

Title	ホウ酸とポリオールとの錯体の電位差滴定第2報
Sub Title	Potentiometric titration of complexes of boric acid and some polyols, part II
Author	谷原, 範子(Tanihara, Noriko) 滝田, 香(Takita, Kaori) 田中, 久恵(Tanaka, Hisae) 河村, 倫子(Kawamura, Michiko) 鹿島, 哲(Kashima, Tetsu)
Publisher	共立薬科大学
Publication year	1986
Jtitle	共立薬科大学研究年報 (The annual report of the Kyoritsu College of Pharmacy). No.31 (1986.) ,p.9- 16
JaLC DOI	
Abstract	
Notes	原報
Genre	Technical Report
URL	https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=AN00062898-00000031-0009

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.

ホウ酸とポリオールとの錯体の電位差滴定 第2報*

谷原範子, 滝田 香, 田中久恵, 河村倫子, 鹿島 哲

Potentiometric titration of complexes of boric acid and some polyols, Part II.

Noriko TANIHARA, Kaori TAKITA, Hisae TANAKA,
Michiko KAWAMURA and Tetsu KASHIMA

The acid strength of the complexes of boric acid and some polyols is compared with each other by the potentiometric titration method using Metrohm titroprocessor. The complexes of boric acid and alditol are most acidic, because acyclic alditol forms rather freely 1,3-, 2,4- or 3,5-*cis*-ester with $B(OH)_4^-$. But cyclic aldose form only the weak acidic compound with $B(OH)_4^-$ except D-ribosde and D-fructose.

The emf difference of the titration of the alditol complexes is the largest, because the acidity of alditol is extreme weak and the complex is most acidic.

1. まえがき

ホウ酸は酸解離定数が $9.00^{1)}$ の弱い一塩基酸であるため、そのままでは正確に滴定できにくいので試料に糖アルコールを加えて生じる酸性の強い錯体を滴定する方法がかなり前から行なわれてきている。²⁾³⁾ しかし十分な検討がなされていないので前報⁴⁾ に続き、添加するポリオールおよびその量の違いによって生じる錯体の酸性の変化および滴定に及ぼす影響について、電位差滴定並びにそれで得られた測定値を使って検討し、次いでホウ酸とポリオールとの結合についても実験し考察したので報告する。

今回使用した糖アルコールは D-グルシトール, D-マンニトール, D-キシリトールおよび D-と L-アラビニトール, 5 炭糖は D-リボース, D-キシロース, D-リキソースおよび D-と L-アラビノースと, 6 炭糖は D-グルコース, L-マンノース, D-ガラクトース, D-フルクトース, L-ラムノースおよびミオイノシトールである。

2. 実験

2.1 試薬

Boric acid, メルク社製, 分析用。

D-Glucitol (生化学用), D-Mannitol (ホウ酸定量用), D-Xylitol (生化学用), D-Fructose (生化学微生物学用), D-Galactose (微生物学用), D-Glucose (無水生化学用), 以上メルク社製。

D-Arabinitol, 半井化学社製, 特級。

D-Lyxose, 東京化成工業株式会社製, 特級。

* 日本薬学会第 106 年会 (1986 年 4 月, 千葉) で発表

myo-Inocitol, SIGMA 製, 特級。

D-Ribose, D-Xylose, D-,L-Arabinose, L-Mannose, 以上和光純薬工業株式会社製特級。

純水, イオン交換法で精製したものを約1時間煮沸し, 直ぐソーダ石灰管を付けて冷却したもの。

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°C で数時間加温してから, 上澄液をひょう量希釈して, 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付けて保存したもの。

2.2 装置

電位差滴定記録装置: Metrohm 社製 Titroprocessor E 636 に Dosimat E 635 および Stirrer E 649 を接続, ウォータージャケット (25°C) を付けたピストンビュレット 5 ml を使用, 最小単位は 1 μ l, 滴定量に対する電位 (0.1 mV 単位) が 1 滴あたり, 設定されるプログラムに従って 50 組前後の値が記録される。

