慶應義塾大学学術情報リポジトリ
Keio Associated Repository of Academic resouces

Title	ホウ酸とポリオールとの錯体の電位差滴定
Sub Title	Potentiometric titration of complexes of boric acid and some polyols
Author	鹿島, 哲(Kashima, Tetsu) 谷原, 範子(Tanihara, Noriko) 和田, 典子(Wada, Noriko)
Publisher	共立薬科大学
Publication year	1982
Jtitle	共立薬科大学研究年報 (The annual report of the Kyoritsu College of Pharmacy). No.27 (1982.) ,p.1- 6
JaLC DOI	
Abstract	
Notes	原報
Genre	Technical Report
URL	https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=AN00062898-00000027-0001

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.

共立薬科大学
Annu, Rep. Kyoritsu
Coll. Pharm.

ホウ酸とポリオールとの錯体の電位差滴定*

鹿島　哲，谷原範子，和田典子

Potentiometric titration of complexes of boric acid and some polyols

Tetsu KASHIMA, Noriko TANIHARA and Noriko WADA

Complexes of boric acid and some polyols are titrated with 1*M* sodium hydroxide using Metrohm titroprocessor. (Table I) The complexes of boric acid and some alditols are most successfully titrated and the next, complexes of aldopentose and also those of aldohexose are determined. As the acidity of the alditols is weaker than that of the suger, the change of emf of the titration is higher than the latter, and that of D-gulucitol complex is the highest. (Fig. 1, 2, 3 & 4)

Bonding ratio of D-glucose, D-mannose, D-glucitol or D-mannitol and boric acid is tested with mole ratio method using the pH of the half neutrarization points of the complexes, and the ratio is ascertained two/one. (Fig. 5) Since the equilibrium constants of the complexes are relatively low, the polyols must be added five to ten mole times that of boric acid.

1. まえがき

ホウ酸はpK_1が9.00[1]の弱酸なので，そのままでは滴定しにくいので，糖を加えて生じる錯体を滴定する方法がかなり前から行なわれている。[2] そこでポリオールの違いによって生じる錯体の酸性および滴定に及ぼす影響について電位差滴定で検討することにした。今回使用した糖アルコールはD-グルシトール（D-ソルビトール），D-マニトールおよびD-キシリトール，糖としてD-グルコース，D-マンノースおよびD-ガラクトースの六炭糖とD-アラビノース，D-リボースおよびD-キシロースの五炭糖である。参考にグリセロールおよびエチレングリコール並びにα-ラクトースおよびシュクロースをホウ酸に加えて電位差滴定してみた。

2. 実　　験

2.1 試　　薬

Boric acid, メルク社製，GR。
D-Glucitol (D-Sorbitol), メルク社製，生化学用。
D-Mannitol, メルク社製，ホウ酸定量用。
D-Xylitol, メルク社製，生化学用。
D-Glucose, メルク社製，無水，生化学用。
D-Mannose, メルク社製，生化学微生物学用。
D-Galactose, メルク社製，微生物学用。

* 日本薬学会第102年会（1982年4月）で一部発表

D-Arabinose, メルク社製, 生化学用。
D-Ribose, メルク社製, 生化学用。
D-Xylose, メルク社製, 生化学用。
Glycerol, メルク社製, GR。
Ethyleneglycol, メルク社製, GR。
α-Lactose, メルク社製, 微生物学用。
Sucrose, 食用。
純水, イオン交換法で精製した水を約1時間煮沸し, すぐソーダ石灰管をつけて冷したもの。
水酸化ナトリウム標準液, メルク社製, 分析用 NaOH の 50% 溶液を 80℃ で数時間加温し, 上澄液を希釈し 1 *M* 溶液とし, フタル酸水素カリウムで標定し, ソーダ石灰管をつけて使用した。

2.2 装 置

滴定記録装置：Metrohm 社製 Titroprocessor E 636 に Dosimat E 635 および Stirrer E 649 を接続, ピストンビュレットは 5 m*l* を使用し, ウォータージャケットをつけた。最小単位は μ*l*。
指示電極：Metrohm 社製 ガラス電極 EA 109。
比較電極：Metrohm 社製 銀・塩化銀電極 EA 441/5 に 3 *M* 塩化リチウム 50% エタノール溶液を入れて使用。
滴定容器：Metrohm 社製 ウォータージャケット付滴定容器 EA 1044-50, 50 m*l* 用。
電子定温槽：池田科学株式会社製, 25.0℃。
定電圧装置：山菱電機株式会社製, 100 V。

