖の総称



自然界における単糖の存在比を大きさで表したもの
(希少糖研究センターHPより)

新たな可能性を秘めた希少糖が！

希少糖とは？

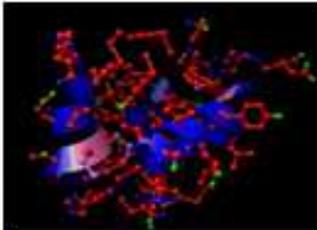
D-プシコースの働き



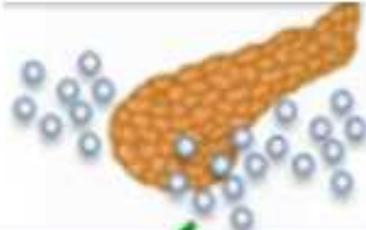
糖の吸収



抑制



インスリン



分泌促進

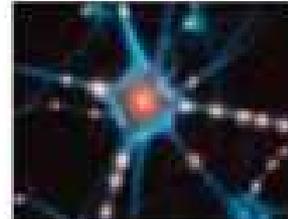


動脈硬化

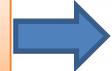


防止

D-アロースの働き



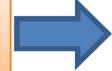
神経変性疾患



改善



臓器虚血障害



保護



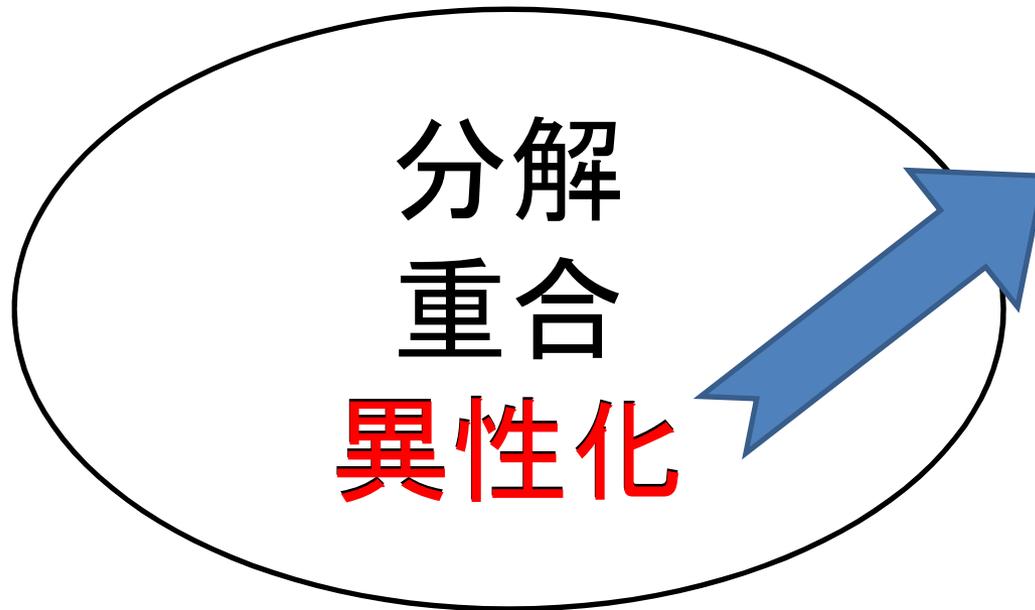
癌細胞増殖



抑制

希少糖と「糖塩基反応」

糖塩基反応



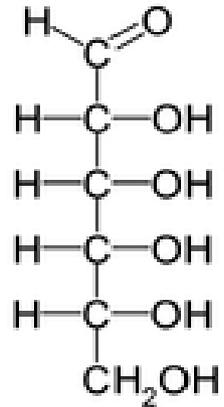
希少糖生成に
利用できる

希少糖を作るにはそれ以外との分離が必要！

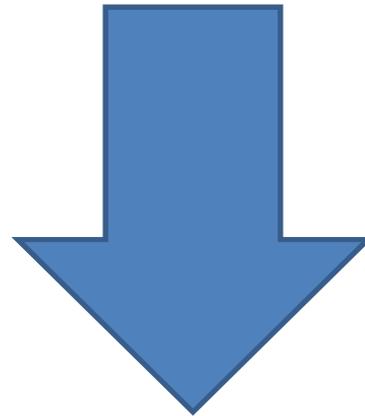
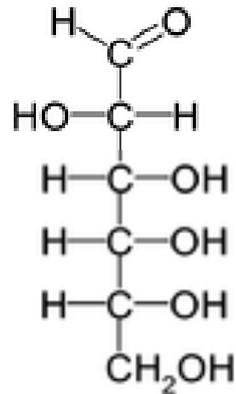
希少糖と「糖塩基反応」

アロースとアルトロースはメタノールに難溶

D-アロース



D-アルトロース

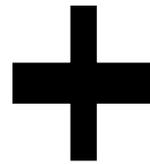
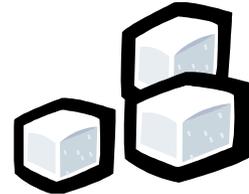


