

Title	D-グルコサミンの解離恒数及び解離熱
Sub Title	The dissociation constant and heat of ionization of D-glucosamine
Author	宮本, 貞一(Miyamoto, Sadaichi) 三島, 和子(Mishima, Kazuko)
Publisher	共立薬科大学
Publication year	1958
Jtitle	共立薬科大学研究年報 (The annual report of the Kyoritsu College of Pharmacy). No.4 (1958. ) ,p.12- 16
JaLC DOI	
Abstract	
Notes	
Genre	Technical Report
URL	<a href="https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=AN00062898-00000004-0012">https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=AN00062898-00000004-0012</a>

慶應義塾大学学術情報リポジトリ(KOARA)に掲載されているコンテンツの著作権は、それぞれの著作者、学会または出版社/発行者に帰属し、その権利は著作権法によって保護されています。引用にあたっては、著作権法を遵守してご利用ください。

The copyrights of content available on the Keio Associated Repository of Academic resources (KOARA) belong to the respective authors, academic societies, or publishers/issuers, and these rights are protected by the Japanese Copyright Act. When quoting the content, please follow the Japanese copyright act.

## D-グルコサミンの解離恒数及び解離熱

宮本貞一, 三島和子

Sadaichi MIYAMOTO, Kazuko MISHIMA : The dissociation constant  
and heat of ionization of D-glucosamine

D-グルコサミンは代表的な天然産のアミノ糖で甲殻類の甲殻, カビの細胞膜のキチンの主成分であり, 更に粘質多糖類の構成成分として動物体の結合及び支持組織の細胞間物質に広く存在することはよく知られている. 粘質多糖類は 1934 年 Karl Meyer らが眼球ガラス体よりとり出しヒアルロン酸と命名<sup>1)</sup>, 1936 年に臍帯から同じものを抽出しこれがグルコサミンとグルクロン酸 (1:1) よりなることを推定<sup>2)</sup> して以来, グルコサミンは多くの研究者により人その他の動物のガラス体<sup>3)</sup>, 眼房水<sup>4)</sup>, 臍帯<sup>5-7)</sup>, 関節液<sup>7)</sup>, 皮膚<sup>8)</sup>, ある種の肉腫<sup>9)</sup>, ニワトリのトサカ<sup>10)</sup>, サメの内淋巴<sup>11)</sup>, 胃粘液<sup>12)</sup>, 大脳皮質<sup>13)</sup>, 肺<sup>14)</sup>, 血清<sup>15)</sup>, 血小板<sup>16)</sup> 等から抽出あるいは精製されている. その他ヘパリン<sup>17)</sup>, カゼイン<sup>18)</sup>, 人乳<sup>19)</sup> 等や FSH, ICSH<sup>20)</sup>, ACTH<sup>21)</sup> 等のホルモンにもその存在が認められている.

このような分布状態から見てグルコサミンが生体内において重要な役割を演じていることが推測されるがこれについては未だ殆んどが解明されていない. 川辺<sup>22)</sup> はグルコサミンが家兎においてグリコーゲン生成源となり得るとし, Fournier<sup>23)</sup> はラットの基礎食にグルコサミンを添加することによつて Ca の利用率が増加するとしている. またインシュリンの作用においてブドウ糖と拮抗する<sup>24)</sup> こと等が報告されているが詳細は不明である. グルコサミンの生化学的解明の手がかりともなるべき物理化学的恒数等についてもその報告は見当らない. われわれは D-グル

