

生物化学最近の進歩

第 1 集

生物化学最近の進歩

第 1 集

生物化学最近の進歩編集委員会編

編 集 委 員

兄 玉 桂 三 (委員長)

左 右 田 徳 郎 佐 橋 佳 一

森 高 次 郎 上 代 皓 三

編 集 幹 事

武 藤 聰 雄 三 浦 義 彰 菊 地 吾 郎

佐 伯 誠 道 吉 田 昭 山 下 恭 平

技 報 堂

執 筆 者 (執筆順)

京都大学理学部 教授	理 博 野 津 龍 三 郎
京都工芸纖維大学纖維学部 教授	理 博 町 田 誠 之
東北大学農学部 助教授	農 博 志 村 憲 助
東京都立大学理学部 助教授	理 博 毛 利 駿
広島大学医学部 教授	薬 博 数 野 太 郎
広島大学医学部 助教授	毛 利 明 理
東京大学農学部 教授	農 博 住 木 諭 介
名古屋大学農学部 助教授	宗 像 桂
北里研究所化学部長	農 博 後 藤 格 次
北里研究所 副手	山 本 出
大阪市立大学医学部 部長 教授	医 博 細 谷 雄 二
大阪市立大学医学部 助教授	医 博 木 村 英 一
東京大学伝染病研究所 教授	医 博 細 谷 省 吾
東京大学伝染病研究所	医 博 小 松 信 彦
大阪大学医学部 <small>栄養学教室並に 微研細菌化学部</small> 教授	医 博 須 田 正 己
大阪大学微生物病研究所細菌化学部助手	加 藤 昭
東京慈恵会医科大学 教授	医 博 名 取 礼 二
慶応大学医学部 講師	医 博 岡 本 彰 祐
国立遺伝学研究所生化学遺伝部長	農 博 辻 田 光 雄
東京大学理学部 助教授	理 博 石 田 寿 老
京都大学医学部 教授	医 博 木 村 廉
徳島大学 学長	医 博 児 玉 桂 三

序

最近 10 年間に於ける生物化学の進歩発達は特に目覚しい。我々は先に「生物化学ハンドブック」を発刊したのであるが幸に江湖の好評を博することが出来た。然しこの生物化学ハンドブックは広い分野に亘る生物化学を圧縮編纂したもので掌中にその無尽の資料を納めんとしたためにその内容も簡に失するところが多い。かような圧縮編集書では日進月歩してとどまるところを知らない生物化学の最近の発達を一般に紹介するには不充分であると思われる。他方海外出版の進歩綜説書がかなり容易に入手出来るようになったとは云え、一般に普及することは困難であろう。編者等はその欠を補わんがため斯界の専門研究者を煩わして年刊の「生物化学最近の進歩」を発行することを計画したのである。企画以来多数の方々の御賛同をえて貴重な御投稿を頂き、ここに第 1 集刊行の運びとなつた。本書刊行については技報堂社長大沼氏が絶大なる熱意を寄せられたことに深く敬意を表する。

この一書を座右にされるならば幾十冊かの参考書資料を用意されたことにも劣らないと確信する次第である。生物化学ハンドブックを緯とされるならば本書は恐らく経として諸彦の生物化学研究の伴侶とならんと信じて止まない。

1955 年 5 月

「生物化学最近の進歩」編集委員会

佐 橋 佳 一

目 次

炭水化物

1. 複合多糖類(ポリウロナイド).....野津龍三郎..... 1
町田 誠之

蛋白質

2. 蛋白質.....志村 憲助..... 18

ステロイド

3. ステロイドの化学.....毛利 駿..... 49
4. ステロイドの代謝.....数野 太郎..... 73
毛利 明理

ホルモン

5. 植物ホルモン.....住木 諭介..... 92
宗 像 桂

アルカロイド

6. モルフィンの化学.....後藤 格次.....108
山 本 出

生体色素

7. 視質の化学.....細谷 雄二.....147
木村 英一

抗生物質

8. 抗生物質.....細谷 省吾.....168
小松 信彦

酵 素

9. 生体酸化還元.....須田 正己.....197
加 藤 昭

生体機能

10. 筋 肉	名取 礼二	260
11. 神経系の機能代謝	岡本 彰祐	277
遺伝と発生		
12. 遺 伝	辻田 光雄	299
13. 発 生	石田 寿老	327
微生物化学		
14. 微生物化学	木村 廉	347
栄 養		
15. 栄 養	児玉 桂三	377

1. 複合多糖類 (ポリウロナイド)