指示電極: メトローム社製, ガラス電極 EA 109。

比較電極: メトローム社製, 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。電極校正の際には pH 標準緩衝液を用いた。

滴定容器: メトローム社製ウォータージャケット付き滴定容器 EA 1044-50 50 ml 用。

定電圧装置: 山菱電気株式会社製 100 V。

電子天びん: Sartriusu 1264 型 (ひょう量 3000 g, 感量 10 mg), 風防およびプリンター付き。
Sartriusu 1265 型 (ひょう量 400 g, 感量 1 mg), 風防およびプリンター付き。

直示天びん: Mettler HL 52 (ひょう量 400 g, 感量 0.01 mg)。

電子恒温槽: Lauda 製 Type RC 20 S。

2.3 実験方法

ホウ酸 1 ミリモルに対して 0.5~10 倍モル量のポリオールを混合した 0.02 mol/kg 試料溶液 50 g を秤取し, それを 25°C に保ち窒素ガスを通じ, かき混ぜながらゆっくり 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, 一次微分曲線, 標準溶液の ml 数とそれに対する pH 値を記録した。測定用電極の電位はホウ酸水溶液を滴定したときの 2 分の 1 当量点の pH 値 9.00 (pK_a) を用いて補正した。

14 種のホウ酸とポリオールとの結合比を Table I のデータを使ってモル比法で求めた。このときの回帰直線は最小自乗法を使ってパソコンで計算し, その交点も計算で求めた。

ホウ酸と D-グルシトールまたは D-マンニトールの合計量を 4 ミリモルと一定にして, それらの混合モル比を変えて滴定し, 2 分の 1 当量の pH を測定し, それに連続変化法を適用した。

2.4 実験結果

ホウ酸とポリオールとの錯体の pK_a に相当する 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 1 当量点の pH の差 ($4pH$), つまり滴定による pH 変化をまとめたものが Table I で, その錯体の滴定曲線は Fig. 1 である。

それらのデータからホウ酸と alditol との錯体が一般的に強い酸性を示し, 最強はグルシトールとの錯体であり, 滴定による電位の変化も最も大きかった。その他の錯体は弱い酸性しか示さなかったが, ケトヘキソースであるフルクトースおよびアルドペントースのなかでは, リボースの錯体だけが強い酸性を示した。しかし, 滴定による電位差の変化もそれほど大きくはなかった。

Table I Potentiometric titration of boric acid and polyol complexes.