- 1) K. Meyer & J.W. Palmer : J. Biol. Chem. **107**, 629(1934).
- 2) K. Meyer & J.W. Palmer : J. Biol. Chem. **114**, 689(1936).
- 3) 石川忠一 : Tohoku J. Exp. med. **54**, 81(1951).
- 4) K. Meyer & J.W. Palmer : Am. J. Ophthalm. **9**, 859(1936).
- 5) M. A. G. Haye : Nature **166**, 478(1950).
- 6) 石川忠一 : Tohoku J. Exp. med. **53**, 217(1951).
- 7) C. E. Jensen : Acta Chem. Scand. **7**, 603(1953).
- 8) R. H. Pearce & E. M. Watson : Can. J. Research **74E**, 43(1949).
- 9) G. H. Warren, E. Horenstein & J. Gray : Arch. Biochem. Biophys. **44**, 107(1953).
- 10) N. F. Boas : J. Biol. Chem. **181**, 573(1949).
- 11) C. E. Jensen : Acta Chem. Scand. **8**, 292(1954).
- 12) 正宗 一, 三木敏行, 吉沢善作 : Tohoku J. Exp. Med. **60**, 147(1954).
- 13) 江島達憲 : Tohoku J. Exp. Med. **61**, 163(1955).
- 14) 正宗 一, 鶴田克彦, 吉沢善作 : Tohoku J. Exp. med. **66**, 51(1957).
- 15) T. Yamakawa & S. Suzuki : J. Biochem. (Japan) **42**, 727(1955).
- 16) A. Bestetti & P. F. Crosti : Atti soc. lombarda sci. med. biol. **10**, 278(1955).
- 17) 正宗 一, 石川忠一, 帷子康雄 : Tohoku J. Exp. med. **55**, 29(1951).
- 18) 正宗 一, 真木正博 : Tohoku J. Exp. med. **56**, 245(1952).
- 19) Jean Montreuil : Bull. soc. pharm. Lille No. 1, 37(1955).
- 20) M. Evans, H. Fraenkel-Canrat, M. E. Simpson & C. H. Li : Science **89**, 249(1939).
- 21) A. De Barbieri & A. Zamboni Boll. soc. ital. biol. sper. **31**, 876(1955).
- 22) 川辺欽次 : Biochim. **20**, 293(1934).
- 23) P. Fournier : Compt. rend. **242**, 674(1956).
- 24) H. J. Nakada, T. N. Morita & A. N. Wick : J. Biol. Chem. **215**, 803(1955).

コサミンの薬剤吸収に及ぼす影響を研究中、物理恒数としての解離恒数  $K$  及び解離熱  $\Delta H$  を求めるため D-グルコサミンの酸及びアルカリによる滴定曲線を作製しほぼ一定の値を得ることが出来たのでそれらをここに報告する。

### 実験及び考察

D-グルコサミン塩酸塩は、小宗化学薬品株式会社製試薬をアルコール水から再結晶したものをを用いた。20 cc のメスフラスコに 0.02  $N$ -D-グルコサミン塩酸塩溶液 10 cc 宛をとり、これに 0.02  $N$  HCl または 0.04  $N$  NaOH を加え蒸留水をもつて全量を 20 cc とし直ちに pH を測定した。これら各溶液の pH は 0°C 及び 20°C において東亜電波工業株式会社製の硝子電極 pH メーター HM-5 型を用いて測定し Table I 及び Fig. 1 に示す如き結果を得た。

Table I D-グルコサミン塩酸塩溶液に HCl 及び NaOH を加えた時の pH 値

No.	0.02 $N$ HCl (cc)	pH		No.	0.04 $N$ NaOH (cc)	pH	
		0°C	20°C			0°C	20°C
1	10.00	2.12	2.04	14	0.25	6.72	6.28
2	9.00	2.16	2.09	15	0.50	7.12	6.67
3	8.00	2.20	2.13	16	1.00	7.50	7.04
4	7.00	2.27	2.20	17	1.50	7.78	7.29
5	6.00	2.32	2.26	18	2.00	7.98	7.48
6	5.00	2.40	2.33	19	2.50	8.14	7.68
7	4.00	2.50	2.43	20	3.00	8.35	7.85
8	3.00	2.62	2.55	21	3.50	8.51	8.02
9	2.00	2.78	2.72	22	4.00	8.71	8.23
10	1.00	3.08	3.01	23	4.50	8.94	8.50
11	0.50	3.32	3.27	24	4.75	9.20	8.73
12	0.25	3.59	3.52	25	5.00	9.49	9.08
13	0	4.29	4.21	26	5.25	10.01	9.81
				27	5.50	10.75	10.48
				28	6.00	11.38	10.98
				29	6.50	11.62	11.21
				30	7.00	11.79	11.40
				31	7.50	11.90	11.48
				32	8.00	12.03	11.57
				33	8.50	12.10	11.63
				34	9.00	12.20	11.70
				35	9.50	12.26	11.79
				36	10.00	12.33	11.82

0°C における pH 測定の場合は硝子電極の膜抵抗が激増するために普通の硝子電極では指針のふれが著しく不安定で一定の値を得ることが困難であるが、これは東亜電波工業株式会社において試作中の低温用硝子電極 (HG-2005 A) を使用することにより満足すべき結果が得られた。この電極は低温のみならず常温における測定にも極めて効果的であつた。

