

薬学雑誌
YAKUGAKU ZASSHI
87(8) 991 ~ 993 (1967)

UDC 547.473.04 : 541.138.3

168. 松本昌次, 宮崎道彦: D-リボノラクトンの電解還元に関する研究
(第2報^{*1}) アミン塩を電解質としての適用

Masatsugu Matsumoto and Michihiko Miyazaki: Studies on the Constant-current Electrolytic Reduction of D-Ribonolactone to D-Ribose.

II.^{*1} Application of Amine Salts as Electrolyte.

(Research Co-ordination Division, Tanabe Seiyaku Co., Ltd.^{*2})

Electrolytic reduction of D-ribonolactone at constant current density was examined using the sulfates of 28 kinds of amines, such as mono-, di-, and tri-alkylamines, hydroxyalkylamines, alicyclic amines, and aromatic amines, as the electrolyte. It was found that D-ribose is obtained approximately quantitatively with some amines, specifically hexylamine sulfate and heptylamine sulfate. The yield of D-ribose differed markedly according to the kind of the amine used, suggesting some correlation to exist between the yield and the structure of amines used. Some discussions were made on this point from the decomposition potential.

(Received January 18, 1967)

著者等は前報において、アンモニウム塩を electrolyte として使用する D-ribonolactone の定電流密度での電解還元について検討し、従来のアルカリ金属塩を使用する場合に比して D-ribose の収率が高いこと、およびその若干の考察結果について報告^{*1}した。

著者等はこのアンモニウム塩を electrolyte とする考えを拡張し、有機のアミン塩をアンモニウム塩の H の alkyl, aryl, cycloalkyl, aroalkyl 置換体とも考えることができること、また電解反応機構の考察¹⁾から、ある種のアミンは Hg とアマルガムを形成するとされている事実²⁾に着目して、本還元反応にアミン塩を electrolyte として使用できるか否かについて検討することにした。

著者等は 28 種のアミンを選び、その硫酸塩を electrolyte として定電流密度による D-ribonolactone の電解還元を試み、あわせてアミン種と D-ribose 収率との関連性について追求した。その結果、C₆, C₇ の直鎖飽和脂肪族アミン塩使用の場合にはほぼ定量的に還元が進行すること、糖収率は electrolyte としてのアミン種によって著しい差異を示すことを認めた。また反応機構についてもさらに若干の考察を行なった。以下これらの知見について報告する。

アミン塩使用による D-ribonolactone の定電流密度電解還元 電解はアンモニウム塩のかわりにアミン硫酸塩を使用する以外には第1報の条件によって行なった。すなわち electrolyte として、Table I に示すようなアミン硫酸塩、たとえば mono-, di-, または tri-alkylamine, hydroxyalkylamine, alkyldiamine, alicyclic amine, aromatic amine の硫酸塩を選び H₃BO₃ 存在の弱酸性下、Hg 陰極, Pt 陽極にて D-ribonolactone の定電流電解還元を試み、生成 D-ribose 量の最高に達した時を以て電解を中止し、また参考のために残存 D-ribonolactone 量を求めた。その結果 Table I に示すように、アミン硫酸塩を electrolyte として用いても多くの場合電解還元反応が円滑に進行するばかりでなく、アミン種によってはアルカリ金属硫酸塩³⁾より高収量でとくに hexylamine sulfate, heptylamine sulfate ではほぼ定量的に D-ribose が得られることを始めて見出した。

つぎにアミンの構造と D-ribose 収率とについてはある程度の規則性を Table I より認めることができる。この事実についてアミン類と Hg とのアマルガム形成またはその安定性³⁾と糖収率との関連性の点から考察すると、

^{*1} 第1報: 本誌, 87, 627 (1967).

^{*2} Toda 3073, Saitama-ken.

1) 佐藤: 東工大学報, 13, 133 (1948); G. McP. Smith, H. C. Bennett: J. Am. Chem. Soc., 31, 799 (1909).

2) H. N. McCoy, W. C. Moore: J. Am. Chem. Soc., 33, 273 (1911); G. B. Porter: J. Chem. Soc., 760 (1954).