H ₃ BO ₃ / polyol mole ratio	D-Glucitol			D-Mannitol			D-Xylitol			D-Arabinitol		
	found%	pH _{1/2}	ΔpH*	found%	pH _{1/2}	ΔpH*	found%	pH _{1/2}	ΔpH*	found%	pH _{1/2}	ΔpH*
1/0	98.6 0.27	9.00	2.54	98.6 0.27	9.00	2.54	98.6 0.27	9.00	2.54	98.6 0.27	9.00	2.54
1/0.3	98.8 0.20	8.67	2.85	99.5 0.13	8.69	2.82	—	—	—	—	—	—
1/0.5	99.3 0.27	8.35	3.16	99.4 0.22	8.47	3.07	99.6 0.26 ^s	8.52	3.02	99.6 0.22	8.56	2.95
1/1	99.2 0.17	7.61	3.91	99.1 0.24	7.88	3.65	98.8 0.30	7.97	3.55	99.8 0.66	8.16	3.38
1/1.5	98.7 0.10	7.06	4.44	99.9 0.22	7.37	4.12	—	—	—	—	—	—
1/2	99.3 0.12	6.69	4.82	99.1 0.07 _s	7.02	4.48	99.1 0.24	7.21	4.28	98.8 0.40	7.48	4.04
1/3	99.3 0.07 _s	6.27	5.22	99.3 0.07	6.58	4.91	99.4 0.07 _s	6.73	4.78	99.6 0.14	7.07	4.43
1/5	99.0 0.16	5.73	5.78	99.1 0.04	5.04	5.39	99.0 0.14	6.22	51.9	99.1 0.16	6.58	4.92
1/10	99.0 0.04	5.11	6.22	99.3 0.24	5.41	5.91	98.9 0.05	5.54	5.85	99.9 0.12	5.91	5.49
	D-Ribose			D-Xylose			D-Lyxose			D-Arabinose		
1/0	98.6 0.27	9.00	2.54	98.6 0.27	9.00	2.54	98.6 0.27	9.00	2.54	98.6 0.27	9.00	2.54
1/0.5	99.3 0.09	8.59	2.88	99.4 0.14	8.89	2.68	99.4 0.22	8.76	2.68	99.2 0.11	8.81	2.67
1/1	99.2 0.36	8.14	3.34	99.2 0.30	8.53	2.87	98.6 0.33	8.53	2.83	99.6 1.08	8.77	2.79
1/2	98.8 0.58	7.43	3.88	99.3 0.32	8.22	2.98	98.1 0.26	8.16	3.04	98.9 _s 0.19	8.32	2.97
1/3	99.2 0.14	6.94	4.19	99.7 0.19	7.95	3.16	99.5 0.12	7.94	3.14	99.2 0.28	8.13	3.05
1/5	99.4 0.16	6.39	4.52	99.9 0.44	7.58	3.32	99.0 0.10	7.57	3.28	98.8 0.25	7.80	3.18
1/10	99.5 0.25	5.78	4.76	99.9 0.81	6.92	3.69	98.8 0.37	7.01	3.47	99.4 0.71	7.37	3.34
	D-Glucose			D-Mannose			D-Galactose			D-Fructose		
1/0	98.6 0.27	9.00	2.54	98.6 0.27	9.00	2.54	98.6 0.27	9.00	2.54	98.6 0.27	9.00	2.54
1/0.5	98.8 0.29	8.83	2.61	98.4 0.19	8.80	2.62	98.6 _s 0.06	8.79	2.69	100.0 0.10	8.43	3.09
1/1	99.0 0.31	8.73	2.67	98.4 0.35	8.62	2.69	99.5 0.78	8.62	2.78	99.4 0.42	7.82	3.70
1/2	99.2 0.40	8.48	2.75	98.4 0.15	8.36	2.77	99.3 0.37	8.42	2.87	99.8 0.21	7.17	4.17
1/3	99.0 0.40	8.36	2.74	98.9 0.18	8.16	2.82	99.0 0.17	8.27	2.89	99.7 0.11	6.72	4.42
1/5	99.2 0.22	8.10	2.80	98.8 0.38 _s	7.91	2.84	99.3 0.20	7.97	2.99	99.2 0.21	6.24	4.66
1/10	98.9 0.59	7.72	2.87	98.6 0.21	7.46	2.96	99.2 0.29	7.60	3.07	98.9 0.18	5.51	5.00

