もので、イヌリンのフルクトシッド結合の回轉運動が割合自由である事を示す。

(3) 多糖類分裂の $K-\alpha$ 曲線及び K_{∞}/K_0 値は多糖類結合様式の一判定法になる事を提唱した。即ち結合の回轉運動が拘束されているような場合には $K-\alpha$ 曲線は指數函数で、 K_{∞}/K_0 値は大、加水分解は困難である。回轉運動が割合自由な場合は $K-\alpha$ 曲線は直線となり、 K_{∞}/K_0 値は小、加水分解は容易である。

- (1) H. HIBBERT and E.G.V. PERCIVAL : *J. Amer. Chem. Soc.*, 52, 3995 (1930).
- (2) S. KNOOP : *Ann.*, 504, 26 (1933); 520, 34 (1935).
- (3) 祖父江, 石川 : 日化, 71, 25 (1950).
- (4) K. FREUDENBERG u. Mitarbeiter : *Ber.*, 63, 1510 (1930); 65, 1179 (1932); 66, 19 (1933); 68, 2070 (1935).
- (5) 櫻田 : 化研, 11, 1946).
- (6) W.N. HAWORTH : *J. Chem. Soc.*, London, 2690 (1928).
- (7) W.N. HAWORTH, E.L. HIRST and E.G. PERCIVAL : *J. Chem. Soc.*, 2384 (1930).

Zusammenfassung

In voranstehenden Untersuchungen über Hydrolyse von Cellulose und Stärke nahm ich an, dass die Spaltungsmechanismen der Polysaccharide von dem Drehungsvermögen der Glucosidbindungen abhängig sein. Um diese Hypothese nochmals zu bestätigen, wurde die Hydrolyse von Inulin untersucht. Die Abhängigkeit der Reaktionskonstante von Spaltungsgrad bei Hydrolyse des Inulins lässt sich wie bei Stärke mit einer geraden Linie zeigen, und das Verhältniss von K_{∞} zu K_0 ist etwa 1,6. Dies bedeutet, dass die Spaltbarkeit zwischen Dimer und Polymer bei Inulin keinen grossen Unterschied aufweist, nämlich die Rotation der Fructosidbindungen in Inulin verhältnismässig frei sei. Durch die Untersuchungen des Verlaufes der $K-\alpha$ -Kurve und des K_{∞}/K_0 -Wertes bei Hydrolyse von Polysacchariden kann man deren Bindungsarten herausfinden. Bei denjenigen Polysacchariden, deren Glucosidbindungen in der Freiration bedingt sind, steigt die Reaktionskonstante exponentiell mit zunehmendem Spaltungsgrad an, und der K_{∞}/K_0 -Wert ist gross, während die Geschwindigkeit der Hydrolyse kleiner ist. Falls dagegen die Rotation von Glucosidbindungen verhältnismässig frei ist, wird die $K-\alpha$ -Kurve gerader, K_{∞}/K_0 -Wert kleiner, und die Hydrolyse leichter.

多糖類加水分解の動力學

(第 7 報) グリコールキチンの N -硫酸による加水分解

千 手 諒 一 (九州大學生産科學研究所)

昭和 26 年 2 月 5 日 受理

Ueber die Kinetik der Hydrolyse von Polysacchariden. VII. Mitteil.

Ueber Hydrolyse von Glykolchitin in N -Schwefelsäure.

von Ryoichi SENJU (Institut für Wissenschaft und Industrie der Univ Kyushu)

I. 緒 言 キチンは動物界の纖維素ともいわれるべき物質で、甲殻類、昆蟲類の骨格物質である。これはアセチルグルコサミンが纖維素におけるグルコースのように $<1,4>\beta$ -型に重合した鎖状高分子とされている。併し化學的には纖維素よりも更に頑強で、水溶性の誘導體は今日まで得られていない。従つて加水分解の動力學的な研究は全くなく、澱粉、纖維素、イヌリン等の加水分解の動力學的實驗結果と、キチンのそれとを比較する事が出来ない。キチンが化學的に極めて安定なのは、分子中にあるアミノアセチル基の強大なる凝集力によつて強固な結晶構造を形成している爲であろう。もしこの結晶構造を破壊する事が出来るならば、キチンといえども水溶性の誘導體に変化せしむる事が出来るであろう。著者はグリコール纖維素に關する經驗から、キチンに酸化エチレンを作用せしめて水溶性のグリコールキチン (G.Ch. と略稱す) を作る事に成功した⁽¹⁾。多糖類の C_2 の位置に他の原子團が結合すれば、加水分解の速度恒數 (K) と分裂度 (α) との關係はほぼ直線的となり、 K_{∞}/K_0 の値も 1.5 内外になる事は第 3 報 (グリコール纖維素の加水分解) において報告した所である。G.Ch. も第 1 圖からも分るように、アセチル基の立體妨害の爲に、加水分解の機構もグリコール纖維素のそれに類似するであろう事が豫想される。このような理由から G.Ch. の加水分解を試みたわけである。

Fig. 1. Glykolchitin

全く同じ要領で行った。末端基の定量も同じような注意が守られた。得られた結果は第1～2表の如くである。

Tabelle 1. Hydrolyse von Glykol-Chitin
in $N\text{-H}_2\text{SO}_4$ bei 70°

Zeit in Min.	Verbrauchte ccm $N/20\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$	Spaltungs- grad (%)	$K \cdot 10^4$
0	2.82		(4.40)
180	5.91	10.16	5.98
360	7.60	15.75	4.78
540	9.80	23.00	4.85
780	12.90	33.20	5.17
1020	15.70	42.41	5.47
1293	19.08	56.82	5.94
1515	21.66	61.84	6.38
1800	22.46	64.68	5.78
2085	24.92	72.73	6.23
2490	26.88	79.26	6.28
2820	28.92	85.60	6.94
3240	32.97	99.20	6.90
	33.20		

ロットすれば第2圖の如くである。グリコール繊維素と同じようにほぼ直線である。これは C_2 の位置にあるアセチル基の立體妨害によるものであろう。 70° と 80° の

Fig. 2. Beziehungen zwischen Geschwindigkeitshonstant und Spaltungsgrad bei Hydrolyse von Glykolchitin in N -Schwefelsäure.

