

## フコイダンの脱硫酸化反応の検討

(関西大化学生命工, 関西大 ORDIST) ○岩佐泰聖, 田村裕, 古池哲也

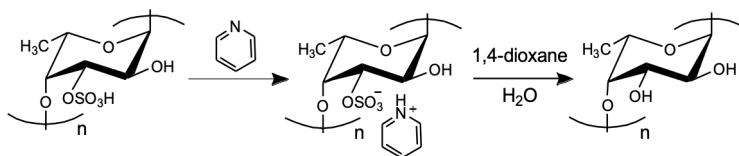
### 【緒言】

フコイダンはモズクをはじめとして、コンブやワカメなどの褐藻類に含まれる粘性多糖であり、その構造はL-フコースが $\alpha$ -1,3結合、あるいは $\alpha$ -1,3結合と $\alpha$ -1,4結合が交互に存在する主鎖に、部分的にグルクロン酸が側鎖として含まれている。また、フコイダンの最大の特徴は一部の水酸基が硫酸化された硫酸化多糖であることであり、現在までに抗炎症性、抗腫瘍、抗ウイルス性をはじめとした様々な薬理活性が確認されている。しかし、その薬理活性は褐藻類の種類、分子量や硫酸化度の違いなどにより著しく異なるが知られている。本研究では、各々の薬理活性に硫酸化度と分子量が寄与していると考え、硫酸化度の異なるフコイダン調製のため、オキナワモズク由来フコイダンの部分的脱硫酸化反応を試みた。先行研究では溶媒としてDMSOを用いて脱硫酸化反応を行ったが、溶媒の除去が難しいことから、ここでは溶媒として1,4-ジオキサンを用いて反応を行い、脱硫酸化反応における反応温度および反応時間、pHの影響に関して検討を行った。

### 【実験】

フコイダン Na 塩を陽イオン交換樹脂 (Dowex 50W-X8 (H<sup>+</sup>)) により、H<sup>+</sup>-form に変換後、ピリジン (Pyr) を添加し、フコイダン Pyr 塩を生成した。フコイダン Pyr 塩 0.5 g を 1,4-ジオキサン 30 mL と水 20 mL に溶解し、窒素雰囲気下、85°C, 24 h で脱硫酸化反応を行った (Scheme 1)。同様の操作で、75–105°C, 6–24 h で脱硫酸化反応を行った。

また、反応時における pH に関しても pH 3.1–6.1 に変化させ、同様に反応を行った。得られた生成物は、<sup>1</sup>H-NMR スペクトルを用いて硫酸化度を算出し、さらに GPC 測定により、脱硫酸化反応による分子量変化に関しても検討を行った。



Scheme 1. Desulfation of fucoidan.

### 【結果・考察】

1,4-ジオキサンを用いた脱硫酸化反応において、85°C, 24 h で反応させた時、収率は 61%であった。<sup>1</sup>H-NMR スペクトルの結果より、1.2–1.3 ppm 付近にフコースのメチル基由来のピーク、8.6 ppm 付近に Pyr の 4 位由来のピークが確認された。Pyr の 4 位の積分値の変化から脱硫酸化が 45%進行したことが確認され、反応前後でのフコースと硫酸基の割合は 2:1 から 3.6:1 に変化したことが示唆された (Fig. 1)。様々な反応条件で脱硫酸化反応を行った結果、反応温度が 85°C の時に最も脱硫酸化が進行した。一方、GPC 測定の結果から、全般的にフコイダンの分子量が低下する傾向が確認された。さらに、反応時の pH 調整を行うことにより、重量平均分子量 (Mw) を約 2,000–120,000 の間で制御可能であることが示された。

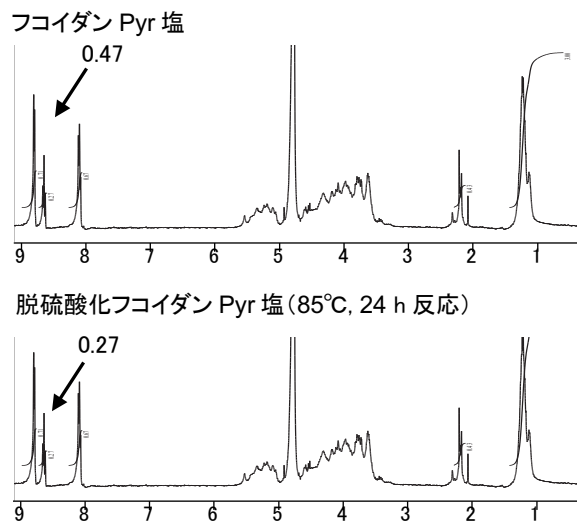


Fig. 1. <sup>1</sup>H-NMR spectra of fucoidan and desulfated fucoidan.