

牛膝根中一活性寡糖(AbS)的分离和结构研究

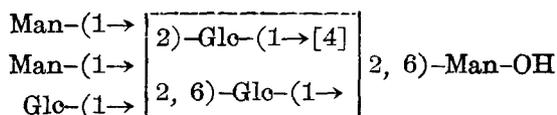
惠永正* 邹卫 田庚元

(中国科学院上海有机化学研究所, 上海)

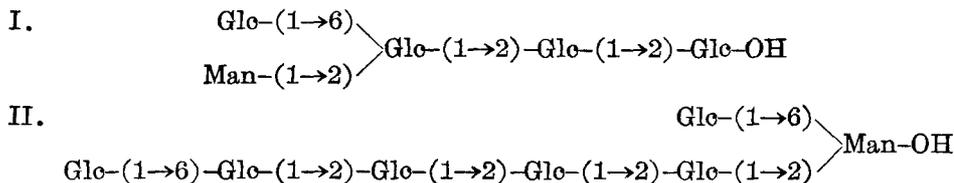
牛膝(*Achyranthes bidentata Blume*)具有补气强肾的功能, 我们从其根部提取分离得到一水溶性的寡糖(AbS), 它具有显著的增强免疫功能的活性^[1]. 本文报道 AbS 的结构研究.

用蒸馏水提取牛膝根块中的水溶性成份, 经分级沉淀和醇析得到粗制品, 将粗制品经葡聚糖凝胶 Sephadex G-50 和 G-25 柱层析得到均一的 AbS. 用蒽酮法测定其含糖量为 100%^[2]. 用电导法证明 AbS 为一中性糖^[3]. 使用蒸气压渗透法测定 AbS 的数均分子量为 1300-1400. 用还原乙酰化方法^[4]结合纸上层析表明 AbS 由葡萄糖和甘露糖组成, 摩尔比为 2:1, 即 AbS 由六个葡萄糖残基和三个甘露糖残基组成.

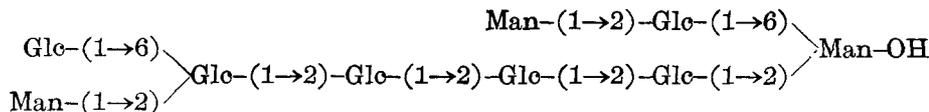
高碘酸氧化结果表明 AbS 中不存在 -3)-Glc-(1→ 和 -3)-Man-(1→ 类型的键联方式^[5]. 分别用直接甲基化和先用钠硼氢还原再全甲基化, 水解后还原乙酰化制成部分甲基化的糖醇乙酸酯, 并进行色谱-质谱联用分析, 通过标准谱查索(GC/MS/DS)表明具有如下残基[数目]: Man-(1→[2], Glc-(1→[1], 2)-Glc-(1→[4], 6, 2)-Glc-(1→[1], 6, 2)-Man-(1→[1]. 从而确定了 AbS 中还原端基和非还原末端的结构:



酸水解条件下, AbS 首先释放甘露糖而很少葡萄糖. 这说明甘露糖残基联接的键型要比葡萄糖残基对酸敏感得多. 因此末端的甘露糖应与配体的 2-OH 键联, 末端的葡萄糖与配体的 6-OH 键联. 用 Sephadex G-25 和 Bio-gel P-2 分离了部分酸水解的产物, 对其中的两个片段进行了甲基化分析并推测出以下可能的结构:

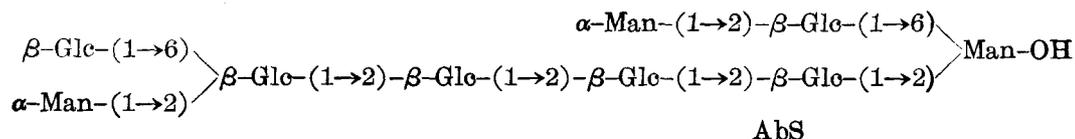


由此 AbS 具有如下可能顺序:



质子和 ¹³C 核磁共振谱测定结合 IR 数据可指认异头碳的构型. AbS 的异头碳上的质子化学位移集中在 δ 4.0-5.0 ppm. 说明在 AbS 中葡萄糖残基都以 β-构型存在^[6]. 碳谱在 δ 93.2, 95.3 ppm 有两个比较小的峰对应于还原端糖残基的 α-和 β-差向异头碳. 在 δ 103.7-104.5 ppm 之间主要显示三个信号, 而在 δ 97-102 ppm 之间没有 ¹³C 信号也说明 AbS 中不

存在 α -构型的葡萄糖残基。从文献 [7] 已知 α -Man-(1 \rightarrow 2), δ 103 ppm; α -Man-(1 \rightarrow 6), δ 100.3 ppm, 同时 AbS 的 IR 谱上也出现 α -D-甘露糖的特征吸收 (870, 814 cm^{-1})^[8, 9], 因此末端甘露糖应为 α -构型。综上所述, AbS 应具有如下可能结构:



参 考 文 献

- [1] 田庚元, 李晓玉, 李寿桐, 唐天宝, 孙孝先, 第三届全国天然有机化学学术会议论文汇编, 第 I 册, 烟台, 1987.
 [2] Whistler, R. L.; Wolfrom, M. L., "Methods in Carbohydrate Chemistry", Vol. I, Academia press, New York, 1962, p. 478.
 [3] Eyley, R. W.; Klug, E. D.; Diephuis, F., *Anal. Chem.*, 1967, 19, 24.
 [4] Albersheim, P.; Nevins, D. J.; English, P. D.; Karr, A., *Carbohydr. Res.*, 1967, 5, 340.
 [5] Whistler, R. L., "Methods in Carbohydrate Chemistry", Vol. V, Academia press, New York, 1965, p. 361.
 [6] Tipson, R. S.; Horton, D., *Adv. Carbohydr. Biochem.*, 1983, 41, 209.
 [7] Tipson, R. S.; Horton, D., *Adv. Carbohydr. Biochem.*, 1984, 43, 193.
 [8] 张惟杰主编, "复合多糖生化研究技术", 上海科学技术出版社, 上海, 1987, 第 126 页。
 [9] Wolfrom, M. L., *Adv. Carbohydr. Biochem.*, 1964, 19, 31.

Structural Study on a Bioactive Oligosaccharide (AbS) Isolated from the Root of *Achyranthes bidentata* Blume

Hui Yong-Zheng* Zou Wei Tian Geng-Yuan

(Shanghai Institute of Organic Chemistry, Academia Sinica, Shanghai)

Abstract

A water-soluble oligosaccharide (AbS) isolated from the root of *Achyranthes bidentata* Blume with pronounced activity of improving immunity system was studied. The oligosaccharide is composed of six glucose units and three mannose units and has the proposed structure as shown in the Chinese text.