* ΔpH = pH_{3/2} - pH_{1/2}

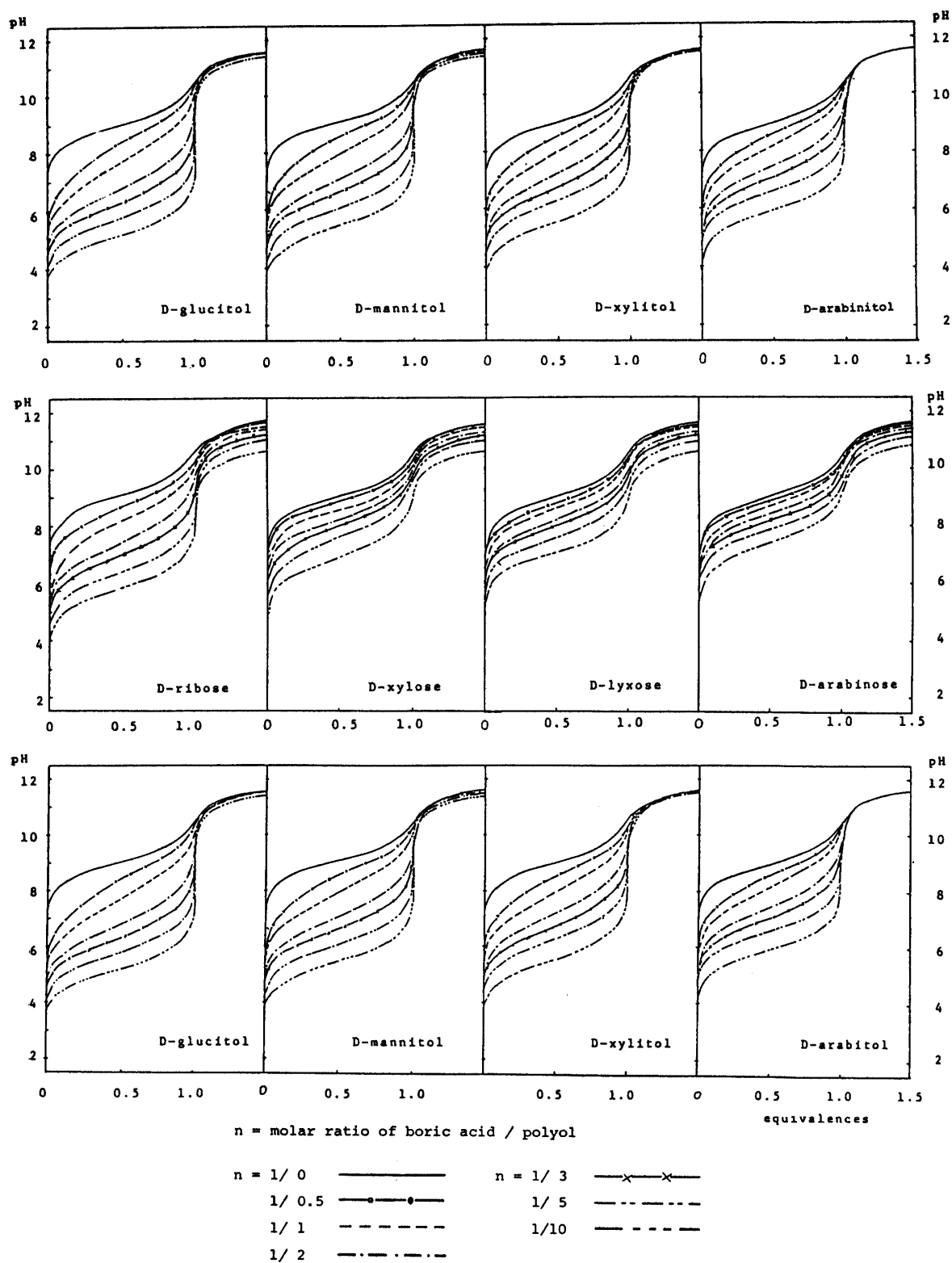
