4. 総 括

まずアミロースのみを真空中で γ 線照射し、これにアクリルアミド溶液を加えて、この前照射によりすでに生じているラジカルによるグラフト重合を行なった。この方法は共存照射法に比べると副生するホモポリマーの量は少ないが、グラフト収率は低く、また前照射中にアミロースの γ 線による崩壊も著しかった。つぎにこの方法で溶質濃度を高くした実験においては架橋ポリマーが生成し、グラフト収率、グラフト効率をさらに低下させた。

また前照射後 330 時間常温に放置したアミロースを用いて、同様のグラフト重合を行なったところ、照射直後のアミロースを用いた場合の 50.4% のアクリルアミド全重合率を得た。しかし 330 時間後のアミロースラジカルの活性を電子スピン共鳴吸収によって求めると、照射直後のその 39.8% である。この差は照射直後にはグラフト重合に関与しないラジカルもかなり生成しており、これが時間とともに優先的に安定化するためであろうと推定した。

終りに終始懇切なる御指導をいただいた大阪大学産業科学研究所二国二郎教授、 γ 線照射の便宜を与えられた浅田常三郎教授、赤外線吸収スペクトルの測定に援助された工学部応用化学教室園田昇博士に深謝する。また研究費の一部は文部省科学試験研究費の援助によるものである。

(1) 三品岡良 : 本誌, 35, 40 (1961).	(1960).
(2) 三品岡良 : 本誌, 35, 915 (1961).	(5) 西村明美 : 本誌, 35, 510 (1961).
(3) 三品岡良 : 本誌, 36, 620 (1962).	(6) D. J. E. Ingram : "Free Radical as Studied by Electron Spin Resonance", 1958, p. 123.
(4) 大西俊一 : 最新の化学とその応用, 12, 60	

〔農化 第 36 卷, 第 7 号, p. 620~623, 1962〕

γ 線照射によりアミロースに生じたラジカルの 電子スピン共鳴吸収*

三 品 岡 良 (大阪大学産業科学研究所)

昭和 36 年 11 月 27 日 受 理

1 緒 言

照射糖類の電子スピン共鳴吸収 (以後 ESR と略称) についてはすでにいくつかの報告^(1~6)がある。しかしアミロースについてはいまだその例を見ない。著者⁽⁷⁾はアミロースと種々のビニルモノマー系のグラフト重合について研究を行ないつつあるが、これにはまず γ 線照射によってアミロースに生ずるラジカルについての知見をうることが大切であると考え、アミロースに γ 線を照射してその生成ラジカルを ESR で調べてみた。

2. 実 験

〔1〕 原料の調製

a. ラセン構造アミロース : 前報⁽⁷⁾のごとく市販のジャガイモデンプンより Schoch⁽⁸⁾の方法によって分別精製したもの。

b. 重水素化アミロース : ラセン構造アミロース 0.1 g に昭和電工株式会社製の重水 20 ml を加え、 10^{-2} mm 減圧下で封管し、これを 110° , 18~20 ポンドの圧力下で 2 時間オートクレーブして重水素化し、重水を減圧留去後、真空凍結乾燥したもので、重水素化の行なわれたことは赤外線吸収スペクトルで確認した。

c. 対照加熱アミロース : 重水素化アミロース調製と同じ操作を重水の代わりに水を用いて行なったもの。

〔2〕 γ 線照射 前報と同じく大阪大学放射線実験所のプールの中で ^{60}Co を線源として全線量 1.8×10^7 r, 線量率 1×10^5 r/hr, 常温で 10^{-2} mm 減圧下で照射した。

〔3〕 ESR の測定 桑田らの報告⁽⁹⁾に記載されたごとく、高周波磁場変調方式の装置 (大阪大学理学部広田研究室内) で ESR 分光器は波長 3 cm の矩形型空洞共振器をもつ反射型のもので、磁場の変調周波数 455 kc/sec で測定はすべて常温で行なった。

* Electron Spin Resonance of Free Radical formed in Amylose by γ -Irradiation.