アリカリを加えて遊離グルコサミンを生ずる当量点前後においては、中和後の時間的経過と共

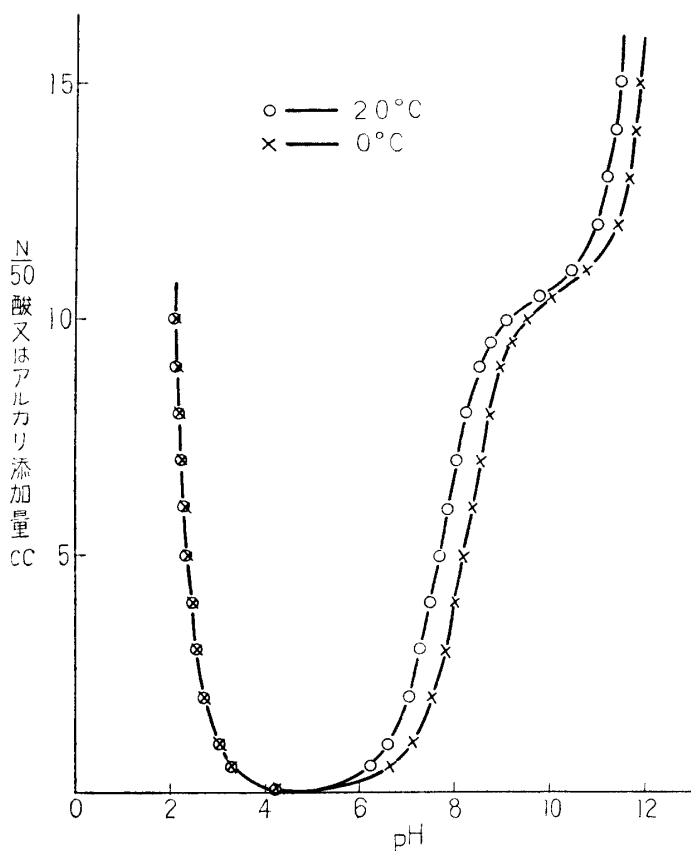
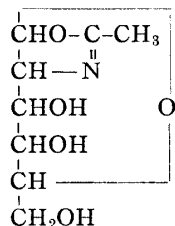


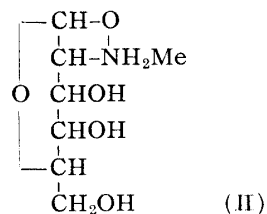
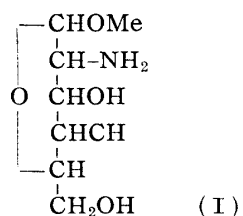
Fig. 1

D-グルコサミンの滴定曲線

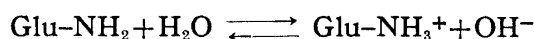
に pH は酸性側に傾き且つその変動が甚だしい。これは遊離のグルコサミンが不安定な化合物であるためにアルカリによつて分子内の構造特にアミノ基の解離に様々な変化を生ずるためであると思われる。White<sup>25)</sup> 及び Bromund<sup>26)</sup> 等はアルカリで前処理した N-アセチルグルコサミンは Ehrlich 試薬で赤色を呈することからアルカリの作用によつて glucosazoline 誘導体が



生成するためと考え、Moggridge<sup>27)</sup> らは methylglucosamine-HCl の構造について普通の glycoside 型 (I) でなく betaine 環 (II) の形をとるとしたと一致するものである。

25) T. White: J. Chem. Soc. **1940**, 428.26) W. H. Bromund, R. M. Herbert: J. Org. Chem. **10**, 267 (1945).27) R. C. G. Moggridge & A. Neuberger: J. Chem. Soc. **1938**, 745.

グルコサミンの解離は



で示され、その解離恒数  $K$  は

$$K = \frac{(\text{Glu-NH}_3^+)(\text{OH}^-)}{(\text{Glu-NH}_2)}$$

である。故に

$$\text{pK} = \text{pKw} - \text{pH} + \log \frac{(\text{Glu-NH}_2)}{(\text{Glu-NH}_3^+)}$$

滴定曲線から  $K$  を求めると Table II のようになる。よつて No. 17~21 即ち半中和附近の値を平均して  $K$  の値とし Table III に示した。なお  $\text{pKw}$  は  $0^\circ\text{C}$  においては  $14.92^{28)}$ ,  $20^\circ\text{C}$  においては  $14.14^{29)}$  とした。