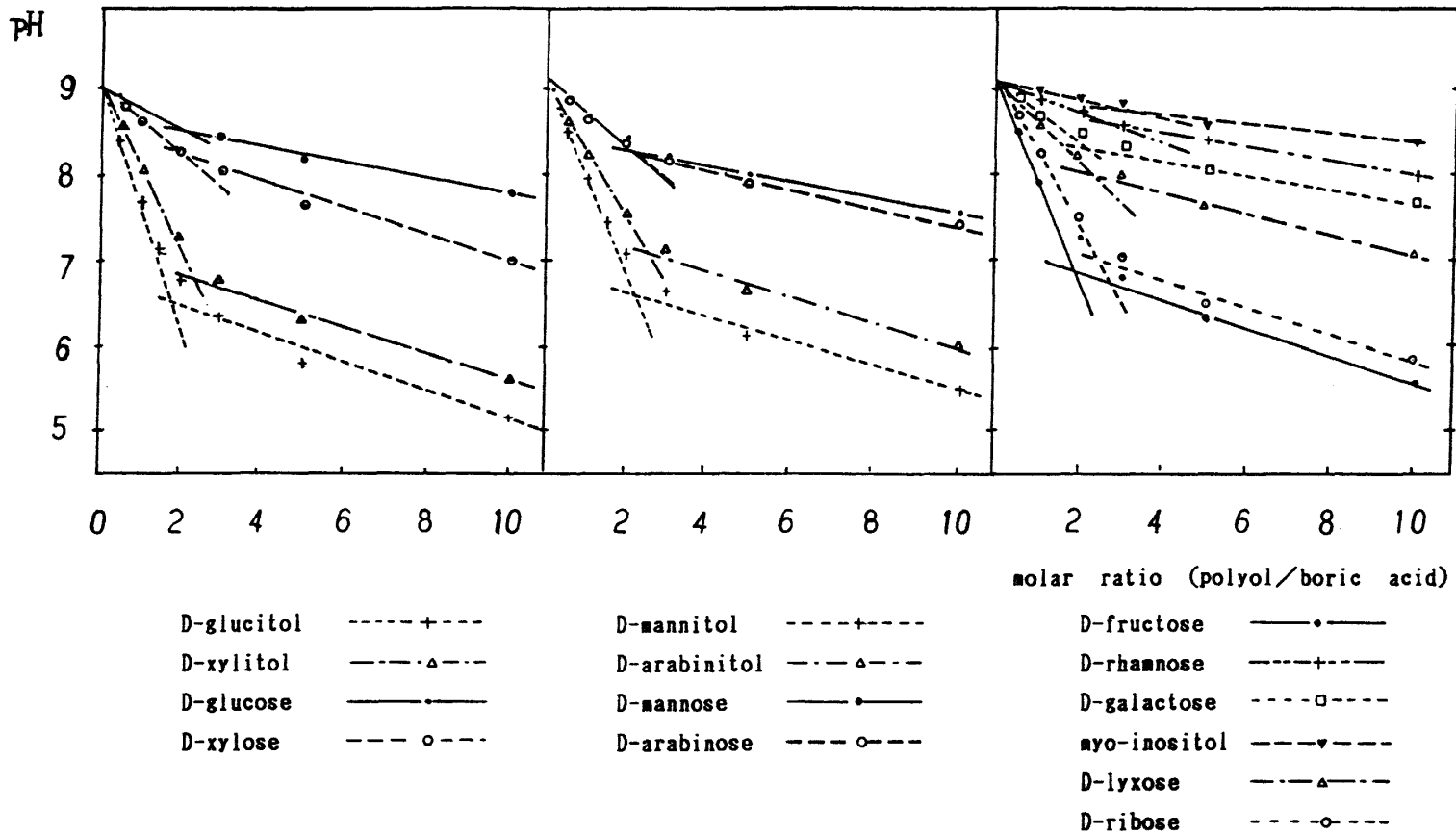