3) 佐藤: 日化, 71, 319 (1950); 松本, 宮崎: 本誌, 87, 627 (1967).

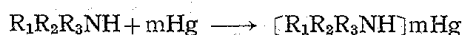
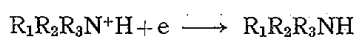
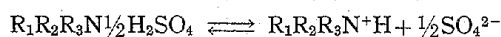
TABLE I. Electrolytic Reduction of D-Ribonolactone to D-Ribose at Constant Current Density Electrolysis using Amine Sulfates as Electrolyte

No.	Amine sulfate in catholyte	(g.)	Current (amp.)	Cell voltage (V)	Temp. (°C)	Time of electrolysis (hr.)	Yields of D-ribose		Decomposition potentials (V vs. S.C.E.)
							(g.)	(%)	
1	CH ₃ NH ₂	4	1	5.9~6.2	27~30.5	3	2.7 ₁	81	-1.82 ₀
2	C ₂ H ₅ NH ₂	5	1	7.8~8.1	30~32	3	2.7 ₇	82.5	-1.83 ₄
	C ₂ H ₅ NH ₂	5	1.5	8.7~9.5	29~32	2	2.8 ₅	85	
3	(CH ₃) ₂ NH	5	1	7.1~7.6	29~33	4	1.8 ₄	55.5	-1.68 ₀
4	(C ₂ H ₅) ₂ NH	6.1	1	7.5~8.1	30~32	5	0.7 ₆	22.4	-1.59 ₄
5	(CH ₃) ₃ N	4	1	7.3~7.8	29~31.5	7	0.2 ₄	7.3	-1.60 ₅
6	(C ₂ H ₅) ₃ N	7.5	1	7.0~9.0	30~33	7	0.6 ₃	18.9	-1.61 ₅
7	CH ₃ CH ₂ CH ₂ NH ₂	5.4	1	7.5~7.6	28~33	3	2.8 ₉	86.4	-1.86 ₂
8	(CH ₃) ₂ CHNH ₂	5.4	1	7.2~8.0	30~32	4	1.8 ₆	55.6	-1.67 ₂
9	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ NH ₂	6.1	1	7.5~8.2	28~33	2	2.9 ₆	88.1	-1.88 ₈
10	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ NH ₂	6.1	1	7.6~7.9	27~32	3	2.3 ₄	70.0	-1.78 ₂
11	(CH ₃) ₃ CNH ₂	6.1	1	7.7~8.4	28.5~32	4	0.9 ₅	28.4	-1.61 ₀
12	CH ₃ (CH ₂) ₄ NH ₂	5.1	1	8.2~8.6	27~32	2	3.0 ₅	91.5	-1.90 ₆
13	(CH ₃) ₂ CH(CH ₂) ₂ NH ₂	5.1	1	8.2~8.7	27~32	3	2.9 ₆	88.4	-1.87 ₉
14	CH ₃ (CH ₂) ₅ NH ₂	5.6 ₄	1	8.7~9.1	27~31.5	2	3.2 ₆	97.5	-1.92 ₈
15	CH ₃ (CH ₂) ₆ NH ₂	6.2	1	8.6~9.2	28~32	2	3.2 ₈	98.1	-1.91 ₇
16	CH ₂ =CHCH ₂ NH ₂	4.0 ₅	1	7.6~8.0	29~31	3	2.4	71.7	-1.80 ₅
17	 -NH ₂	5.4	1	7.8~9.5	28~32	7	0	0	-1.54 ₃
18	 -NH ₂	5.6	1	9.0~9.9	28~31	2	2.9	86.6	-1.83 ₅
19	 -CH ₂ NH ₂	5.9	1	7.9~8.4	28~31	3	3.1	92.6	-1.85 ₀
20	 -CH ₂ CH ₂ NH ₂	6.3 ₇	1	7.9~8.3	29~32	3	3.1 ₁	93.1	-1.74 ₄
21		6.7	1	5.5~6.3	29~32	7	0	0	-1.54 ₅
22		5.1	1	7.0~8.4	28~32	7	0	0	-1.52 ₉
23		5.1	1	7.4~8.2	29~32	7	0.6 ₇	20.2	-1.62 ₀
24	HOCH ₂ CH ₂ NH ₂	4.2	1	6.6~8.0	28~32	3	2.5 ₂	75.3	-1.81 ₅
25	HOCH ₂ CH ₂ CH ₂ NH ₂	4.6 ₅	1	7.8~8.0	28~33	4	2.6 ₇	77.4	-1.82 ₅
26	CH ₃ CH(OH)CH ₂ NH ₂	4.6 ₅	1	7.6~8.0	28~31.5	4	2.4 ₇	73.7	-1.85 ₂
27	NH ₂ CH ₂ CH ₂ NH ₂	5.6	1	7.1~7.8	28~32	5	1.6 ₅	48.5	-1.65 ₉
28	CH ₃ CH(NH ₂)CH ₂ NH ₂	6.4 ₅	1	7.1~7.4	26~31	5	1.5 ₄	46.0	-1.62 ₂