2.3 実験方法

0.5 *m*(molal concentration)ホウ酸溶液 約 2 g を重量ビュレットで滴定容器に秤取し, それに 0.5～1 *m* ポリオール溶液 1 g～20 g, つまりホウ酸に対して 0.5～20 モル量を加え, 水を加えて試料溶液を 約20 g とした。試料溶液は 25℃ に保ち窒素ガスを通じ, ゆっくりかき混ぜながら 1 *M* 水酸化ナトリウムで滴定した。そして Titroprocessor で電位差滴定曲線, 1次微分曲線, 標準溶液の m*l* 数とそのときの pH 値を記録した。 ガラス電極の特性の変化はホウ酸を滴定したときの2分の1当量点の pH を 9.02 として補正した。

2.3 実験結果

各錯体の定量値, 2分の1当量点の pH (pH 1/2) および 2分の3当量点と 2分の1当量点の pH 差 (⊿pH), つまり滴定による pH 変化を Table I にまとめた。

D-グルシトール (D-ソルビトール), D-マニトールおよび D-キシリトールの3種の糖アルコールとホウ酸の錯体の滴定曲線を Fig. 1 に, D-グルコース, D-マンノースおよび D-ガラクトースの3種の六炭糖とホウ酸の錯体の滴定曲線を Fig. 2 に, D-アラビノース, D-リボースおよび D-キシロースの3種の五炭糖錯体の滴定曲線を Fig. 3 で示した。

また, 各錯体の2分の1当量点の pH, つまり pK_a に相当するものを, ホウ酸に対しポリオールが2モルおよび10モル加えたときの値を比較したものを Fig. 4 で示し, D-グルコース, D-マンノース, D-グルシトールおよび D-マニトールとホウ酸の結合をモル比法で求めるグラフを Fig. 5 で示した。

Table I. Potentiometric titration of one mole of boric acid and n mole of some polyol complexes

Polyol	$\frac{\text{Polyol}}{H_3BO_3}=n$	0	1	2	5	10	20
D-Glucitol	Found	99.0	99.3	99.7	99.7	99.4	99.4
	pH 1/2	9.03	7.25	6.16	5.12	4.52	3.98
	⊿pH	2.92	4.58	5.71	6.61	7.09	7.38
D-Glucose	Found		98.4	98.8	99.7	99.6	99.5
	pH 1/2	——	8.44	8.23	7.80	7.27	6.53
	⊿pH		3.35	3.36	3.37	3.45	3.75
D-Mannitol	Found		99.7	99.9	99.8	99.3	
	pH 1/2	——	7.49	6.47	5.39	4.72	——
	⊿pH		4.30	5.31	6.29	6.79	
D-Mannose	Found		99.2	98.9	99.1	98.7	98.7
	pH 1/2	——	8.4	68.09	7.51	6.95	6.38
	⊿pH		3.20	3.30	3.44	3.58	3.78
D-Galactose	Found		99.3	99.3	98.7	98.8	
	pH 1/2	——	8.4	17.98	7.58	7.07	——
	⊿pH		3.37	3.57	3.64	3.86	
D-Arabinose	Found	99.6	99.3	99.8	99.7	99.7	
	pH 1/2	9.02	8.38	7.88	6.62	6.68	
	⊿pH	2.84	3.38	3.46	4.14	4.12	
D-Ribose	Found	99.2	99.0	99.4	99.2	99.5	
	pH 1/2	9.03	7.78	6.77	5.64	5.03	——
	⊿pH	2.87	3.99	4.78	5.36	5.55	
D-Xylitol	Found	99.5	99.5	99.7	99.8	99.9	
	pH 1/2	9.02	7.89	6.55	5.53	4.95	——
	⊿pH	2.90	4.00	5.29	6.28	6.76	
D-Xylose	Found	99.4	99.8	99.8	99.7	100.0	
	pH 1/2	9.03	8.14	7.22	6.22	5.58	——
	⊿pH	2.90	3.43	3.97	4.50	4.77	
Glycerol	Found	99.7	100.0	99.9	99.8	99.9	99.9
	pH 1/2	9.0	38.78	8.56	8.11	7.71	7.15
	⊿pH	2.92	3.18	3.38	3.78	4.11	4.56
Ethyleneglycol	Found		99.6	99.5	99.6	99.2	99.2
	pH 1/2	——	9.23	9.20	9.10	9.02	8.82
	⊿pH		2.96	2.98	3.01	3.03	3.20
α-Lactose	Found		99.5	99.6	99.6	99.5	
	pH 1/2	——	8.98	8.73	8.23	7.73	——
	⊿pH		2.83	2.85	2.93	3.01	
Sucrose	Found		99.4	99.4	99.4	99.6	
	pH 1/2	——	9.19	9.10	8.84	8.52	——
	⊿pH		2.82	2.79	2.80	2.80	