Fig. 1 Potentiometric titration curves of boric acid and polyol complexes



ホウ酸との結合比

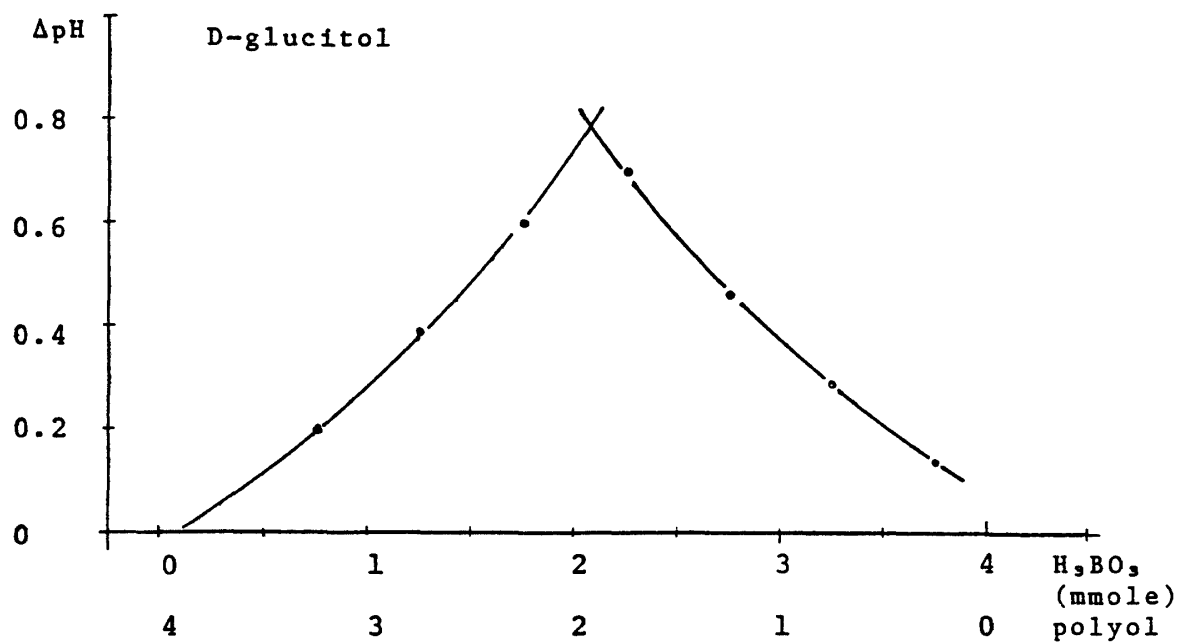
結合比	結合比	結合比	結合比
D-Glucitol 1.9	D-Glucose 2.0	D-Xylose 2.0	L-Rhannose 2.4
D-Mannitol 2.1	D-Mannose 1.9	L-Lyxose 2.2	myo-Inocitol 2.0
D-Xylitol 2.0	D-Galactose 1.8	D-Arabinose 2.1	平均 2.06
D -Arabinitol 2.2	D-Fructose 1.8	D-Ribose 2.4	S.D. 0.19

Fig. 2 Determination of bonding ratio of polyol to boric acid using mole ratio method

モル比法で各 14 種のポリオールとホウ酸との結合比を求めたところポリオール/ホウ酸の結合比の平均は 2 対 1 であった。
酸性が最も強い、D-グルシトールまたは D-マンニトールとホウ酸との混合溶液に対して連続変

化法を適用したところ, Table II および Fig. 3 が得られた。その結果結合比は 1 対 1 とみなせる。

ホウ酸の酸性を強めるポリオールを順に挙げると D-Glucitol, D-Mannitol, D-Fructose, D-Xylitol, D-Ribose, D-Arabitol で, 残りのものは効果が少なく, また滴定による起電力の大きさは, D-Glucitol, D-Mannitol, D-Xylitol, D-Arabinitol, D-Fructose, D-Ribose の順で一般的に alditol



H_3BO_3 /polyol mole ratio	Glucitol pH1/2 ΔpH	Mannitol pH1/2 ΔpH	Fructose pH1/2 ΔpH
0.5/3.5	6.12 0.2	6.43 0.20	6.55 0.25
1 /3	6.32 0.39	6.63 0.38	6.80 0.35
1.5/2.5	6.71 0.60	7.01 0.58	7.14 0.43
2 /2	7.31 0.70	7.59 0.52	7.56 0.48
2.5/1.5	8.01 0.46	8.11 0.41	8.04 0.43
3 / 1	8.47 0.29	8.52 0.22	8.47 0.29
3.5/0.5	8.76 0.15	8.74 0.17	8.76 0.15
4 / 0	8.91	8.91	8.91