糖塩基反応をメタノール中で起こす

実験

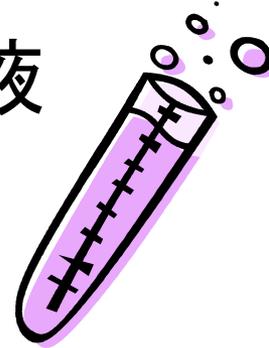
メタノール25 mLにフルクトース2.0 gを

溶かした溶液

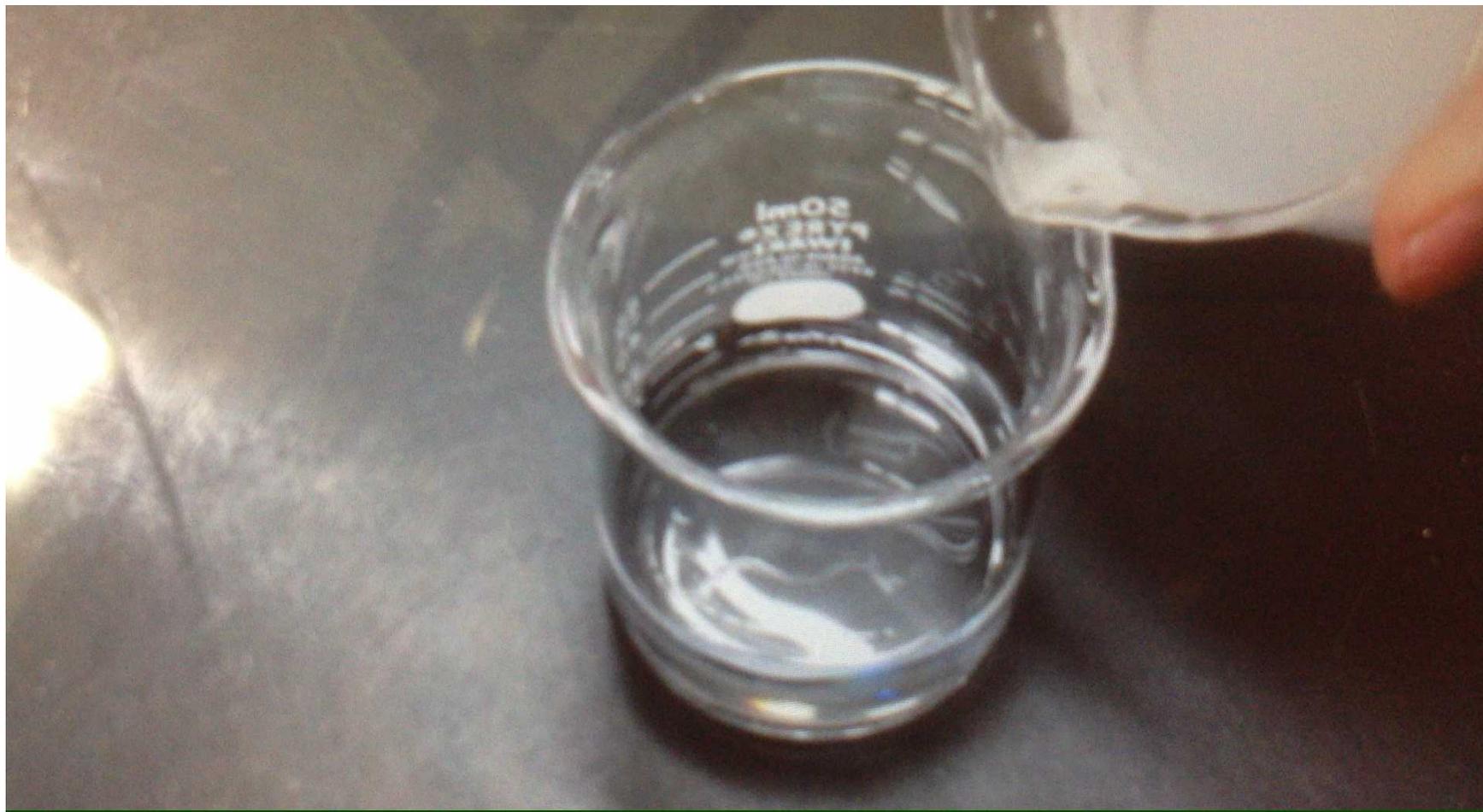


メタノール25 mLに水酸化ナトリウム4.0 gを

溶かした溶液

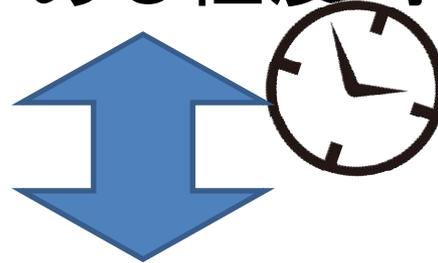


実験



実験の考察

