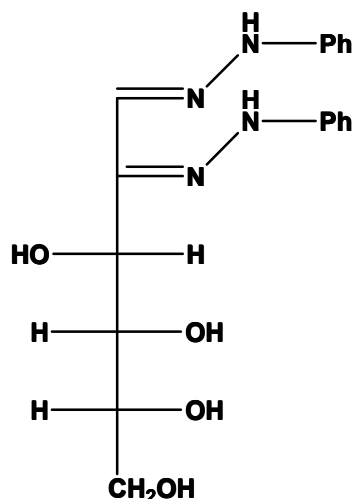


問題 3 2. グルコースオサゾン

炭水化物は生体分子化学においてまさに中心的な化合物である。炭水化物や化学変換生成物の分析は、それらの化合物が特徴的な融点をもたない油状やシロップ状であるため難しいことが多い。炭水化物は複雑な立体化学を持つので（あるいは、多くの不斉中心を持つので）、その立体化学を調べることは簡単ではない。1880年代に、ドイツの化学者エミール・フィッシャーは、単糖を過剰のフェニルヒドラジンと加熱すると、それぞれの糖から彼が「オサゾン」と名付けた結晶性の生成物が得られることを見出した。異なるフェニルオサゾンは（結晶形や融点が）異なる結晶として得られ、母体の糖に応じてそれぞれ異なる速度で生成してくる（訳注：同一のフェニルオサゾンが異なる糖から生成する場合には、オサゾンの生成速度で糖を見分けることが可能になる）。フェニルオサゾンは結晶性が高いので解析（訳注：得られたオサゾンがどのオサゾンであるか決定すること。その当時の解析手段は融点が基本である。混融法とは何か。）が容易である。ここで、オサゾンでは2位の不斉中心のキラリティーが失われていることは極めて重要で、多くの単糖について立体化学の詳細を決定することができた。

今回の課題は、炭水化物である*D*-グルコースのフェニルヒドラジン誘導体を合成することである。



薬品と試薬 (Chemicals and Reagents)

- *D*-グルコース
- フェニルヒドラジン

- 水
- 50%酢酸水溶液
- 96%エタノール

化学薬品表 (Table of Chemicals)

薬品	状態	リスク評価 (R-Ratings)	安全予防措置 (S-Provisions)
C ₆ H ₁₂ O ₆ , <i>D</i> -グルコース	固体	-	-
C ₆ H ₈ N ₂ , フェニルヒドラジン	液体	23/24/25 43 45 48/23/24/25 68	45 53
C ₂ H ₄ O ₂ , Acetic acid, 50% 酢酸 水溶液	水溶液	10 35	23 26 45
C ₂ H ₆ O, 96% エタノール	水溶液	11	2 7 16

装置とガラス器具 (Equipment and Glassware)

- 加熱装置付磁気攪拌機 (マグネチックスターラー)
- 磁気攪拌子
- 水浴
- 丸底フラスコ, 50 mL
- 還流冷却器
- 金属製リング、クランプ付スタンド
- 吸引ビン
- グラスフィルター
- 水流アスピレーター or 真空ポンプ
- 化学天秤 ±0.0001g の精度
- ピペット
- 融点測定管 (キャピラリー)
- 融点測定管 (キャピラリー) 入れガラス管
- 融点測定器
- ガラス棒

実験手順

D-グルコースオサゾン

水浴下、還流冷却器を付けた丸底フラスコにグルコース 200 mg、水 4 mL、蒸留してすぐのフェニルヒドラジン 400 mg（注意—毒！）と 50%酢酸水溶液 0.4 mL を入れる。

加熱装置付磁気攪拌機（マグネチックスターラー）を用い、反応混合物を水浴中の水が沸騰するまで加熱する。5分するとオサゾンの黄色い沈殿が生成し始める。1時間加熱を続けた後、注意深く水浴を取り除き、さらに冷却器を取り除いた後、室温まで反応混合物がゆっくり冷えるように放置する。

フラスコの中身をかき混ぜ、それをガラスフィルターの中に移す。真空ポンプもしくは水流アスピレーターのスィッチを入れ、吸引ビンに繋ぎ、濾過を行う。母液が垂れなくなったら、真空ポンプもしくは水流アスピレーターを吸引ビンから外し、ガラスフィルターも外す。

反応容器を母液で洗い、ガラスフィルターを元に戻し、反応容器の中身をガラスフィルターに注ぎ、真空ポンプ（水流アスピレーター）につなげる。母液が垂れなくなったら、（ガラスフィルターを）吸引ビンから外す。沈殿物にエタノール 3 mL を加え、ガラス棒でかき混ぜ、真空ポンプ（水流アスピレーター）に再びつなげる。エタノールによる洗浄手順をもう一度繰り返す。

効果的に乾燥させるため、ガラス棒で時々沈殿を押しえつける。少なくとも 10 分間、生成物を真空ポンプ（水流アスピレーター）で乾燥し続ける。生成物の重さを量り、収率を計算する。さらに融点を測定するため生成物から少し結晶を取り分けておく。

融点の測定法

生成物の融点測定は問題 31 の手順に従って行う。

問題

1. D-グルコースとフェニルヒドラジンとの反応の化学量論比を書きなさい。この反応

において他に何が生成するか？

2. 生成物の収率を計算する際、どちらの出発物質を使うべきか？

3. 穏和な条件下、グルコースと等モル量のフェニルヒドラジンとの反応生成物は何か?
4. *D*-グルコース、*D*-マンノース、*D*-フルクトースのオサゾンの構造式を書け。

出発物質の糖の立体化学の類似な点について、オサゾンの立体化学から分かることを述べよ。

5. 下記の糖のオサゾンは、互いに同じ分子か違う分子か?
 - a) *D*-グルコース と *L*-グルコース
 - b) *D*-アロース と *D*-タロース
 - c) *D*-ガラクトース と *D*-タロース
 - d) *D*-リボース と *D*-アロース