§1. 緒言	1	§6. ポリウロナイドの性質	9
§2. ポリウロナイドの分離 および精製	2	§7. プロトポリウロナイド	10
§3. ポリウロナイドの構成単位	3	§8. ポリウロナイドの形状と 機能との関係	12
§4. ポリウロナイドの化学構造	4	§9. 結語	14
§5. ポリウロナイドの分子形状	7		

§1. 緒言

生物体の炭水化物成分中、多くの部分はいわゆる複合多糖類として存在している。これらはペクチン質¹⁾、植物性粘質物²⁾、植物性ゴム質物²⁾、ヘミセルローズ (ポリウロナイドヘミセルローズ)³⁾、ゲル形成物質⁴⁾、細菌多糖類⁵⁾ などと呼ばれて極めて広くまた多量に分布し、天然高分子物の特殊な部分を占めている。これらは化学構造上の差によつて分類されたものでなく、単に水に対する物理的な挙動とか、またその出所とかによつて区分せられたものである。と言うのはその化学構造が複雑なためにこれに基いた正確な分類がいまだできないからである。

これらの多糖類はいずれも分子の構成単位としてウロン酸を含んでいるので、ポリウロナイド polyuronide とも総称される⁶⁾。自然界ではこれらは通常単一ではなく、複雑な形態で存在しているらしく、生体より分離したポリウロナイドは単一な場合は少く、その物理的性質や化学的性質も確定していない場合が多い。すべてアルコールには不溶であるから、水、アルカリまたは蓆酸アンモニウム溶液などで抽出して、これに多量のアルコールを注加すれば無定形の粉末として分離できる。水には溶解して粘液となるか、あるいは膨潤してゼラチン状になる。ルテニウムレッドによつて染色され⁷⁾、ナフトレゾルシノールによるウロン酸の呈色反応を示す⁸⁾。自然にあるままの状態ではフェーリング溶液を還元しない。強酸の希薄溶液と共に加熱すると加水分解を受け、ウロン酸の他に種々の還元糖を生ずる。ペクチン酸やアルギン酸はそれぞれ D-ガラクチュロン酸及び D-マンニユロン酸のみの重合物であるが、植物性粘質物、植物性ゴム質物、ヘミセルローズなどはウロン酸と種々の単糖類との共重合物となつている。

ポリウロナイドの分子内ではこれらの構成単位はグリコサイド結合をなしており、全体として複雑な高分子酸をなしている。詳細な構造の明かにされたものは少い。

またポリウロナイドの生体内における役割に関しても、従来から、例えばヘミセル

ローズは細胞膜の成分として支持作用をしているとか、ペクチン質や粘質物は養分や水分の保有、運搬に関与しているとか、またゴム質物は病的な産物であるとか言うように漠然と考えられて来ただけである。

いずれにしても、複合多糖類の化学は有機化学的にも生物化学的にも興味の深い未開の分野であると言える。漸く最近、優れた有機化学的な方法他に、物理的な研究方法も取り入れられ、また高分子化学的な考察を行うことにより、多少の光明が持ち来たされたかに見える^{9, 136)}。

以下主として植物界のポリウロナイドの化学の最近の状況を概説する。

§ 2. ポリウロナイドの分離および精製

生物体よりポリウロナイドを分離する一般的な方法は、粉碎した試料を予め温いベンゼン、アルコール、または両者の混合物で抽出して樹脂、テルペン類などを除いた上で適当な溶剤で抽出する。植物性粘質物、水溶性ペクチン質およびある種の海藻ゲル形成物は水に溶解する。不溶性ペクチン質は 0.5% 蓚酸アンモニウム溶液で抽出され¹⁰⁾、またヘミセルローズは 2~17% 苛性ソーダ溶液で抽出される¹¹⁾。木材からヘミセルローズを分離する際にリグニンがその溶出を妨げる場合には、原料を水中に分散して、塩素ガスで処理し、次に多量のアルコールと加熱して塩素化リグニンをまず溶解し去り、冷い 5% アンモニア水でペクチン質を抽出してから、アルカリでヘミセルローズを抽出する¹²⁾。抽出液にアルコールまたはアセトンを多量に加えるとペクチン質やヘミセルローズはアンモニウム塩またはソジウム塩となつて沈殿する。あるいは抽出液に希塩酸を加えて微酸性にしてからアルコールまたはエタノールを加えると遊離酸として沈殿される¹³⁾。または植物体を塩素化してから 3% のエタノールアミンを含むアルコールで抽出してホロセルローズ *holocellulose* を分離し、これを通常の方法で分別する場合もある¹⁴⁾。