糖の異性化にはある程度時間がかかる



白色物質は混ぜた瞬間に生成された



白色物質はただのフルクトース？

クロマトグラフィーとは

固定相に対する吸着性の大きさと
溶媒に対する溶解性の違いを利用

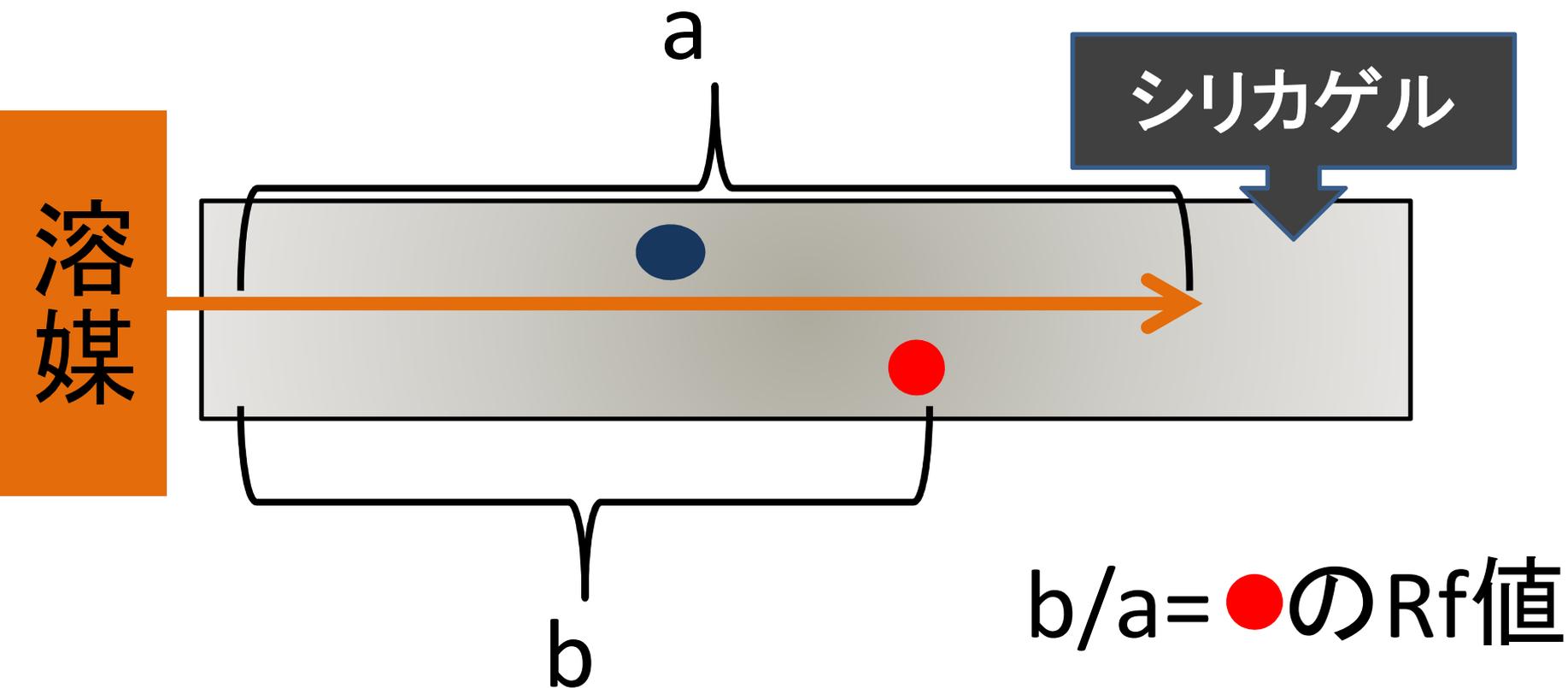
溶媒



固定相

物質を分離できる！

薄層クロマトグラフィー

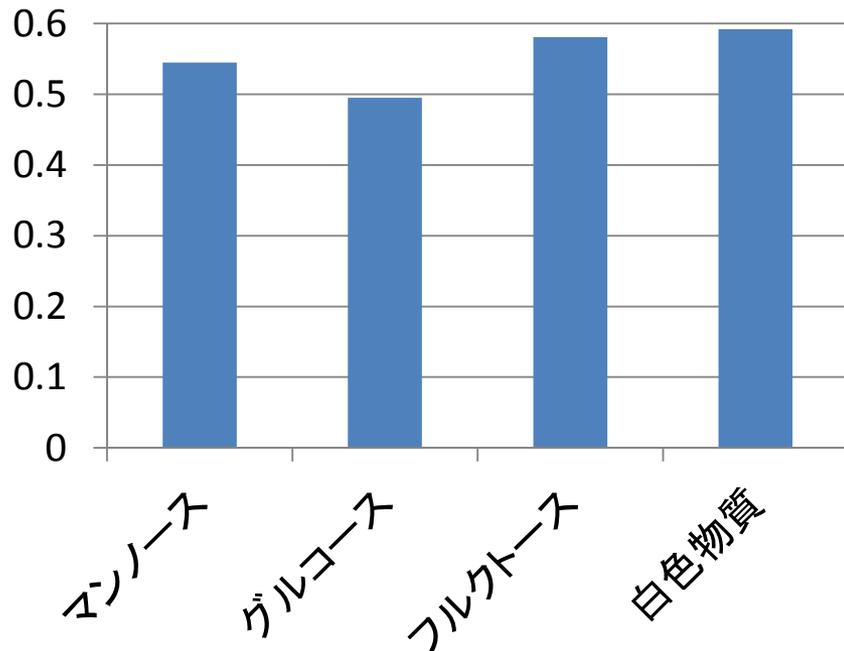


検証① 薄層クロマトグラフィー

結果

