

## Biliverdin の赤外部分光化学的研究

## 第 3 編

## Biliverdin の曹達塩の主として赤外部吸収像について

岡山大学医学部第一内科教室 (主任: 小坂教授)

仲 原 節

〔昭和 34 年 9 月 28 日受稿〕

## 緒 論

Bilirubin の曹達塩については C. E. Newman の実験を採用して H. Fischer は mononatrium 塩と dinatrium 塩のあることを記載した。教室木村は可視部吸収像と diazo 反応の態度からこれに検討を加え、進藤は赤外部吸収像の検討を行なっている。その際進藤は biliverdin についてもその赤外部吸収像につき触れたが、取扱かつた試料が第 1 編において著者が明らかにしたように不純なため明確な結論は得られなかつた。ただ bilirubin の場合と同様に propion 酸基において塩形成をいとむだろうと結論している。

そこで著者は第 1, 第 2 編において純粋 biliverdin の赤外部吸収像を明確にした機会にその曹達塩についても赤外部吸収像を明らかにしようと試みた。

## 実験材料並びに方法

## 1. biliverdin

第 1 編において用いた L. Light 会社製の biliverdin 及びこの biliverdin より第 1 編において検討した方法に従い精製したものをを用いた。

## 2. 吸収 spectrum の測定装置及び測定方法

第 1 編と同様に行なつた。

## 実験成績

1) 市販 biliverdin 10 mg を N/10 苛性ソーダ 0.7 cc に溶き、調製直後に常温下で減圧吸引して枯濁粉末としたものの赤外部吸収像。

biliverdin 10 mg の sodium 双塩形成の N/10 苛性ソーダの計算量は 0.35 cc であるが、この度は 0.70 cc を用いた。即ちその苛性ソーダに溶解させた直後、常温で減圧吸引し、枯濁粉末にしたもの

を Nujol-paste 法によりその赤外部吸収像を測定すると、図 1 の如き結果を得た。即ち

Fig. 1



a) 2.92  $\mu$  ~ 3.03  $\mu$  に O-H と N-H 伸縮振動  $\nu$  OH 及び  $\nu$  NH による吸収帯を 1 個の吸収として認む。これは本試料が吸湿性なる為、水の影響によりやや巾の広い単一の吸収となつた。

b) 5.91  $\mu$  ~ 6.46  $\mu$  に亘る巾の広い吸収は carboxylate ion の吸収と認める。vinyl 基の  $\nu$  C=C 並びに共軛二重結合に依る吸収は ion の吸収に隠蔽されている。

c) 10.36  $\mu$  に vinyl 基の CH 面外変角振動  $\sigma$  CH による吸収帯を認む。

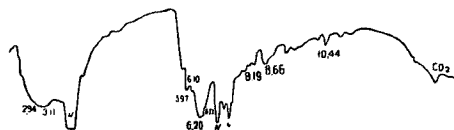
d) 7.20  $\mu$  以上の吸収については充分解し得ない。

2) 純粋と考えられる biliverdin 10 mg を N/10 苛性ソーダ 0.7 cc に溶き、調整直後に常温下で減圧吸引して枯濁粉末としたものの赤外部吸収像。

1 と同様の方法でその赤外部吸収像を測定してみると、図 2 の如き結果を得た。即ち

a) 2.94  $\mu$  ~ 3.11  $\mu$  に O-N と N-H の伸縮振動

Fig. 2



$\nu$  OH 及び  $\nu$  NH による吸収帯を1個の吸収として認める。

b) 5.97  $\mu$  及び 6.33  $\mu$  附近の巾の広い carboxylate ion の吸収を認む。

c) 6.10  $\mu$  に vinyl 基の  $\nu$  C=C による弱い吸収を認む。

d) 10.49  $\mu$  に vinyl 基の CH 面外変角振動  $\delta$  CH による吸収を認む。

### 総括並びに考按

L. Light 会社製 biliverdin に苛性ソーダを加えて溶解した後、これを枯濁して赤外部吸収像を求めてみると、第1編において明らかにした苛性ソーダ添加前の赤外部吸収像に比し、5.82  $\mu$  の carboxyl 基の C=O 伸縮振動  $\nu$  C=O による吸収帯は明らかでなく、少なくとも単独の吸収帯として出現せず、5.86~6.04  $\mu$  に巾の広い carboxylate ion の吸収帯と認めた吸収は更に広く、5.91~6.46  $\mu$  に亘る吸収帯となつてゐることである。この変化を教室の進藤も認めており、これは biliverdin の propion 酸基において sodium 塩を形成した結果と考えた。