参考として，グリセロールおよびエチレングリコール，二糖類として α-ラクトースおよびシュクロースを同じような方法で滴定した成績を Table I に併記した。なお，ホウ酸をエチレングリコールに溶解し D-グルシトールまたは D-マニトールをホウ酸の 10 倍モル量加えて滴定したところエチレングルコールの影響は見られなかった。

3. 考　　察

ホウ酸と糖アルコール（alditol）との錯体が最も強い酸性（pH 1/2）を示したのは，そのアルコール基の OH が加わったことにより錯体を形成し易くなったことと，糖アルコール自体の酸性

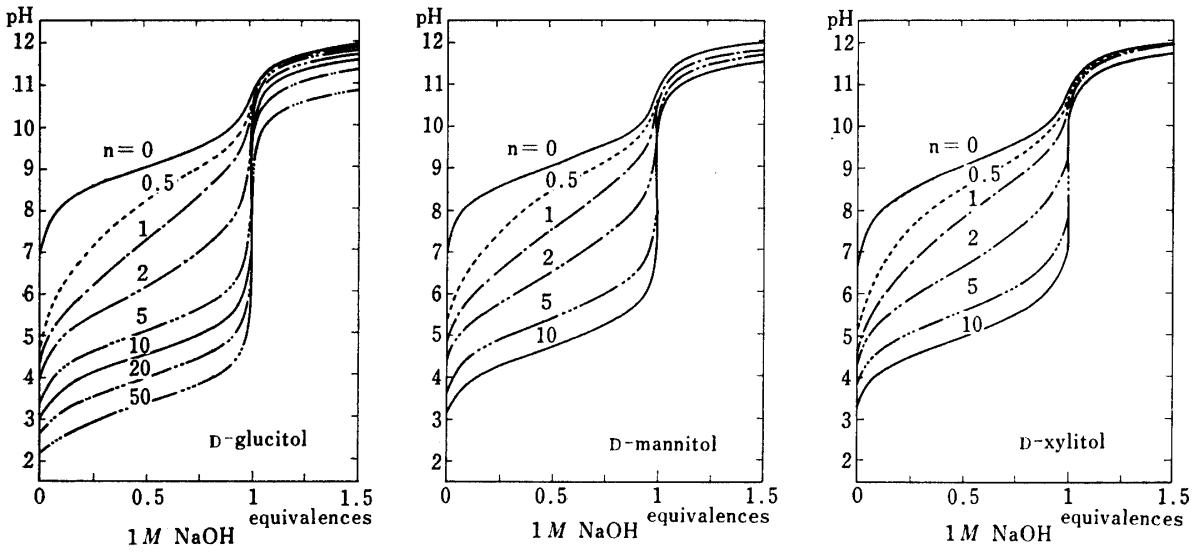


Fig. 1. Potentiometri titration curves of boric acid and D-glucitol, D-mannitol or D-xylitol n=mole ratio of polyol/boric acid

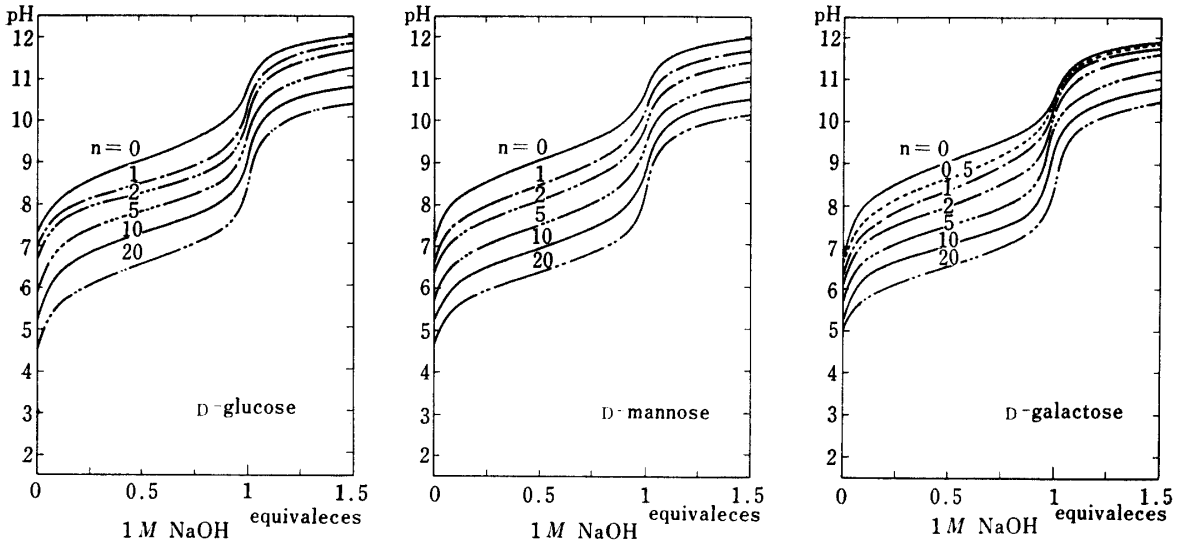
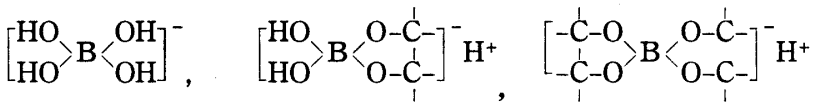