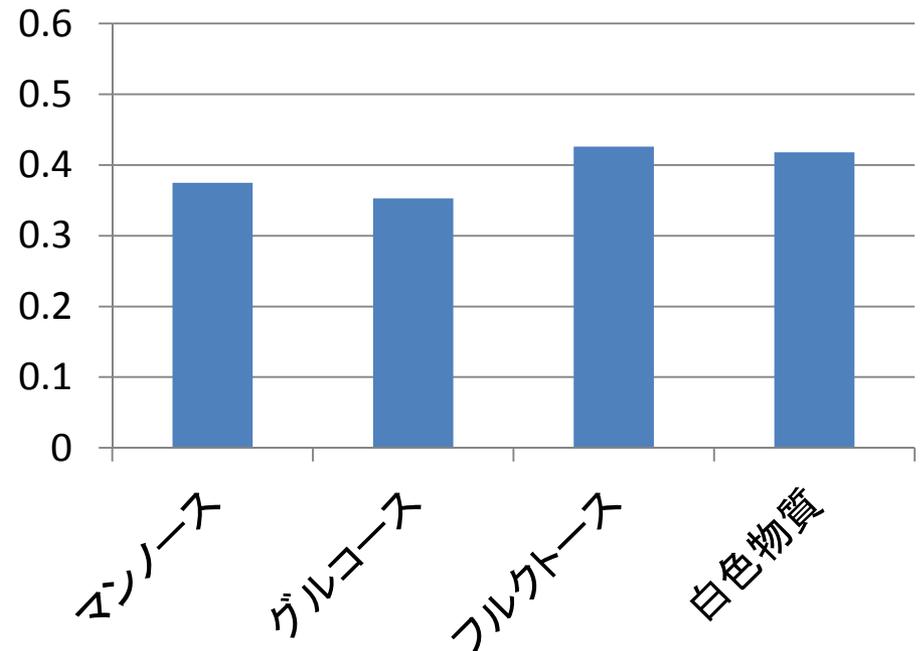
Rf値

(クロロホルム:メタノール:水=
30:20:4,v/v/v)



Rf値

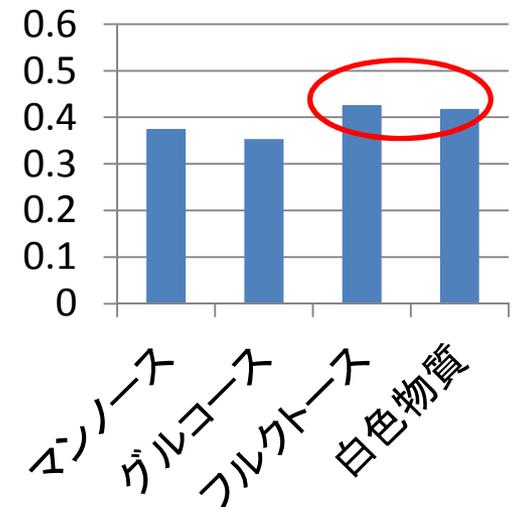
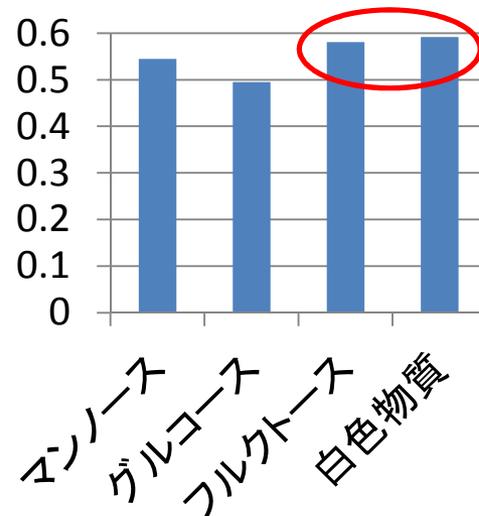
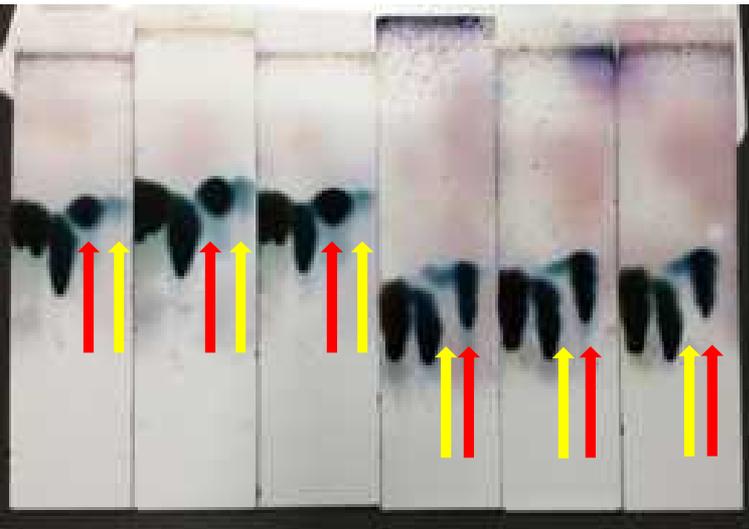
(クロロホルム:メタノール:水=
30:15:3,v/v/v)