By Akira MISHINA (Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University)

第 1 図 ラセン構造アミロース
(a) — 0 時間 (b) --- 2 時間
(c) 48 時間 (d) - - - 330 時間

第 1 表

照射した アミロース の種類	照射後の 放置時間 (hr)	Hmse ^{a)} (ガウス)	曲線の形	g 値 ^{a)}	備 考
ラセン構造 アミロース	0	32.8	非対称二重線	2.003	第 1 図 (a)
	2	51.2	"		" (b)
	48	51.2	"		" (c)
	330	27.6	"		" (d)
50°で30分		完 全 に 消 失			
重水素化 アミロース	0	22.6	非対称二重線	2.003	第 2 図 (a)
	48	21.9	"		" (b)
	120	21.4	"		" (c)
	330	17.4	"		" (d)
対照加熱 アミロース	0	23.3	"	2.003	第 3 図 (a)
	330	21.4	"		" (b)

a) 最大の微分値を与える磁場の間隔 b) 分光学的分割係数

に近接して対になって生成したラジカルで、近接しているため双極子-双極子相互作用を強くうけて幅がひろく
なったものと考えられる⁽¹⁰⁾。つぎに (c) から (d)
にかけて幅のひろい一重線の減少の割合が大きく、そ

第 2 図 重水素化アミロース
(a) — 0 時間 (b) 48 時間
(c) - - - 120 時間 (d) - - - 330 時間

[4] X線図 前報⁽⁷⁾と同じ装置、同じ条件で行
なった。

3. 結果および考察

ラセン構造アミロースを真空中で γ 線照射し、その
生成ラジカルの ESR の時間的変化を追跡したのが第
1 図 (a)~(d) である。これによるとアミロースの
 γ 線照射によって生じたラジカルは非対称な二重線の
スペクトルを示し、常温において非常に長い寿命を有
していることがわかる。このことは上田ら⁽⁹⁾の蔗糖そ
他の糖類について行なった実験とよく一致した結果
である。第 1 表に実験結果をまとめる。

これによると生成したラジカルは常温でかなり安定
であるが、高温では不安定で照射アミロースを 50° で
30 分放置すると完全に不活性化される。また Hmsl は
常温に放置すると一旦増加し、その後再び減少する傾
向を示す。また吸収曲線の形は一度幅がひろくなり、

その後再び鋭い形に変わって吸収は
小さくなっている。

これらのことは二重線のスペクトル

に幅のひろい一重線のスペクトル
が重なって全体として照射直後は第
1 図 (a) の吸収線としてあらわれる
とすれば説明がつく。そして初期に
は二重線が減少し、このため (b) で
はこれまで二重線にかくれていた幅
のひろい一重線の特徴があらわれて
いる。この幅のひろい一重線は非常

第 3 図 対照加熱アミロース
(a) — 0 時間 (b) - - - 330 時間

第 4 図 X 線 図
(a) ラセン構造アミロース (b) 対照加熱アミロース

のため吸収には二重線の比較的鋭い形の特徴が再び出ている。これらのことから二重線を示すものはかなり離れて生成したラジカルによるものであると考えられる。

つぎに第 2 図 (a)~(d) は重水素化アミロース, 第 3 図 (a), (b) は対照加熱アミロースをそれぞれ真空中で γ 線照射し, その生成ラジカルの ESR の時間的変化を追跡したものである。図に明らかなように重水素化アミロースの場合, 吸収線の中央部に肩 (第 2 図 (a) の矢印) が出ているのが他の場合にみられなかった特徴である。これはもし $R-O\cdot$ ラジカルによるものであるとすれば, 重水素化によっても ESR スペクトルは変化しないはずであるから, $R-O\cdot$ ラジカルによるものとは考えられない。また H_{msl} が 23 ガウスもあるから, $-\dot{C}-O:D$ のような重水素結合の重水素によるものとも考えられない。したがって $-\dot{C}-OH$ のような水酸基の H と不対電子の相互作用に関係した吸収が重水素化により $-\dot{C}-OD$ となったために生じた変化に基づくものと考えられる。

また重水素化アミロース, 対照加熱アミロースに生成したラジカルはラセン構造アミロースに生成したラジカルに比べると寿命が短く, 330 時間放置後のものは非常に弱い ESR の吸収しか示さない。これは第 4 図 (a) のラセン構造アミロースと同図 (b) の対照加熱アミロースの X 線回折図からわかるように, Schoch 法によってえられたアミロースのラセン結晶構造が重水素化処理の加熱操作によって結晶性がくずれ無定形となったために, 結晶構造を持つ試料よりもラジカルが捕捉 (trap) されにくくなったためであろう。しかし無定形であるにもかかわらず, 330 時間放置後においてもなお少量のラジカルが捕捉されるのは上田ら⁽³⁾がすでに報告しているような水素結合の網目構造がなお存在していて少量のラジカルがそのままの形で安定に存在し得るためであろうと考えられる。

一方桑田ら⁽³⁾は, 著者が用いた試料と同一のラセン構造をもったアミロースに過酸化水素を吸着させて, 液体窒素温度下に紫外線照射して, 等間隔のやや非対称の三本線の超微細構造を示すラジカルを得, これは約 -130° 程度の低温においてさえ直ちに消失すると報告している。したがって γ 線照射と紫外線照射とではアミロースに全く別種のラジカルが生成することがわかる。

4. 総 括

真空中, 常温でアミロースに放射線を照射し, 生じたラジカルの ESR を測定し, それらの経時的な変化をしらべた. その結果 Schoch⁽⁸⁾ の *n*-ブタノール沈殿法で調製したアミロースは非対称な二重線のスペクトルを示し, このラジカルは 330 時間常温に放置したのちにも相当量が残存することをみとめた. 重水素化アミロースの場合のスペクトルは, 中央部に対照試料と明らかな差があらわれる. このことから γ 線照射アミロースラジカルの構造を推論した.