そこで第1編で精製に成功した biliverdin を用い、これを苛性ソーダに溶かし、前同様に枯濁乾燥して赤外部吸収像を求めてみると、その吸収像は精製 biliverdin のそれと異なり、2.94 $\mu$ ~3.11  $\mu$  の O-H と N-H の伸縮振動  $\nu$  OH 及び  $\nu$  NH による吸収帯を1個認め、5.88  $\mu$  の carboxyl 基の吸収は消失し 5.97  $\mu$  に核ないし吸湿性の為に現われる吸収及び 6.20~6.40  $\mu$  にかけて巾の広い吸収を認めた。6.20~6.40  $\mu$  は carboxylate ion の吸収と考えられ、sodium 塩の形成が考えられる。本吸収像は共鳴のため C=O の bond order が1.5となり、極めて長波長に移動したものと考えられる。尚 2.94  $\mu$ ~3.11  $\mu$  の吸収帯が巾広い1個の吸収となつたのはこの場合水の影響によるものと考えられる。

従つて carboxyl 基のみを有する biliverdin については苛性ソーダにより明瞭にその carboxyl 基を失い、塩形成を証明するが、不純な L. Light 会社

製の biliverdin では苛性ソーダ添加により carboxyl 基の単独の吸収は消失するが、5.91~6.46  $\mu$  に巾広い吸収を認め、純粋な biliverdin においてえた塩形成後の carboxylate ion の吸収帯 6.20  $\mu$ ~6.40  $\mu$  より著るしく広い、即ち進藤らにより不純の biliverdin において求められた 5.91  $\mu$ ~6.46  $\mu$  の巾広い吸収帯は塩形成後の carboxylate ion のそれ以外に 5.91  $\mu$  附近は carboxyl 基の吸収も含まれ、単一のものとは断じ難い。従つて L. Light 会社製の biliverdin について sodium 塩の形成を赤外部吸収像において求めることは誤りである。

### 結 論

L. Light 会社製の biliverdin と第1編の方法により精製した biliverdin に夫々苛性ソーダを計算量よりやや多量に加え、常温下で減圧吸引して枯濁粉末とし、その赤外部吸収像を求めてみると

1) L. Light 会社製の biliverdin では 5.82  $\mu$  の carboxyl 基の吸収は消失し、5.86~6.04  $\mu$  に巾広い carboxylate ion 吸収帯と認めた吸収は 5.90  $\mu$ ~6.46  $\mu$  に亘る吸収帯となつてゐる。

2) 精製 biliverdin では 5.88  $\mu$  の carboxyl 基の吸収は消失し、6.20~6.40  $\mu$  に sodium 塩の形成によると考えられる carboxylate ion の吸収帯を認めた。

3) 従つて精製 biliverdin は苛性ソーダの添加により sodium 塩の完全な形成を認めるが、L. Light 会社製の biliverdin では不完全で、biliverdin それ自体の不純によるもので、進藤の実験結果には訂正を要する。

(本研究には塩野義製薬研究所武田所長、佐々木鑑三先生、松井芳樹先生、吉田信男先生、並びに同製薬武田研究室、中川研究室、大塚研究室研究員諸先生方より多大の御指導、御便宜を賜つた。記して茲に深甚なる謝意を表する)。

### 主 要 文 献

- 1) Newman, C. E.: Brit. J. exper. Path. 9, 112 (1928).
- 2) 木村: 医学研究, 25巻, 93 (昭30).
- 3) 木村: 医学書院, 1巻, 465 (昭30).

- 4) 吉光: 医学研究, 25巻, 74 (昭30).
- 5) R. Lemberg: Biochem. J. 30, 1147 (1936).
- 6) 進藤: 医学研究, 27巻, 1 (昭32).
- 7) 中西: 化学の領域, 7, 209 (1953).

- 8) 化学の領域増刊, 21号 (1956), 赤外部吸収スペクトル特輯, 南江堂 (昭31),
- 9) 塩野義製薬研究所ベックマン分光光度計 DU 型理論と応用講習テキスト.

---

## Spectrochemical Studies on the Infrared Absorption Spectra of Biliverdin

### Part 3. Studies on the Ultrared Absorption Curve of Biliverdin Sodium Salt.

By

Takashi Nakahara

The First Department of Internal Medicine, Okayama University, Medical School  
(Director: Prof. K. Kosaka)

Observing the infrared absorption spectra of these both biliverdins, L. Light company made and the refined one (Part 1), after adding caustic soda slightly more than the calculated amount and decicated by vacuum sactioning in room temperature, and the following results were obtained.

1) In the absorption band of L. Light company made biliverdin, C=O streching vibration of the carbonyl group ( $\nu$  C=O) at  $5.82 \mu$  and a broad absorption band ranging over  $5.90 \mu$  to  $6.46 \mu$ . was seen instead of  $5.86 \mu$  to  $6.04 \mu$ . which was thought to be of the ionized carboxyl group.

2) In the absorption band of the refined biliverdin, no C=O streching vibration of the carbonyl group ( $\nu$  C=O) at  $5.88 \mu$ ., and the absorption band of the ionized carboxyl group was seen at  $6.20-6.40 \mu$ ., which was probably due to sodium salt formation.

3) In the refined biliverdin the perfect sodium salt formation was observed following the addition of caustic soda, on the other hand, it was imperfect in the L. Light company made biliverdin, probably due to impurity of the biliverdin itself. Therefore, some corrections would be necesseary for the Shindo's result in his experiment about this study.

---