※三重展開を行った

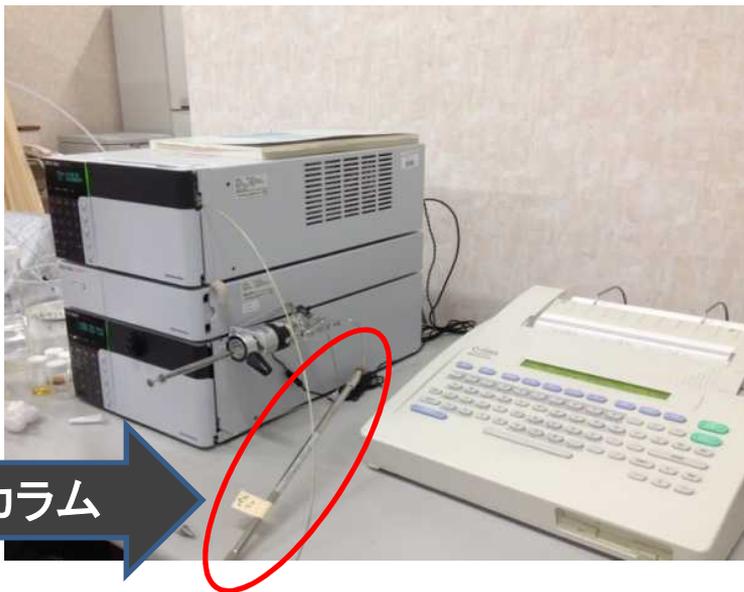
検証① 考察

- 白色物質のRf値はフルクトースのRf値と最も近い



白色物質はフルクトースである可能性が高い

高速液体クロマトグラフィー



シリカゲルを詰めた
カラム(筒状)