重水素化アミロースおよび対照加熱アミロースの場合, 330 時間常温放置後に残存するラジカル量はきわめて少ない. 試料の X 線回折の結果からこれは重水素化の際, 加熱することによりアミロースのラセン構造がこわれて非晶質化されラジカルが捕捉されにくくなったためであろうと推定した.

終りに終始懇切なる御指導をいただいた大阪大学産業科学研究所二国二郎教授, 理学部広田鋼蔵教授, 桑田敬治助教授および γ 線照射の便宜をはかられた放射線実験所長浅田常三郎教授に深謝する. また研究費の一部は文部省科学試験研究費の援助によるものである.

(1) D. Williams, J. E. Geusic, M. L. Wolfram, L. J. McGabe : <i>Proc. Natl. Acad. Sci. U. S.</i> , 44 , 1128 (1958).	(1961).
(2) D. Williams, B. Schmidt, M. L. Wolfram, L. J. McGabe, A. Michaelakis : <i>ibid.</i> , 45 , 1744 (1959).	(6) A. J. Bailey, S. A. Barker, J. S. Brimacs, D. Pooley : <i>Nature</i> , 190 , 260 (1961).
(3) 上田 寿, 九里善一郎, 志田正二 : 日化, 82 , 8 (1961).	(7) 三品岡良 : 本誌, 35 , 40 (1961).
(4) S. Shida, Z. Kuri, Y. Fujiwara, H. Ueda : <i>J. Chem. phys.</i> , 32 , 371 (1960).	(8) E. J. Wilson, Jr. T. Schoch, C. S. Hudson : <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 65 , 1380 (1943).
(5) Z. Kuri, H. Ueda : <i>J. Poly. Sci.</i> , 50 , 349	(9) 桑田敬治, 市川隆久, 広田鋼蔵 : 日化投稿中.
	(10) D. J. E. Ingram : "Free Radicals as Studied by ESR", Butterworth Scientific Publication, London, 1958, p. 106.

[農化 第 36 巻, 第 7 号, p. 623~628, 1962]

酢酸菌によるフラクトースの酸化 (第 9 報)*

新 γ -パイロン化合物, 5-オキシマルトールの生成

寺田 治, 鈴木静子, 木下祝郎 (協和醸酵工業株式会社東京研究所)

昭和 36 年 11 月 29 日 受 理

緒 言

酢酸菌のあるものがフラクトースから麴酸を生成することは古く高橋, 朝井⁽¹⁾によって報告されたところである. その後池田⁽²⁾は *Gluconobacter roseus* について 3 種の γ -パイロンの生成を指摘し, その一つが麴酸であることを報告し, また相田⁽³⁾は未知のパイロンの一つをイソ麴酸として単離, 同定, 報告した.

著者等は *G. roseus* に近縁の *G. cerinus* について同様に 3 種の γ -パイロンの生成を認め (pyrone-I, II, III と仮称), pyrone-I をイソ麴酸, pyrone-II を麴酸と同定し⁽⁴⁾さらに未知の pyrone-III が 3-オキシ麴酸であることを決定, 報告した⁽⁵⁾. 以上のうち pyrone-I はその m. p., 元素分析値, IR および UV 吸収, およびそのアセチル誘導体の m. p., 元素分析値がイソ麴酸の文献記載⁽⁹⁾と一致することからイソ麴酸と同定したのであるが, さらに詳細に検討した結果, イソ麴酸の構造では説明しにくい現象が認められるに至った. よって種々の関連 γ -パイロン化合物を合成し, pyrone-I と比較検討した結果, pyrone-I が 3,5-dioxy-2-methyl-pyrone-1,4 (5-オキシマルトール) であることが推定されたので, 3-オキシ麴酸よりこれを合成し, これが pyrone-I と同一物であることを確認し得たのでここに報告する.

* Oxidation of Fructose by Members of *Acetobacter*. Part IX. Characterization of another New γ -Pyrone Derivative, 5-Oxymaltol.
By Osamu TERADA, Shizuko SUZUKI and Shukuo KINOSHITA (Tokyo Research Laboratory, Kyowa Hakko Kogyo Co., Ltd.)