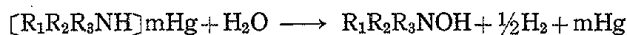
Cathode Hg; Anode Pt; Current 1 or 1.5 A; Temp. about 30°;

Catholyte: Amine sulfate, H₃BO₃ 3 g., D-ribonolactone 3.3 g. to H₂O 90 ml.

糖収率の高い benzylamine, cyclohexylamine 塩を電解してもアマルガム形成*³は認められなかった故その関連性は考えられず, またアミンの pK_a⁴⁾ と糖収率についても linearity を認めることはできなかった. ただ収率の高い程 D-ribose の生成速度すなわち還元速度が速であると Table I から見做し得ることから, 本電解反応は前報で仮定したアミンと Hg とのアマルガム形成による化学的還元反応¹⁾と同時にまた陰極 Hg 表面上

*³ benzylamine, cyclohexylamine と Hg とのアマルガム形成は知られていない.

4) A. Albert, E. P. Serjeant: "Ionization Constants" 140 (1962) John Wiley & Sons Inc.



($R_1, R_2, R_3 = H, \text{alkyl, aryl, cycloalkyl, aroalkyl}$ 基などを示す)

における有機物 (D-ribonolactone) 分子への電荷移動過程と後続の proton 化過程とよりなる電極反応⁵⁾ の生起も考えられるのではなからうか。この考えは次の試みによって支持されることを示唆するものと考えられる。

アミン塩の電解電位 アミン塩を electrolyte とした電解液の電気化学的性質を比較するために、D-ribonolactone を含まないアミン塩陰極液についてのポーログラムを求め、最終上昇電流 (final ascendant) の電位を切線法によって求めた。^{4), 6)} その結果 Table I に示すように、大略電位の貴なる程 D-ribose の収率が低く、卑なる程収量が多いという傾向を示している。この電位はこのアミン塩濃度におけるアミンイオンの陰極での放電すなわち電解し始まる電位と見做⁶⁾ することができるから、アミンイオンの電解の難易を示した値と考えられる。さらに D-ribonolactone の還元機構として電荷移動 (電子移行) 過程を仮定したが、本電解においては D-ribonolactone の半波電位⁷⁾ からアミンイオンと D-ribonolactone 分子の電荷移動が競合し、もし D-ribonolactone に比して著しく貴な電解電位を示すアミン塩を electrolyte として用いた場合にはアミンイオンの電荷移動過程が大部分生起し、D-ribonolactone についてはほとんど起らない、そのため D-ribose の収量が 0 または極めて低い、これに反して卑なまたは同程度の電解電位を示すアミン塩の場合には D-ribonolactone の電荷移動過程がアミンイオンより多くまたは同程度生起するため D-ribose の収率が高くなると解釈すれば糖収率と電解電位との関連性のある程度説明することができると考える。