Fig. 2. Potentiometric titration curves of complexes of boric acid and D-glucose, D-mannose or D-galactose

が糖より弱いためと考えられる。そのため滴定による起電力変化（ΔpH）が最も大きくなった。(Table I, Fig. 1) アルドースでは六炭糖より五炭糖のほうが酸性の強い錯体をつくったのは，糖分子内の隣り合った OH 基の突き出る角度および 2 つの OH 基の距離が，五炭糖のほうがホウ酸とエステル結合をする適した状態にあるためと考えられる。しかし，本質的には溶液中におけるポリオールの立体構造が解明されなければわからないことである。[3)]

滴定による電位変化（ΔpH）は錯体の酸性ばかりでなく，過剰に加えるポリオール自体の酸性



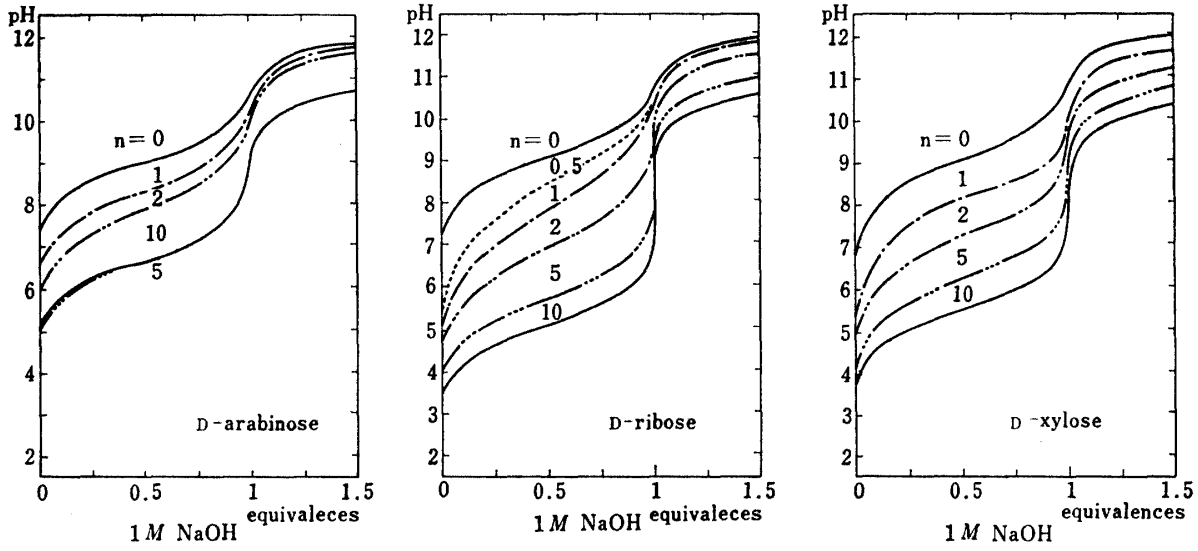


Fig. 3. Potentiometric titration curves of complexes of boric acid and D-arabinose, D-ribose or D-xylose