この様にして分離されたポリウロナイドは多くの場合、なお不純物を含んでいる。結晶させて精製できないので、できるだけ無機物や他の有機物を除き、種々の分別方法によつてできるだけ一定した組成のものにするのである。ある場合には透析または電気透析も有効であり¹⁵⁾、また僅かに酸性にした溶液にアルコールを加えて沈殿させることを幾回か繰返せば、無機の不純物は簡単に、かなり十分に除くことができ、また同時にリグニンその他の不純物も幾分除去される。しかしリグニンを除くには、臭素、塩素、酸化塩素、次亜塩素酸ソーダなどで処理するとよい¹⁶⁾。

ポリウロナイドの混合物は水とアルコールとの混合物によつて分別溶解するか、または一旦水または希薄アルカリに溶解してから少しずつアルコールを加えて分別沈殿させて分離することができる¹⁷⁾。硫酸銅溶液またはフェーリング溶液を加えてポリウロナイドを沈殿させてセルローズと分別することも便利な方法である¹⁸⁾。またポリウロナイドをアセチル化物としてクロロホルムなどの溶媒を用いて分別することもあ

り¹⁹⁾、またメチル化物として減圧蒸溜またはセルローズカラムによるクロマトグラフによつて分別する方法もある。ことにセルローズカラムによるクロマトグラフの利用は少量の試料でしかも能率よく分離できる点で優れており、漸次有力な手段として普及しつつある²⁰⁾。

しかし、この様な精製処理を行うことは、ポリウロナイドの分子に解重合その他何等かの変化を起させる点も十分考えなければならない²¹⁾。精製度の基準を何処に置くかと言うことは重要な問題である。精製してできるだけ単一な物質を取出すことは研究の便宜上のことであつて、その物からもとのポリウロナイド全体を説明するには余程慎重を要する。

なお、単一なものと言つても、これは高分子物の常として重合同族列の混合物で、いわゆる異量の均一のものであることは勿論のことである²²⁾。

§ 3. ポリウロナイドの構成単位

ポリウロナイドの分子構造を知るには、まずこれを加水分解して、生ずるウロン酸、糖類、その他の成分を確認しなければならない。

ポリウロナイドの分子内に存在する炭素—酸素結合の形式には、エステル型、エーテル型、グリコサイド型の3種がある。

エステル型の代表的なものはペクチニン酸のメチルエステル基にみられ、これは冷い希薄アルカリ²³⁾、酸²⁴⁾、またはある種の酵素の作用によつて容易に分解される。

メチル基がエーテル型に結合したものはある種の植物性ゴム質物やヘミセルローズの中のウロン酸基にみられる²⁵⁾。またアカニレの粘質物中には3-メチル・ガラクトーズが見出されている²⁶⁾。この様な結合は普通の条件では加水分解され難く最後まで残ることが多い。それで各種の加水分解生成物の各部分についてメチル基をテストすればメチル基の結合する単位糖がわかる。そしてその結合している炭素位置を決定するには更に複雑な手段を要する。Jones²⁷⁾ がハコヤナギのヘミセルローズの成分糖として4-methyl-D-glucuronic acid を確認しているのはこの例である。

グリコサイド結合の内、フラノサイド型のもは容易に加水分解を受ける。無機酸の1% 溶液と加温すると数時間内に完全に加水分解が起る。これに反してピラノサイド型の結合はこの様な温和な処理では分解を受けない。

また α -グリコサイド結合は β -グリコサイド結合に比較してはるかに容易に分裂される。

ウロン酸のピラノーズ型がその還元性基で他の糖に結合している場合は非常に強固なもので、これを完全に加水分解するためには4% の濃度の無機酸を120°C で10~24 時間作用させねばならない²⁸⁾。そしてその様な強烈な処理はウロン酸自身を破壊してしまうことが多い。しかしアルギン酸を加水分解するには、冷い80% 硫酸を用いるか、2.5% 硫酸を100°C で作用させるのが適當である²⁹⁾。加水分解の困難な

多糖類には鹽酸を用いると分解に都合がよいと言う報告もある³⁰⁾。

一般にポリウロナイドはメチル化すると加水分解が幾分容易となる。また水素化リチウムアルミニウムや水素化ソデウム硼素でカーボキシル基を還元してから加水分解すればウロン酸は対応した糖となつて得られる³¹⁾。