Table II D-グルコサミンの解離恒数

No.	0.02 N NaOH として (cc)	0°C			20°C		
		pH	pK	K	pH	pK	K
14	0.50	6.72	6.9213	$1.198 \times 10^{-7}$	6.28	6.5831	$2.622 \times 10^{-7}$
15	1.00	7.12	6.7458	1.795	6.67	6.5158	3.049
16	2.00	7.50	6.8179	1.556	7.04	6.4979	3.177
17	3.00	7.78	6.7720	1.690	7.29	6.4820	3.296
18	4.00	7.98	6.7639	1.722	7.48	6.4839	3.281
19	5.00	8.14	6.7800	1.669	7.68	6.4600	3.467
20	6.00	8.35	6.7461	1.794	7.85	6.4661	3.419
21	7.00	8.51	6.7780	1.667	8.02	6.4880	3.251
22	8.00	8.71	6.8121	1.541	8.23	6.5121	3.075
23	9.00	8.94	6.9342	1.163	8.50	6.5942	2.546
24	9.50	9.20	6.9987	1.003	8.73	6.6887	2.048

D-グルコサミンの解離熱  $\Delta H$  は Van't Hoff の式  $\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_p = \frac{-\Delta H}{RT^2}$  を積分して得られる

$$\log K_1 - \log K_2 = \frac{\Delta H}{1.99 \times 2.303} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

を用いて算出し Table III に示す値を得た。

Table III D-グルコサミンの解離恒数及び解離熱

K (0°C)	K (20°C)	$\Delta H$
$1.71 \times 10^{-7}$	$3.35 \times 10^{-7}$	-5325 cal

D-グルコサミンの解離恒数  $K_b$  は lysine ( $1.10 \times 10^{-7}$ ), glycylglycine ( $7.59 \times 10^{-7}$ ), glycyl-alanine ( $6.92 \times 10^{-7}$ ) 等に匹敵する値であるが、 $\Delta H$  は glycylglycine (-14,800 cal), glycyl-alanine (-14,800 cal)<sup>30)</sup> 等よりもはるかに低い値である。これがグルコサミンのペプチド結合形成

28) Kohlrausch & Heydereiller: Ann. Phys. [4], **28**, 512(1909).

29) Bjerrum & Unmack: Kong Danske Vidensk. Selsk. mat. fysik. Medd. **9**, 1(1929).

30) G. E. K. Branch & S. Miyamoto: J. Am. Chem. Soc. **52**, 863(1930).

になんらかの意義を有するものではないかと思われる。

本研究に当り実験に協力された日下敏子，窪田正子及び小林素子嬢，並びに低温用硝子電極を貸与された東亜電波工業株式会社に感謝申し上げる。

### Summary

1. The dissociation constant of D-glucosamine ( $K_b$ ) was obtained from its titration curve at 0°C and 20°C and the values were found to be  $1.71 \times 10^{-7}$  (0°C) and  $3.35 \times 10^{-7}$  (20°C).
2. The heat of ionization of D-glucosamine ( $\Delta H$ ) was calculated from its  $K_b$  at 0°C and 20°C and a value of -5325 cal. was obtained.
3. Instability of free-glucosamine and alkaline-added glucosamine was observed in the result of pH determination.

---

## 食品中の痕跡元素に関する研究 (第4報)

緑茶葉中におけるマンガンについて その2

中村勇蔵，長田 正

Yuzo NAKAMURA, and Masashi OSADA: Studies on Trace Elements in Food and Beverages. IV. Manganese content in Green Tea. (2).

著者等は海草，米穀，緑茶に含まれている微量のマンガンについて測定し，供給源として追跡して来たものである。特に前報<sup>1)</sup>においては，われわれ日本人が日常愛飲する緑茶葉全体のマンガ含有量を吸光光度法によつて実験値を得，検討したが，本報においては実際に行われている状態に近似した方法で，浸出温度，時間を考慮して緑茶浸出液に含まれるマンガ量を測定し，多少の知見を得たので報告する。

従来においても緑茶浸出液のマンガ量についての報告は少く，最近の久保等<sup>2)</sup>による報告では浸出液の含量が少いため，省略している。著者等の実験の結果では浸出時間，温度との関係を究明することは出来なかつたが，これは今後の研究にまわし，結果の報告だけにとどめることとした。

実験にあつては，飲料とされる浸出液，即ち“お茶”の温度として，30°，70°，90°Cの3種をとり上げた。30°はぬるいお茶，70°は一般に賞用される適温のお茶，90°はかなり高い温度の熱いお茶として選んだものである。また時間については，茶器に茶葉を入れ，湯をそそぎ直ちに茶碗に入れる場合，5分後，10分後，更に30分後の4つの場合を想定している。

実験の結果は Table I に示す通りである。

以上の実験の結果によると，大体茶碗1杯に5γ前後のマンガが含まれると考えられ，仮に1日10杯飲用するとしても，米穀などから得られるマンガ量よりもはるかに少なく，供給源としては少いと考えられる。しかも，マンガが体内で吸収されるのは，どの様な食品の多いも