$H_3BO_3 + \text{polyol} = 4m \text{ mole}$

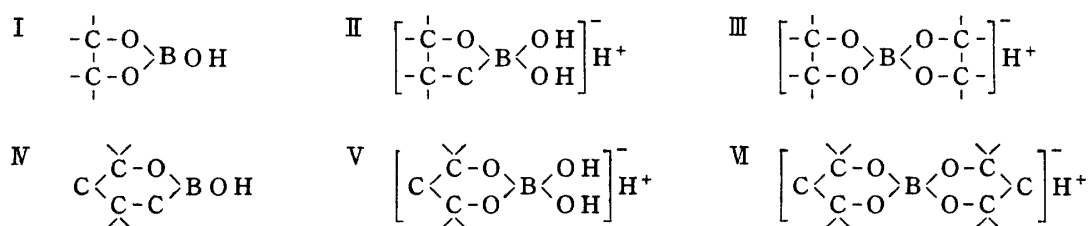
Table II & Fig. 3 Determination of bonding ratio of polyol to boric acid using continuous variation method.

が有効であった。

なお、アラビニトールおよびアラビノースの D-体および L-体の成績はそれぞれ差がなかった。

3. 考察

一般にホウ酸はシスの炭素につぎの I, II および III の形式で結合するとされているが,²⁾³⁾⁵⁾ それは前報⁴⁾ のホウ酸はエチレングリコールと結合しないが、グリセロールとはかなり安定な錯体をつくることと矛盾することから、むしろ IV, V および VI の結合形式をとるとするのが妥当で、ホウ素に結合する 2 つの酸素間の距離は約 240 pm と報告⁶⁾ されているので、その点でも妥当である。



なお、I および IV の結合のときは中性で、II および V のときは酸性は弱く、III および VI のときはかなりの酸性を示すことから、酸性の錯体は III および VI の構造をとると思われる。また 1, 3, 5 位のアキシアルの水酸基と $\text{B}(\text{OH})_4^{-}$ ⁷⁾ とがスピラン構造をとることが報告⁸⁾ されているが、そのようなかご状構造をとれば、やはりかなりの酸性を示すものと考えられる。2, 3, 4 位の水酸基³⁾ や 1,3-ジアキシアルの水酸基⁸⁾⁹⁾ に結合した例も報告されている。

グルシトール、マンニトール、キシリトールおよびアラビニトールなどのアルドールは水溶液中で鎖状構造¹⁰⁾¹¹⁾ をとり、かなり自由なコンホメーションをとり得るので、V, VI およびスピラン構造を形成できる確率が高い。そこで一般的に酸性が強く、また脂肪族アルコールなので、その濃度が高くなってもそれ自体はほとんど酸性を示さないため滴定による起電力の変化が最も大きくなる。

それに対してキシロース、リキソース、アラビノース、グルコース、マンノースおよびガラクトースなどのアルドースは水溶液中では主として環状構造をとるためホウ酸と V および VI の結合形式をとる確率が低いので、生成する錯体の酸性は弱く、またアルドース自体も濃度が高くなると非常に弱いながら酸性を示すため、滴定による起電力の変化が小さくなる。

例外的にリボースおよびフルクトースの錯体がアルドールと同じ程度の酸性を示すのは、リボースでは 1C および C1 のいずれの構造をとっても 3 つの隣あった炭素に結合した水酸基とスピラン構造をとりうるためであり、⁶⁾⁹⁾ フルクトースでは C1 のコンホマーでは 1, 2, 3 位の炭素に結合した水酸基とホウ酸が安定な錯体を形成し、1C のコンホマーでは 1,3-ジアキシアルの水酸基とホウ酸が結合する上に、アノマー効果が加わって安定化するためと考えられる。いずれにしる、ポリオールは水溶液中で種々の立体構造をとるため、いかなる錯体がどのくらい生じるか決定し難く、少なくとも NMR などで測定する必要がある。またポリオール/ホウ酸の結合比が 2 対 1 の錯体のほうが酸性が強いわけだが、alditol はそのような錯体を形成し易いといえる。しかし他の環状化合物については、2 対 1 の錯体の生成の難易については検討することも難しい。