ポリウロナイドを酵素によつて加水分解する時は、生成物が更に分解することがほとんどない上に、グリコサイド結合が α -型か β -型かのいずれかを知ることができて都合がよい。塩酸、硫酸、蓚酸などを適当に使用する時は分別加水分解を行うことができて、アルドトリウロン酸³²⁾ やアルドビウロン酸³³⁾ が生ずるので、これらの物から各構成単位について詳しい知識を得ることができる。メタノリシス¹³⁵⁾ やアセトリシスも有効な場合がある。

酸で加水分解した場合には、通常はアルカリまたはアルカリ土金属の炭酸塩で中和するとウロン酸やアルドビウロン酸はそれらの塩となるので、アルコールを加えて沈澱させ、糖類はアルコール溶液として得られる。ウロン酸の塩は、イオン交換樹脂を通過させて無機イオンを除けば遊離酸が得られる。

自然界に生ずるウロン酸は D-グルキユロン酸、D-ガラクトキユロン酸および D-マンニユロン酸のいずれかであり³⁴⁾、2種類の異つたウロン酸を同一分子内に含むポリウロナイドはいまだ知られていない。

また糖類として最もしばしば見出されるものは、D-グルコース、D-ガラクトーズ、D-マンノーズ、D-キシロース、L-アラビノーズ、L-ラムノーズ、などである。その他の糖もまれには見出された例がある。通常ペーパークロマトグラフによつて簡単に認定出来る³⁵⁾。

このほか、ポリウロナイドの加水分解生成物には、糖類以外に種々の物質が見出される。これは夾雑物と云うよりはポリウロナイド分子の構成成分の一つと見られることが多い。寒天に硫酸基の存在することは周知のことであるが、ペクチンやコンニャクマンナンには少量のアセチル基や磷酸基が見出される。またある種の粘質物は加水分解によつてセルロースを分離し、ポリウロナイドの物理的性質や生体内の機能を考究する上に興味が持たれている。

§ 4. ポリウロナイドの化学構造

ポリウロナイドの基本的な分子構造は、ウロン酸と単糖類とがグリコサイド結合で鎖状に縮重合したものである。ウロン酸の含有量は種類によつて色々ある。

ウロン酸の含有百分率およびしばしば遊離のカーボキシル基の滴定結果からポリウロナイドの平均当量が計算される。これはまた還元性基やメトキシ基のような特徴のある基からも計算される。この平均当量はポリウロナイドの分子の大きさを決定するには大した意義はないが、分子内に繰返し配列される反復単位の大きさを決定するのに役立つ場合が多い。ポリウロナイドを緩やかな条件で処理すると、分子内の比較的弱

い結合部分だけが分解され、ポリウロナイドの根幹となる構造体を効果的に見出すことができる。例えばピナンカツラの粘質物は加圧下で水と共に 120~125°C に3時間加熱分解すると D-キシロースと D-グルクェロン酸とを成分とする多糖類を生ずる³⁶⁾。

さらにこれを適当な条件で部分的加水分解を行つてアルドビウロン酸その他のオリゴ糖類となし、それらをしらべて単位糖がもとの分子中で占める相対的位置を知ることができる。アルドビウロン酸³³⁾はウロン酸の還元性基が他の糖とグリコサイド結合をした構造をとるもので、この結合は極めて強固で加水分解を受け難い。腐植土の中にも未分解のウロナイドが多く含まれているのはこの間の事情を物語るものであると言われる³⁷⁾。

構造決定に対して最も有力な方法はこれを完全にメチル化してから、完全に加水分解して、その生成物を見る方法である。しかしポリウロナイドのメチル化や、メチル化物の加水分解は他の多糖類の場合に比較して概して多くの困難を伴う。ペクチン酸を完全にメチル化するためには、ジメチル硫酸・苛性ソーダ試薬、酸化タリウム・沃化メチル試薬あるいは酸化銀・沃化メチル試薬を連続して作用させなければならない³⁸⁾。そしてメチル化ペクチン酸を完全に加水分解するためには、塩化水素を含んだメタノールと共に封管中で 115°C で長時間反応させなければならない³⁸⁾。ペクチン酸³⁹⁾ アルギン酸⁴⁰⁾ など比較的単純な構造のものから、ダムソンガム⁴¹⁾、サクラゴム⁴²⁾、メスキートゴム⁴³⁾ などかなり複雑なものまで、この様な方法で構造が解明されている。Chandaとその共同研究者⁴⁴⁾はこのメチル化法を巧妙に改良した方法を報告している。すなわち彼等はメチル化アルギン酸を 98% 蟻酸で加水分解し、生成物を塩酸メタノールとジアゾメタンとでメチルエステルにし、更にこれを水素化リチウムアルミニウムで還元した。生じたものをセルローズカラムのクロマトグラフによつて分離して、多量の 2,3-dimethyl mannose と微量の 2,3,4-trimethyl mannose, monomethyl mannose および dimethyl glucose を得た。この結果によつて、アルギン酸は β -D-マンニユロン酸が 1,4-グリコサイド型結合をしていることが確証された。また末端基の量から重合度を計算すると約 100 となる。またこの場合に得られた微量の dimethyl glucose は不純物によるのか、それとも反応中にマンノーズが変化したものか判らない。