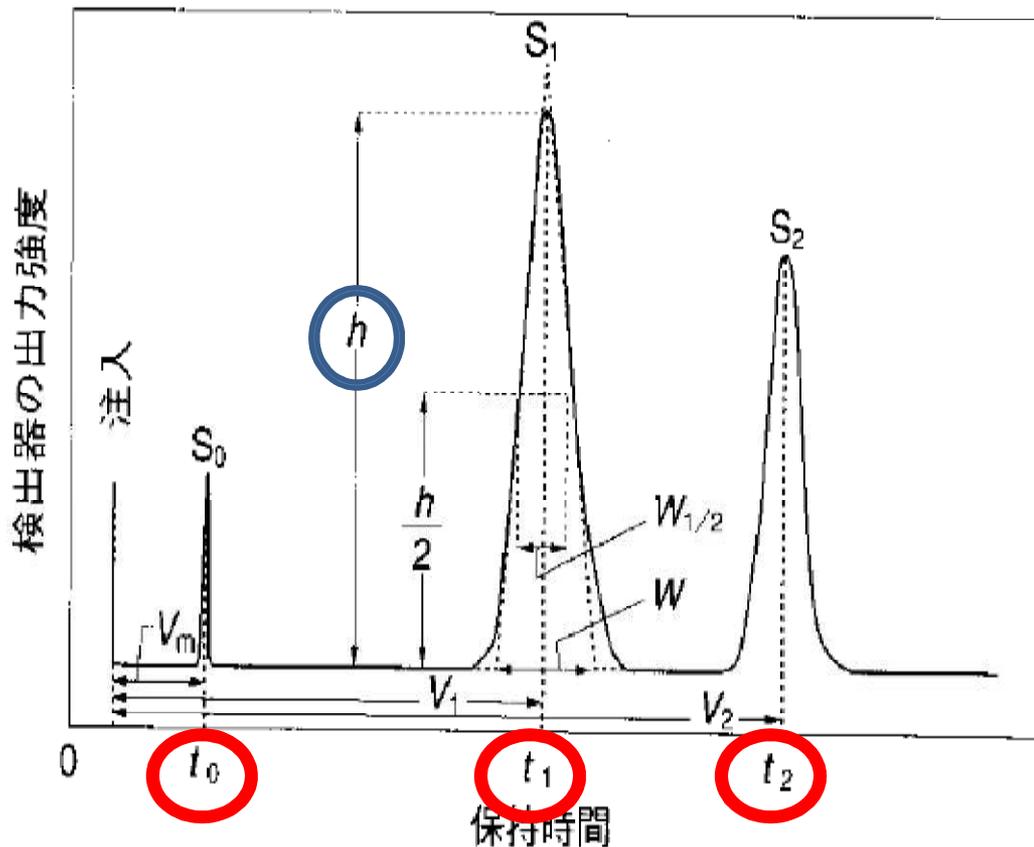
溶媒



→精密なデータが出る

クロマトグラムについて

高速液体クロマトグラフィーでは下図のようなグラフが出力される



保持時間(t)

物質が注入されてから
溶出されるまでに要した時間

ピークの高さ(h)

ピーク頂点からクロマトグラムの
ベースラインまでの距離



これらの特徴より
ふくまれている物質を推測する

検証② 高速液体クロマトグラフィー

結果

| 試料 | 保持時間(分) | ピークの高さ |
|--------|---------|--------|
| 白色物質 | 1.949 | 3195 |
| フルクトース | 1.953 | 30* |
| マンノース | 1.960 | 13113 |
| ガラクトース | 1.967 | 6724 |
| グルコース | 1.969 | 13790 |
| キシコース | 2.026 | 100841 |

* : 推定値

検証② 考察

- 今回のカラムでは分離が不十分だった
- 白色物質は保持時間、ピークの高さがフルクトースに最も近い

| 試料 | ピークの高さ |
|--------|--------|
| フルクトース | 30 |
| 白色物質 | 3195 |
| ガラクトース | 6724 |
| マンノース | 13113 |
| グルコース | 13790 |
| キシコース | 100841 |

小
大

| 試料 | 保持時間(分) |
|--------|---------|
| 白色物質 | 1.949 |
| フルクトース | 1.953 |
| マンノース | 1.96 |
| ガラクトース | 1.967 |
| グルコース | 1.969 |
| キシコース | 2.026 |