なおこれらの電解反応機構についての解明は電極反応論の立場より追求を行なっている。

実験の部

電解装置および試料、試薬 直流電源は柳本製定電位電解装置 (VE-3 型) を定電流として使用。

ポーログラム測定は柳本製ポーログラフイー装置 (PA-102 型) を用い、対極は水銀池、外部基準電極は飽和甘汞電極を使用、毛細管特性は $m=0.882 \text{ mg./sec.}$, $t=4.21 \text{ sec./drop}$ ($h=68 \text{ cm.}$ OV $25 \pm 0.2^\circ$) 電解槽は硝子製ビーカー 300 ml. (底面積 35.4 cm^2) を用い、これに素焼円筒隔膜をそう入して陰陽両極液を隔離し、陰極室には攪拌棒、温度計を装備し、陰極としては精製 Hg 20 ml. (表面積 35.4 cm^2)、陽極は白金線を用いた。

試料 D-ribonolactone m.p. $75 \sim 76^\circ$, アミン硫酸塩は東京化成特級品のアミンを水溶液とし、これに計算量の H_2SO_4 を以て中和したのち減圧濃縮し硫酸塩を析出させ、MeOH, EtOH あるいは MeOH+エーテルにて十分洗淨後乾燥して使用、その他試薬はすべて市販試薬特級品を用いた。

D-Ribonolactone のアミン塩を electrolyte とする定電流密度電解還元 a) 電解条件 陰極液: D-ribonolactone 3.3 g., H_3BO_3 3 g., アミン硫酸塩の Table I に示した所要量を溶解して H_2O 90 ml. にした液; 陽極液: 10% H_2SO_4 30 ml.; 電解電流: 1 A または 1.5 A; 陰極電流密度: 2.8 A/dm^2 または 4.2 A/dm^2 ; 温度: $28 \sim 32^\circ$, 陰極液の pH 4~4.6. 電解槽の外側を水で冷却し、上記の条件で電解し、1 hr. 毎に生成 D-ribose および残存 D-ribonolactone を定量⁸⁾ した。

b) 陰極液の処理: 生成 D-ribose 量が最高値に達した時に電解を中止し、陰極液は Hg より分取し 10% NaOH にて pH 9 (TB) にし、さらに 10% H_2SO_4 で pH 6 (BTB) に調整したのち、浴温 40° 以下で減圧濃縮し残渣を温 MeOH にて抽出し、抽出液より MeOH を留去し、シラップ状 D-ribose を得る。接種すると結晶化す。標品と混融して m.p. 降下なし、さらに o-xylyl-N-D-ribamine としての確認⁹⁾ も行なった。

アミン塩溶液のポーログラム測定 各種アミン塩の Table I に示した所要量に H_3BO_3 3 g. を溶解して H_2O 90 ml. にした溶液に N_2 ガスを通じ溶存 O_2 を除去したのち $25 \pm 0.2^\circ$ でポーログラムを記録し、その $i-E$ 曲線の末端上昇を示す部分について 45° 切線法⁶⁾ により電解電位を求めた。

本研究に際して御指導を賜った東京大学名誉教授 菅澤重彦先生、東京工業大学教授 水口純先生、御鞭撻を賜った生産技術本部長 藤澤正男博士、D-ribonolactone を御提供下さった和田博の諸氏に深謝いたします。

田辺製薬株式会社研究総務室

*4 勿論この場合何等の還元波も認めることはできなかった。

5) H. A. Laitinen, S. Wawzonek: J. Am. Chem. Soc., **64**, 1765 (1942); S. Wawzonek: J. Electrochem. Soc., **103**, 456 (1956); 杉野: 電化, **34**, 347 (1966); 田中, 玉虫: “電極反応,” 38 岩波講座現代化学 (1956) 岩波書店など。

6) 品川: “ポーログラフ分析法” 初版, 40, 52 (1952) 共立出版社。

本電位は厳密な意味での電解電圧ではないが、比較値として意味があるので一応電解電位として取扱った。

7) 松本, 宮崎: 本誌, **86**, 864 (1966)。

8) 松本, 宮崎: 分析化学, **15**, 294 (1966)。