ヘミセルローズ類も一般に複雑な構造を有している³⁾。例えばナシの細胞膜のヘミセルローズ⁴⁵⁾はキシランを主体とするものであるが、粗製のものは 90% のキシロースの他に少量のグルコース、ガラクトースおよび微量のアラビノースを含む。これを銅化合物にして精製したものをメチル化し、その加水分解生成物から構造を推定すると、キシロピラノーズが 1,4- β -グリコサイド型結合で次の様に連結したものであると考えられる。

この主鎖に対してさきのグルコース、ガラクトース、アラビノースなどがどの様に結合しているかは明かでない。すなわちこれらの糖類がすべて結合して一つの巨大分

る⁵⁶⁾。

ポリウロナイドを分離、精製するときの処理方法によつてもこれらの微量成分の量は著しく左右される。これらの事柄から見ても、ポリウロナイドの眞の構造の究明は非常に困難であることがうかがわれる。

§ 5. ポリウロナイドの分子形状

化学構造の研究結果から、ペクチン酸⁵⁷⁾、アルギン酸⁵⁸⁾、トラガカント酸⁵⁹⁾、pneumococcus type III 多糖類¹³³⁾などは枝鎖のない直鎖構造をもち、これに対しアラビン酸⁵⁸⁾、ダムソンガム⁴¹⁾、メスキートガム⁴³⁾、多くのヘミセルローズ類³⁾などは分枝した構造をもち、ウロン酸基は枝鎖の方にある。

それらの分子の大きさ、つまり平均分子量は一般の高分子物質の場合と同様にして求められている。試料の種類や調製法及び測定法によつてかなり測定値に差がみられる。例えばニトロ化ペクチン酸について、滲透圧及び粘度の測定からは 30,000~100,000 なる値が得られ⁷⁰⁾、超遠心法による値も大体この程度である⁷¹⁾。リンゴ、ナシ、スモモなどのそれは 25,000~30,000、またオレンジでは 40,000~50,000 の値が得られている。数平均分子量と重量平均分子量の比から試料の均一度が知られる。Speiser 及び Eddy⁷²⁾ はニトロ化ペクチン酸を、また Owens など⁷³⁾ はフロビオン化ペクチン酸を夫々分別して分子量分布を研究している。

一般に鎖状高分子は溶液中では周囲の溶媒分子の熱運動の影響を受けてマイクロブラウン運動を行つている。従つてその形状は分子内及び分子間の作用がない場合には、理論的には分子が線状に完全に伸びた形と、球形にかたく絡み合った形との両極端の間にあらゆる形態を取り得るわけである。しかし実際には分子内および分子間の作用、溶媒の作用、その他の外的条件によつてこの形状にはある制限を受けるものである。ポリウロナイドは分子内に多数のカーボキシル基を有し、それが電離するためにその影響を受けて、分子は硬直した形状を取りやすい。即ちいわゆる高分子電解質としての特性を示す^{74,136)}。

ポリウロナイドの溶液について最近報告されているものに、ペクチン酸⁶⁷⁾、アラビアゴム⁷⁵⁾、アルギン酸¹³⁴⁾の滲透圧、ペクチン酸⁷⁶⁾、カラヤゴム⁷⁷⁾の粘度、ペクチン質⁷⁸⁾の流動複屈折、ペクチン酸⁷⁹⁾、カラヤゴム⁷⁷⁾、トラガカントゴム⁷⁹⁾、の超遠心機による沈降の測定、アラビアゴム⁸⁰⁾、ペクチン質⁸¹⁾の電気泳動の測定などがある。