小
大

- 白色物質は一部が異性化していると考えられる

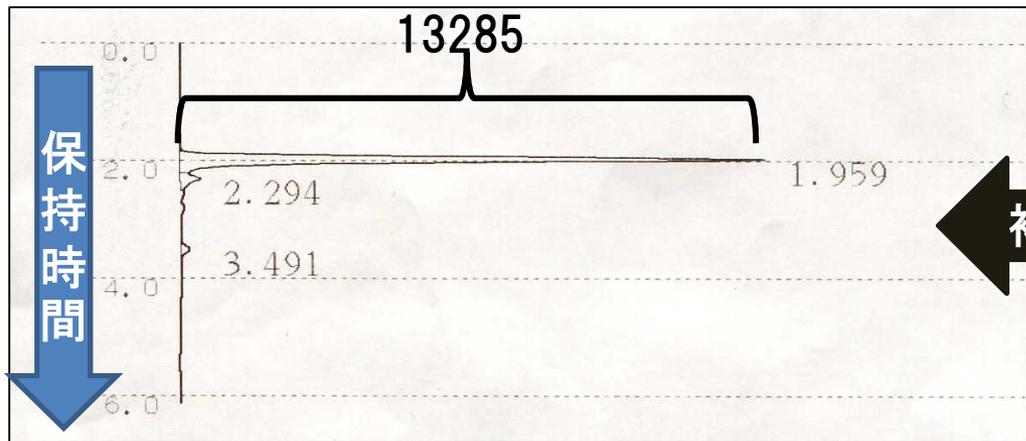
白色物質はフルクトースである可能性が高い

発見



検証③ 高速液体クロマトグラフィー②

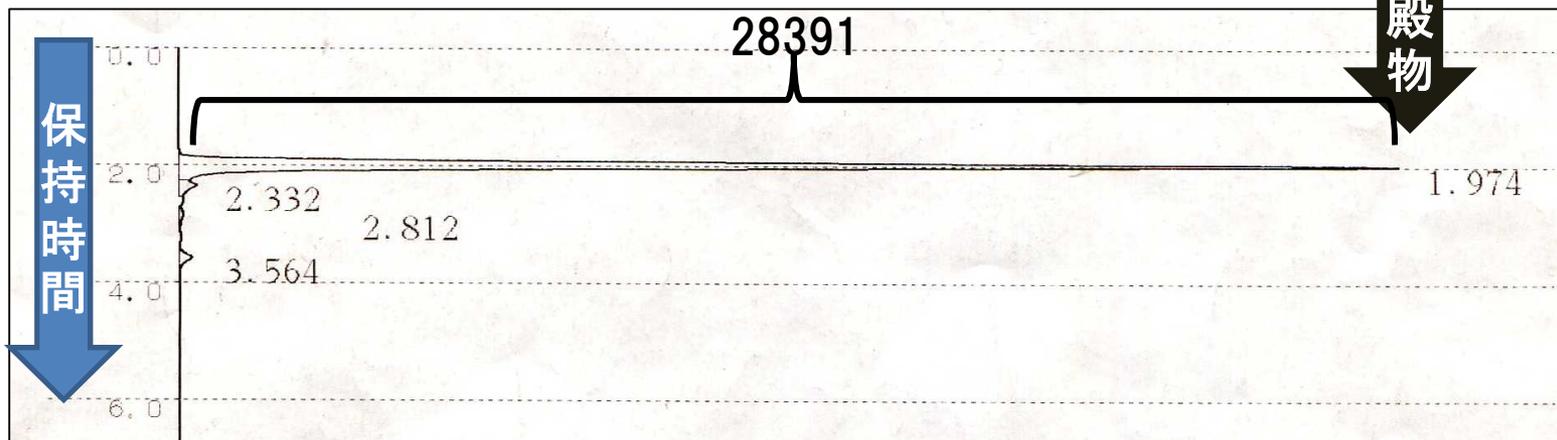
結果



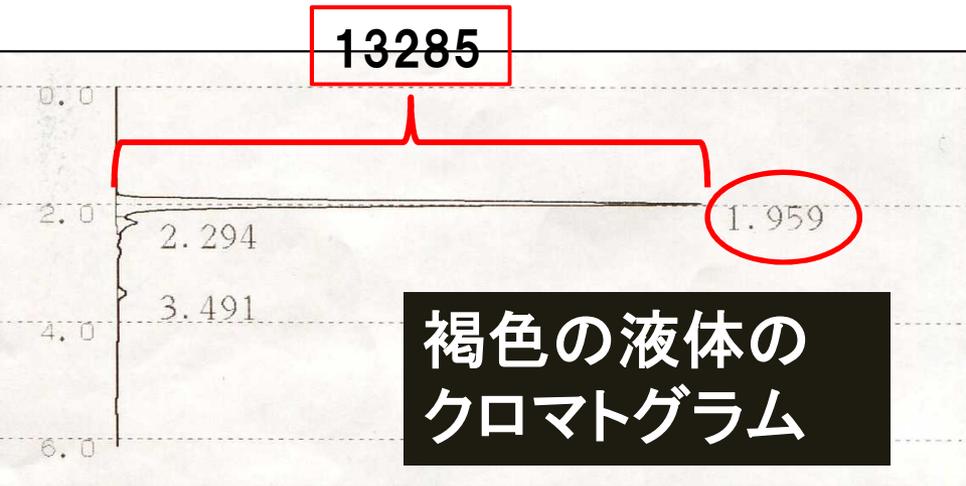
← 褐色の液体



↓ 褐色の沈殿物



検証③ 考察



| 試料 | 保持時間(分) | ピークの高さ |
|--------|---------|--------|
| 白色物質 | 1.949 | 3195 |
| フルクトース | 1.953 | 30* |
| マンノース | 1.960 | 13113 |
| ガラクトース | 1.967 | 6724 |
| グルコース | 1.969 | 13790 |
| プシコース | 2.026 | 100841 |

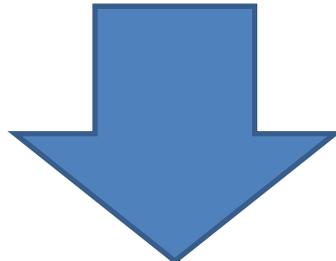
- 褐色の液体には単糖が含まれる可能性が高い
- フルクトース以外の単糖が多く含まれると考えられる

