



Title	アルドン酸およびウロン酸のモリブデン酸錯化合物の旋光性とその分析的応用
Author(s)	山本, 稔
Citation	大阪大学, 1969, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/29743
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed 大阪大学の博士論文について

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏名・(本籍)	山 本 稔
学位の種類	薬 学 博 士
学位記番号	第 1678 号
学位授与の日付	昭 和 44 年 3 月 28 日
学位授与の要件	薬学研究科薬品化学専攻 学位規則第 5 条第 1 項該当
学位論文題目	アルドン酸およびウロン酸のモリブデン酸錯化合物の旋光性とその分析的応用
論文審査委員	(主査) 教授 滝浦 潔 (副査) 教授 堀井 善一 教授 池原 森男 教授 枝井雅一郎

論 文 内 容 の 要 旨

D-Gluconic acid, sorbitol のごとき polyhydroxy 化合物はモリブデン酸と錯化合物を形成する。その結果 polyhydroxy 化合物の諸性質例えは旋光性, 電気的性質が大きく変化する。

Bennet-Clark は D-gluconic acid に酢酸酸性でモリブデン酸アノニウムが添加されると D 線における旋光度値が著しく増大されることを利用して D-gluconic acid の定量を行なっている。

Schmidt らは aldonic acid にモリブデン酸を加えたときの D 線における旋光度の変化におよぼす pH の影響について報告し, Weigel らは糖アルコールあるいはその誘導体についてモリブデン酸との間で形成される錯化合物の済紙電気泳動を行ない, 糖アルコールの構造と泳動値の間に密接な関係があることを見出だし, 糖誘導体あるいは series oligosaccharide の分析に新しい可能性を提供している。

Aldonic acid の旋光度がモリブデン酸の添加により大きく変化する現象は分析学的に興味深く, 著者は代表的な aldonic acid を用いてモリブデン酸を添加したときの D 線における旋光度を測定し, その結果条件を一定にすれば再現性のある値が得られ, モリブデン酸を加えない場合, すなわち aldonic acid 自身の旋光度と比較して精度の高い定数値が得られることを知った。

Aldonic acid とモリブデン酸との間の錯形成には pH が大きく影響する。炭素数 4 の aldonic acid について L-erythronolactone を用いて検討したところ pH 6 のときモリブデン酸との錯形成が最も早く進行し, 24 時間後に一定且つ最大の旋光度を与えた。pH の低い領域では旋光度は 24 時間後でも一定値とならず錯塩の形成が不完全であった。L-erythronolactone の lactone 環は酸性溶液中では非常に安定でモリブデン酸の共存するとき極めて徐々に開環し, L-erythronic acid の形となったものがモリブデン酸と錯化合物を形成するものと考えられる。

一方炭素数 6 の aldonic acid である D-gluconic acid はモリブデン酸を添加すると直ちに一定の

旋光度値を示し経時的变化は観測されず、その値は pH 3.5 のとき最大であった。

Aldonic acid がモリブデン酸と錯化合物を形成するときの結合比をモル比法および連続変化法により検討したところ、L-erythronic acid とモリブデン酸は 2 : 1, D-gluconic acid とモリブデン酸は 1 : 2 の割合で結合していることがわかった。

Aldonic acid の比旋光度はモリブデン酸の添加により表 1 のように増大する。

表 1. Increment of $[\alpha]_D$ Value by Addition of Molybdate

Aldonate	$[\alpha]_D$ of aldonate	$[\alpha]_D$ of molybdc-aldonic complex
K D-Arabinose	- 6.0°	- 349.5°
K D-Ribonate	+ 9.6°	- 104.4°
NH ₄ D-Xylyonate	- 5.0°	- 89.1°
K D-Lyxonate	+ 40.0°	+ 110.0°
Na D-Gluconate	+ 12.7°	+ 306.6°
Na D-Galactonate	+ 5.1°	+ 241.8°
Na L-Idonate	+ 8.2°	- 354.8°
L-Erythronolactone	+ 68.7°	- 129.8°
D-Threonolactone	- 28.1°	- 141.2°

旋光度の測定波長を D 線に限らず、紫外部に拡げ旋光分散を測定した。奥田らは aldopentono-lactone および aldohexonolactone の旋光分散を測定して Cotton curve の符号と α 位の水酸基の配位との間に関係を見出し経験則を提出している。著者は aldotetronolactone について同様の実験を行ない、奥田らの経験則が aldotetronolactone にも適応されることを知った。

Aldonic acid のモリブデン酸錯化合物の旋光分散を測定したところ aldohexonic acid および aldopentonic acid は 345m μ に、aldotetronic acid は 330m μ に極大旋光度値をもつ Cotton curve が得られた。この Cotton curve は aldonic acid それぞれに特徴あるものであり、極大旋光度値は再現性の良い値で分析的に応用できる。モリブデン酸添加後の各 aldonic acid の 345m μ における比旋光度は表 2 に示されるようになりその値は表 1 の場合とくらべてさらに著しく増大している。

表 2. Optical Rotation at 345m μ

Aldonate	$[\alpha]_{345}$ of Molybdc-aldonic complex
K D-Arabinose	- 4650°
K D-Ribonate	- 1175°
NH ₄ D-Xylyonate	+ 230°
K D-Lyxonate	+ 775°
Na D-Gluconate	+ 2140°
Na D-Galactonate	+ 2230°
Na L-Idonate	- 1060°

表1および表2に示したようにモリブデン酸錯化合物のD線あるいは345m μ における比旋光度値を用いれば旋光度測定によるaldonic acidの定量の微量化が可能である。たとえばNa D-gluconateの場合モリブデン酸を加えてD線で旋光度を測定すればモリブデン酸を加えない場合にくらべ24倍, 345m μ で測定すれば170倍も感度が増大する。

この現象はaldonic acidの微量定量ばかりでなくaldonic acidの異性体の二成分混合物の差別定量にも応用できる。たとえば、ビタミンCの合成中間体であるNa D-gluconateとNa L-idonateの混合物の組成を決定するのに従来はbenzal誘導体としてL-idonic acidを沈殿させ重量分析していたが、モリブデン酸添加後のD線あるいは345m μ における旋光度を測定することにより迅速且つ精度よく差別定量を行なうことができた。

Aldonic acidのモリブデン酸錯化合物がCotton curveを与えることは前に述べたが、対応するaldoseおよびalditolはplain curveを示すに過ぎない。また2-deoxy-aldonic acidもplain curveを与える。従ってaldonic acidがモリブデン酸と錯化合物を形成してCotton curveを与えるためにカルボキシル基および α 位の水酸基が重要な役割を果たしていることは明らかである。

Uronic acidのモリブデン酸との錯形成についても検討した。D-glucuronic acid, D-mannuronic acidおよびD-galacturonic acidはいずれもモリブデン酸と錯化合物を形成し、345m μ に極大値をもつ旋光分散曲線を与えるが錯形成に時間を要する点が対応するaldonic acidの場合と異っていた。

論文の審査結果の要旨

$C_4 \sim C_6$ のアルドン酸についてその旋光度がモリブデン酸に添加により特異的に増大する現象に着目し、可視および紫外部の波長範囲における旋光分散を詳細に研究した結果、 C_4 のアルドン酸錯体においては330m μ 、 C_5 および C_6 の場合には345m μ に極大旋光度値が出現することを明かにし、この事実をアルドン酸およびウロン酸の微量定量に応用して成功を収め且つ錯体の構造の解明に努めて成果を挙げており、薬学博士の学位を授与するに値する論文であることを認める。