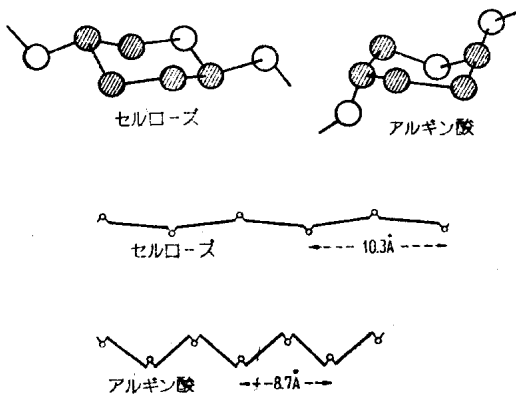
諸種の原因によつてこれらの諸物理的性質の測定値、従つてそれより判定した分子形状は多少の不確実さのある場合が多い。

例えば Saverborn⁶⁹⁾ が水溶液中のペクチン酸の分子形状を種々の方法で研究した結果によると、分子量のよほど大きな場合でない限り、粒子の幅は常に 10 Å であり、長さは 730~4500 Å の範囲にあることがわかつた。これによつてペクチン酸の粒子は伸びた形をしていることは確かで、従つてその鹼化生成物であるペクチン酸

も同じ形状を取るものと考えて差支ない。また Owens など⁶⁷⁾は種々のペクチン酸の粘度および滲透圧を測定し、極限粘度から長さ対幅の比を算出して 53~165 の値を得て、これらのペクチン酸が水溶液中で棒状の形をとると結論した。

コンニャクマンナンをニトロ化して酢酸イソアミルに溶解して光散乱法によつて測定すると、分子量は 271,000、分子長は 1380 Å (コイル状として)で、分子形態はニトロセルローズと類似して相当伸びた形であることが知られている⁶⁸⁾。また流動複屈折の測定からみると、アルギン酸は溶液中では十分伸びた形をしていると言う⁶⁹⁾。トロロアオイの粘質物は水溶液中ではアルギン酸ソーダと似た形状をとることが見出されている⁶⁹⁾。

ポリウロナイドは固態では一般に無定形であるが、これを X 線廻折法によつて研究されたものがある。例えばアルギン酸を繊維状にして、X 線解析により繊維周期を求めると、8.7 Å であることが知られる。セルローズのそれは 10.3 Å であるから、ヘキソピラノーズ環の C₁ と C₄ とがグリコサイド型酸素に結合する原子手の方向に 2 通りあることがわかる。Astbury⁶¹⁾によれば、アルギン酸の場合は、ピラノーズ環がグリコサイド型酸素に連結する角度は Sachse の椅子型構造の様に張力の少い様式であり、これに対してセルローズでは繊維軸に沿つて長い平均単位長を持つたかなり偏平な配置をもつと言う。つまりセルローズの場合は 2 つの環は互いに約 20° の角度をなすが、アルギン酸の場合はこれが約 90° である。このためにアルギン酸はセルローズの様に 1,4-β 型結合をして直鎖構造を取るにも拘らず、その構造は幾分不規則でねじれやすいのである。次図はこれを示す⁶²⁾。



ペクチン酸はアルギン酸と同じ型式の構造で、たゞ α , β の差があるだけである。しかし X 線解析によるとアルギン酸の繊維は 1 周期内に 2 箇の単位を含み、2 回ラセン軸形をとるのに対し、ペクチン酸の繊維では周期は 13.0 Å で、これは明かに 1 周期内に長さ 4.3 Å の単位が 3 箇あり、つまり連鎖が 3 回ラセン軸の立体構造をとる。アルギン酸ソーダは繊維周期は 15.0 Å で、単位長は 5.0 Å であるから 3 回ラセン形をとるが、ペクチン酸ソーダの繊維周期や単位長はペクチン酸と大差はない。

Palmer など⁶³⁾は、この様にガラクトキロン酸の連鎖がいずれも 3 回ラセン対称をもつのは、グルキロン酸やマンニユロン酸の連鎖よりも屈曲性が少ないことを説明するものであると言う。しかし Palmer 及び Ballantyne⁶⁴⁾ が種々のペクチン酸エス

テルについて調べた所では、これらはいずれも2回ラセン対称をもち、これをケン化すると幾分扁平な立体構造に変わり、結晶化しやすくなることが知られた⁸⁵⁾。またアルギン酸とアルギン酸ソーダでも、ラセン対称を異にし、同時に環の連結に異つた型の立体構造を取るわけであるが、この様に分子内振動のある適当な条件のもとでは一方の形から他方へ移ることができるのは興味のあることと言える。