ポリオールとホウ酸との錯体の生成定数などが報告¹²⁾ されているが、 $\text{p}K_a$ が 5 前後で、II 式の

K_1 が 3.0×10^2 , III 式の K_2 が 5.1×10^4 ³⁾ とされているので, ポリオールの濃度が高くなることによって錯体の酸性がかなり強くなって来る。

モル比法および連続変化法の測定成績からポリオール/ホウ酸の結合比は NaOH を加えるにつれて 1 対 1 錯体より 2 対 1 の錯体の割合が増加していくものと考えられる。¹³⁾

4. 結 論

ホウ酸にアルドールとして D-マンニトール, D-キシリトールおよび D-と L-アラビニトール, 5 炭糖として D-リボース, D-キシロース, D-リキオースおよび D-と L-アラビノース, 6 炭糖として D-グルコース, D-マンノース, D-ガラクトース, D-フルクトース, L-ラムノースおよびミオイノシトールを加えて水酸化ナトリウムで電位差滴定し, ホウ酸に及ぼす各ポリオールの影響を検討した。

ホウ酸とアルドールの錯体の酸性が一般的に最も強かったのは, 鎖状化合物であるアルドールが, 比較的自由的なコンホメーションをとり, 1,3-ジオールとして安定な錯体を生成しうると思われる。また, アルドール自体の酸性が極めて弱いため, 滴定における電位差の変化も最も大きかった。

環状化合物であるアルドールの中でその 1,3-ジオールがシス型となってホウ酸と結合する条件がよかったのは D-リボースと D-フルクトースだけで, 他の錯体は弱い酸性しか示さず, またアルドール自体が極めて弱い酸性を示すため, 滴定による電位の変化は小さかった。

モル比法および連続変化法の成績から, ポリオールとホウ酸との結合モル比は 1 対 1 および 2 対 1 と推定される。

文 献

- 1) S. Robert Brauman: "BORON", Treatise on analytical chemistry, Part I, Section A, Vol. 10, edited I. M. Kolthoff, P. J. Elving (1978) John Wiley & Sons, N. Y.
- 2) J. Böeseken: *Advan. Carbohydr. Chem.*, Vol. 4, 189-210 (1949)
- 3) A. Deutsch and S. Osoling: *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 71, 1637-1640 (1982)
- 4) 鹿島 哲, 谷原範子, 和田典子: *共立薬大年報*, No. 27, 1 (1982)
- 5) A. B. Foster: *J. Chem. Soc.*, (1953), 982.
- 6) J. R. Ferrier: *Advan. Carbohydr. Chem.*, Vol. 35, 31-80 (1978)
- 7) O. J. Edwards, G. C. Morrison, V. F. Ross, J. W. Schultz: *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 77, 266. (1955)
- 8) J. Dale: *J. Chem. Soc.*, (1961), 922
- 9) J. R. Ferrier, D. Prasad, A. Rudowski, I. Sangster: *J. Chem. Soc.*, (1964), 3330.
- 10) S. J. Brimacombe, M. J. Webber: "The Carbohydrates, Chemistry and Biochemistry", 2nd ed. (1968) Chap. 14, Academic Press, N. Y.
- 11) E. Huttunen: *Finn. Chem. Lett.*, (1979), 48.
- 12) E. Huttunen: *Finn. Chem. Lett.*, (1982), 38.
- 23) J. J. Kankare: *Anal. Chem.*, Vol. 45, 2050, (1973)