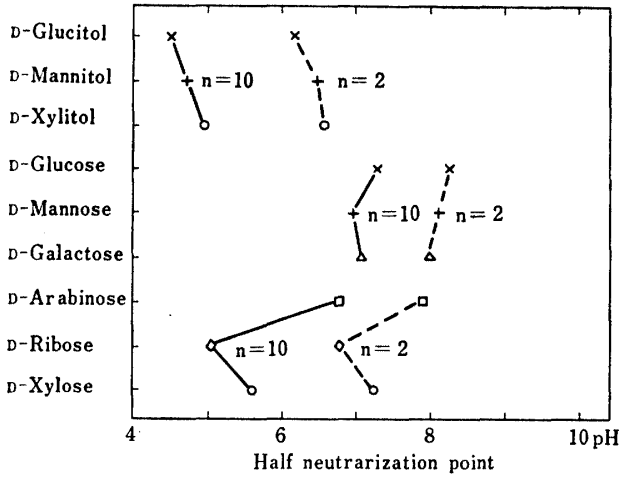


Fig. 4. pH values at half neutrarization point of boric acid and some polyols

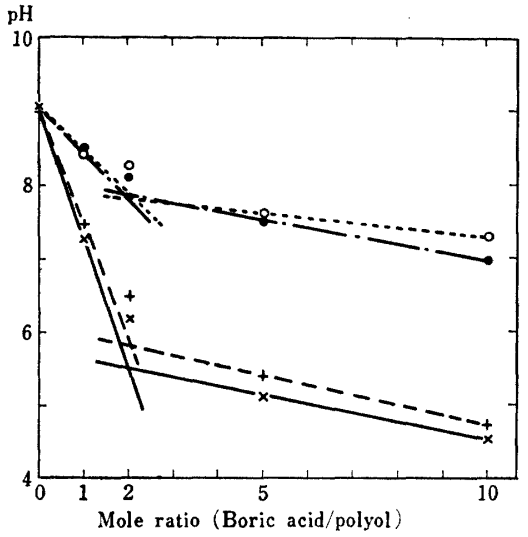


Fig. 5. Determination of bonding ratio of polyol to boric acid using mole ratio method

が当然影響し，その濃度が高くなるほど滴定による pH の上昇が押えられるので，ホウ酸の 10 倍モル量ぐらいに止めるべきである。

ポリオールとホウ酸の結合モル比は Fig. 5 で明らかなように，D-グルコース，D-マンノース，D-グルシトールおよび D-マニトールに関しては 2 対 1 であることが判明したが，他のポリオールについてはこの方法では確定しにくかった。

加える糖の量を増すほど，生成する錯体の見掛けの強さが増加することは数多く報告されているが,[2)3)] D-マンノーゼの錯体に関して，その酸解離定数，K_a が 1 対 1 の錯体では 3.0×10^2，2 対

1 の錯体で5.1×10^4 と報告[4] されているように比較的小さいことから糖のホウ酸に対するモル比が大きいほど錯体がより多く生成するとも考えられる。

結局，D-マニトールより水に対する溶解度が高く，最も強い酸性の錯体および滴定で最も大きな pH 変化を示す D-グルシトールがホウ酸の滴定に加えるポリオールとして最も適していて，ホウ酸に対して 5～10 モル加えることが滴定曲線などから最適といえる。

なお，ホウ酸は水にあまり溶けないので，エチレングルコールに溶かして，それにポリオールを加えることが実用上便利である。それは加えるエチレングルコールの酸性が極めて弱く，ホウ酸との錯形成力も小さいので滴定にほとんど影響を及ぼさないからである。

4. 結　　論

ホウ酸に十数種の糖アルコール，アルドヘキソースおよびアルドペントースを加えて生じた錯体を水酸化ナトリウムで滴定し，メトローム社のタイトロプロセッサーで記録した。それらのポリオールの効果を検討したところ，糖アルコールとの錯体の酸性が最も強く，ついでアルドペントース，アルドヘキソースの順であった。糖アルコール自体の酸性が糖より弱いので，それらの錯体の滴定による電位変化も大きく，なかでも D-グルシトールは水に対する溶解度も大きく最もよい成績を示した。

D-グルコース，D-マンノース，D-グルシトールおよび D-マニトールはホウ酸と 2 対 1 の錯体を形成することがわかった。しかし錯体の酸としての強さが弱く錯形成定数も比較的小さいので，ポリオールはホウ酸の 5～10 倍モル量加えて滴定する必要がある。

文　　献

1) N. Ingri : Acta. Chem. Scand., **16**, 439 (1962).
2) J. Boeseker : "Advances in Charbohydrate Chemistry," Vol. 4, 189 (1949).
3) W. Pigman, D. Horton : "The Carbohydrates," 2nd, Ed. I (1972), Academic Press, New York.
4) A. Deutsch, S. Osoling : Anal. Chem., **71**, 1637 (1949).