§ 6. ポリウロナイドの性質

ポリウロナイドの物理的性質に関しては、アルギン酸、ペクチン酸などについてはかなりの研究があるが、その他の粘質物やゴム質物についての研究は少い。これらは何れも(ことに溶液の性質の研究)は主としてポリウロナイドの分子形状や分子量の推定を目標としたものであり、すでに述べたところである。

ポリウロナイドの水溶液に重金属イオン⁸⁶⁾、アルコール、砂糖などを加える時にゲル化を起すことがある。ゲル化はその程度に色々あるが、要するにイオン結合、水素結合、van der Waals 力などによる三次元的な網状構造の形成によるものとされている。アルギン酸やペクチン酸の様に簡単な直鎖構造のものは硬いゲルをつくりやすいが、植物性ゴム質物の様に分岐構造のものそれは軟い。もとの分子の長さ⁸²⁾、側鎖の数と種類⁸³⁾などによつてもゲル化の状態が異なる。温度や pH⁸⁴⁾などもこれに影響を与える。

硼酸または硼砂によるゲル化はポリウロナイドの構造と深い関係があることが報告されている⁸⁵⁾。

一般にこの様なゲルの生成条件、構造、性質の研究が、生体内におけるポリウロナイドの状態や機能を推定するのに大きな意義を有していることは言うまでもない。

さて、ポリウロナイドを化学的または酵素的に分解して、その反応の様子を見た研究は比較的多い。

ペクチニン酸を加水分解する場合には、反応条件によつて脱エステルとグリコサイド加水分解との内いずれか一方がより容易に進む。即ち温度と pH とを変えることによつて反応生成物に相違がある。例えば、0.05 N-塩酸で加熱する時は脱エステル化の方がグリコサイド分解よりもより速かに起る⁸⁷⁾。また 55°C 以下で pH 0.3~2.8 の間の条件でも同様である⁸⁸⁾。しかし 80~100°C で pH 2.7 ではその反対に連鎖の分裂の方が速かに起ると言う⁸⁹⁾。

一般にポリウロナイドを無機酸と加熱する場合には分子は解重合し、更に構成単位が分解し、フルフラールその他の物質を生ずる⁹⁰⁾。

アルカリ的作用によれば、ペクチニン酸の脱エステル化は極めて容易に起る⁹¹⁾。温度を高めると分子に更に進んだ崩壊が起る⁹²⁾。ことに酵素が存在するところの崩壊が著しく促進される⁹³⁾。

ペクチニン酸の酵素による分解はまた多少異つた様相を示す⁹⁴⁾。即ち酵素による脱

エステル化は酸やアルカリの作用による場合と異り、エステラーゼは連鎖に沿つて端から順次に反応して行くと言われる⁹⁵⁾。そしてポリガラクチュロナーゼによる連鎖の分解には予め一部分が脱エステルされることが必要で、これはこの酵素が作用するためには少くとも隣接した2つのカーボキシル基が遊離であることが必要だからであると言われる⁹⁶⁾。

ポリウロナイドの酸化分解は植物生理の上からも重要な意義をもつものである。これは過酸化水素でも起されるが、アスコルビン酸その他のエンヂオール型の化合物が酸素または適当な水素受容体と共存する時でも起される。過酸化水素とアスコルビン酸とが同時に働く時には著しい相乗作用がある⁹⁷⁾。生体内のペクチン質の酸化分解機構に対して、Kertesz⁹⁸⁾は過酸化水素が有力な役目を果していると言い、Deuel⁹⁹⁾はアスコルビン酸が自己酸化によつてペクチン質の酸化を誘発するからこの方が重要であると言つている。

あらゆる高分子物質の場合のように、これらのすべての分解反応における生成物は単一なものではなく、種々の中間生成物を含んだ混合物で、その分解反応の機構はほとんど明かでない。単に溶液の粘度の低下の様子などから分解の模様をうかがうにすぎない様な例が多い。

§ 7. プロトポリウロナイド

ポリウロナイド分子が生体の組織の中でどんな姿で存在しているかと言う事は、この物の生理作用に関連して重要な問題である。しかし、このいわゆるプロトポリウロナイド *protopolyuronide* の構造は一層不明の点が多い。