異性化はメタノール中でも起こる可能性が高い

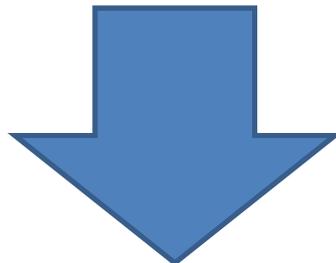
※沈殿物の組成を決定するためには分離条件の再検討が必要

まとめ

メタノール中で糖塩基反応を起こそうとした



白いゲル状orシャーベット状の物質が生成した



検証の結果フルクトースの可能性が高い

時間経過で希少糖が生成される可能性が高い

今後の展望

メタノール中で生成されたと考えられる
希少糖を特定する

白色物質が析出せず、
目的の希少糖だけが析出する条件を探す



謝辞

香川大学特任教授 何森 健先生

三田祥雲館教諭 長尾 浩平先生

神戸高校教諭 中澤 克行先生

ありがとうございました

メタノールは水より極性が小さい

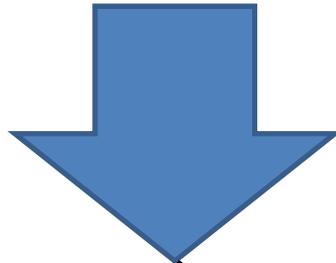
電荷をもっているナトリウムイオンとでは
メタノールの方が結合しづらい

水中では水が糖より先にナトリウムイオンと結
合するが

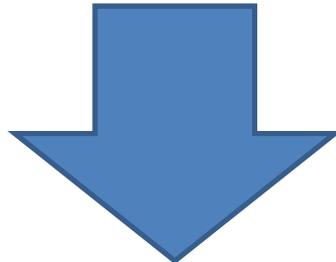
メタノール中では糖がメタノールより先にナトリ
ウムイオンと結合する

まとめ

メタノール中で糖塩基反応を起こそうとした



白いゲル状orシャーベット状の物質が生成した

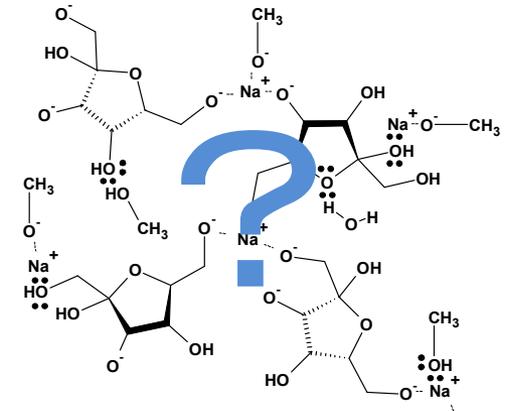


検証の結果フルクトースの可能性が高い

今後の展望

① 白色物質の立体的網目構造を解明する

② 白色物質が析出するのを防ぐ方法を模索する



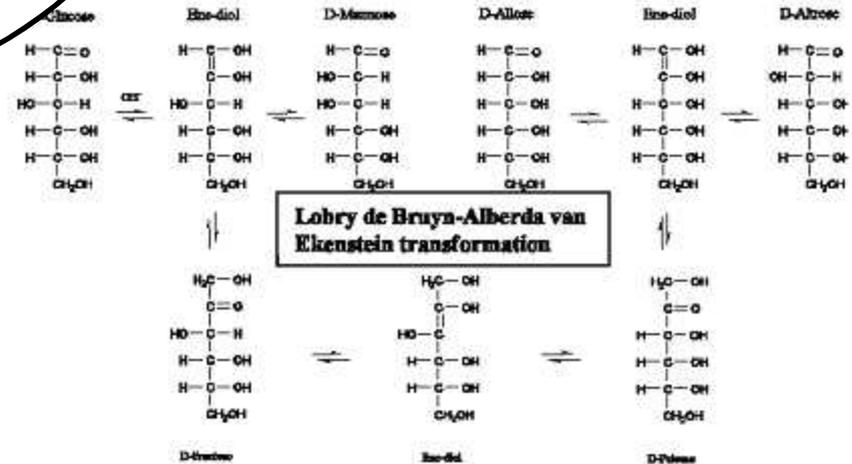
希少糖と「糖塩基反応」

糖塩基反応

分解
重合

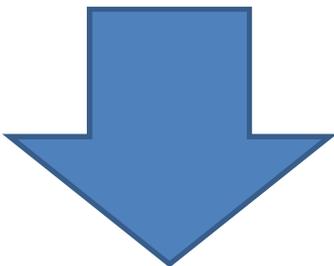
異性化

希少糖生成
に利用

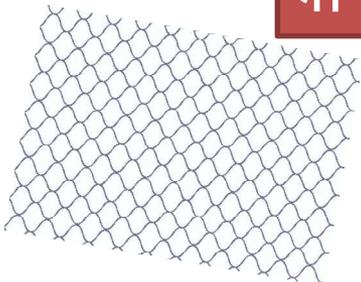


白色物質の考察

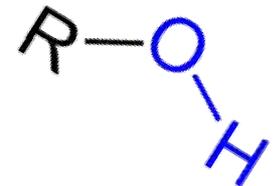
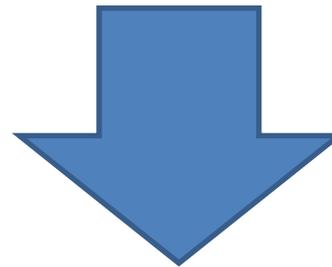
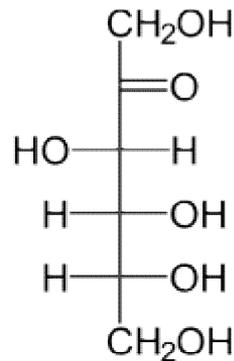
ゲル状



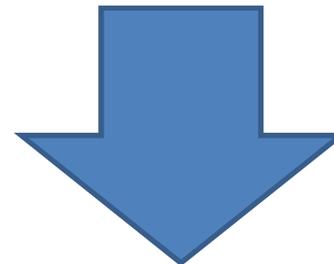
網目構造



糖類



ヒドロキシ基がたくさん



金属イオンと結合しやすい

白色物質の考察