ポリウロナイドのカーボキシル基が無機成分と結合して塩をつくる以外に、セルローズやリグニンなどの細胞膜質と結合しているか否かと言うことは何時も問題となっている¹⁰⁰⁾。Anderson など¹⁰¹⁾は硬材のヘミセルローズが熱水で抽出され難いにも拘らず、一度苛性ソーダで溶出された後では水に可溶性になる事実から、ヘミセルローズがカーボキシル基で細胞膜の或成分に結合しているのではあると言つている。また塩素などを利用して脱リグニンの処理をするとヘミセルローズはアルカリによつて植物体より抽出されやすくなるが、これはヘミセルローズとリグニンとの間の結合が切れるためであると言われている¹⁰²⁾。しかしまた、これはヘミセルローズが酸化または解重合などの変化を受けるのによつてと考えることもできる¹⁰³⁾。プロトヘミセルローズはセルローズともカーボキシル基によつて主原子価的に結合していると言われていたが、しかし単に水素結合によるものかも知れないのである。

プロトペクチンも他の細胞構成成分と結合して一つの巨大分子をつくつていると言うことが Meyer¹⁰⁴⁾ 以来信じられているが、その架橋結合の本性が問題である。Henglein¹⁰⁵⁾はカーボキシル基が多価金属イオン、ことにカルシウムを仲介して他成分と結合しているのではないかと言う。この様なイオン結合は実際に証明されたわ

けではないが、細胞組織中のプロトペクチンの物理的性質や、この組織からペクチン酸が比較的容易に抽出される事実からこの様に想像されると言っている。つまり、プロトペクチンではペクチニン酸分子のあるカーボキシル基はセルローズその他の成分とイオ的に結合して全体として三次元の網状構造をつくつていていると言っているのである。ペクチニン酸のメトオキシル基含有量が多くて網状化度が低い時は、プロトペクチンは強い膨潤性を示し、これに反してメトオキシル基含有量が少なくてカルシウム含有量が多い時は網状化度が高く、親水性が少なくて機械的強度が高い⁽⁹⁾。植物の成長中にプロトペクチンの生理作用が変わることは、このメトオキシル基とカルシウム基との量が次第に変化することによつてうかがわれる⁽¹⁷⁾。

テンサイやアサのプロトペクチンは網状化度の高いものであるが、これを薄い無機酸と加熱してペクチン酸を抽出しても重合度の高いものは得難い。それはその様な条件では、分子間結合の開裂以外に分子内のグリコサイド結合の加水分解も起りやすいからである。高重合度のペクチン酸を得るためには、網状化度の低いプロトペクチンを試料にえらび、例えば比較的低温で弱い酸性の溶液で処理してグリコサイド結合の分解をできるだけ少くして、ただ分子間の結合だけを切る様にする必要がある。

Henglein など⁽¹⁸⁾ はプロトペクチンをつくり上げている結合は、リン酸基によるイオン結合、カーボキシル基による結合、van der Waals 力による弱い結合などであると述べている。そしてこれを水加反応に関係づけて説明している⁽¹⁹⁾。

植物性粘質物などが生体内に粘液としてどの様に存在するかと言うことは未だ明かでない。

プロトポリウロナイドの分子の実際の大きさは未だ判らない。

またこの様な分子が生体内に生成される過程も今日なおほとんど判つていない。恐らく他の多糖類の場合と同様に酵素による trans-glycosidation によつてつくられるものであるに違いない⁽¹⁰⁾。各連鎖がつくられる時は、独特の酵素系的作用によつてそれぞれの構成単位糖が遊離の時に通常有する型のまま連結されるらしい⁽¹¹⁾。

天然物よりペクチン酸を分離する際に常にアラバンおよびガラクトンが随伴され⁽¹²⁾、またキシロース、グルコースおよびグルキユロン酸も、単糖類のままあるいはそれぞれの重合物として相伴つて見出されることが多い⁽¹³⁾。それで生体内でその立体化学的關係からみて、ヘキソースが酸化されてヘキスロン酸になり、次でこれが脱炭酸をしてペントースになると言ういわゆる脱炭酸説が仮定されている⁽¹⁴⁾。

しかし Hirst など⁽¹⁵⁾ が落花生のペクチン質より分離したアラバンはフラノーズ型構造をなし、ガラクトンは β -グリコサイド型結合をしていることが見出された。ペクチン酸は既述の如くガラクトン酸のピラノーズ環が α -グリコサイド結合で連結した構造をとる。それで脱炭酸説を正しいものとすれば、ヘキソースは生体内で一旦加水分解されて遊離単糖類となつた上でヘキスロン酸に酸化され、これが再び重合してポリウロナイドになり、次に必要に応じてポリウロナイドが加水分解されてヘキスロン酸となつた上で脱炭酸反応⁽⁹⁾を受けてペントースになり、アラビノーズの場