Tabelle 3. Die kinetischen Daten der Hydrolyse von Glykolchitin und Cellulosesulfat.

	$K \cdot 10^4/\text{Sek.}$ (80°)	E (Cal)	$A \cdot 10^{14}$	ΔS^* (Cal)	$T\Delta S^*$ (Cal)	ΔF^* (Cal)
Glykolchitin	2.25	26.95	20.3	3.68	1.30	28.25
Cellulosesulfat	1.06	34.00	120.0	14.92	5.26	28.75

論じたように E の大小が結合エネルギーの大小を支配するものではない。故に E が等しいから結合様式も同じであると断定する事は早計である。結合力を支配するものはその賦活遊離エネルギー (ΔF^*) でなければならぬ。MEYER, WEHRLI 氏の如く活性化エネルギーが兩者同一であつたのは全く偶然の一致である。著者の N -硫酸による加水分解では兩者の E にはむしろ大きな差が認められる。然し ΔF^* については兩者に差が認められない。この事實は兩者のグルコシッド結合が少くとも加水分解的には同じであるという證である。 ΔF^* が同一であるにも拘らず活性化エネルギーに相違を生じたのは、アミノ基に結合したアセチル基の爲であらう。

總 括

(1) 水溶性のキチン誘導體グリコールキチン (G.Ch.) を調製し、その加水分解を行った。

II. G.Ch. の調製 カニの甲殻から G.W. RIGBY の方法で分離したキチンを既報⁽¹⁾ のような方法でグリコール化して精製した。

III. 加水分解の方法 試料 2.000 g を 150 cc の水に溶し、4 N -硫酸 50 cc を加え、硫酸纖維素の場合と

- Tabelle 2. Glykol-Chitin bei 80°

Zeit in Min.	Verbrauchte ccm $N/20\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$	Spaltungs- grad (%)	$K \cdot 10^4$
0	2.10		(1.35)
45	4.60	6.14	1.41
115	8.02	14.47	1.37
200	12.50	25.44	1.47
320	17.55	37.75	1.48
460	22.87	50.83	1.58
620	27.83	62.45	1.60
1010	35.02	80.60	1.62
1250	38.00	87.80	1.68
1510	40.11	92.98	1.70
2120	41.35	96.00	1.72
	43.00		

IV. 實驗結果の考察 表から分るように K は分

裂度 (α) と共に僅かながら増大する。 K と α をプロットすれば第2圖の如くである。これは C_2 の位置にあるアセチル基の立體妨害によるものであろう。 70° と 80° の速度恒数の温度係数から ARRHENIUS 及び EYRING の式によつて活性化エネルギー (E)、衝突因子 (A)、賦活エントロピー (ΔS^*)、賦活遊離エネルギー (ΔF^*) を求め、纖維素のそれらと比較すれば第3表の如くである。G.Ch. の E は纖維素のそれに比べ著しく小さい。然し賦活遊離エネルギーは兩者ほぼ同一である。K. MEYER, H. WEHRLI⁽²⁾ はキチンを 50% 硝酸中で分解し、その結果を濃鹽酸による纖維素の分裂反應と比較し兩者の活性化エネルギーが同じだからキチンは纖維素と同じ結合様式であると報告している。然し第2報で既に

(2) G.Ch. の加水分解速度恒數 (K) は分裂度 (α) と共に増大する。然しその増大率は僅か 1.5 倍に過ぎず、 K - α 曲線も誤差内で殆んど直線となる。これはアミノアセチル基の立體妨害によるものであろう。

(3) G.Ch. の加水分解の活性化エネルギー (E) は纖維素のそれ (34.0 Cal) に比べ遙るかに小さい。然し賦活遊離エネルギー (ΔF^*) は兩者において差がない。これはアミノ基がアセチル基でカバーされた爲であらう。然しその結果衝突因子 (A) は著しく小さくなっている。

(1) 千手, 沖増: 農化, 23, 432 (1950);

(2) K. MEYER u. H. WEHRLI: *Helv. Chim. Acta*, 20, 353 (1937); *C. A.*, 31, 3807 (1937).

Zusammenfassung

Die Hydrolyse des wasserlöslichen Chitinderivates (Glykolchitin) wurde untersucht. Die Hydrolysegeschwindigkeitskonstante von Glykolchitin steigt wie bei anderen Polysacchariden mit zunehmendem Spaltungsgrad an, aber ihre Zunahme ist über 50 Prozen tund die K - α -Kurve ist eine gerade Linie. Dies komme aus die sterischen Hinderung von Aminoacetylgruppe an C_2 . Aktivierungsenergie (26.95 K cal.) bei Hydrolyse von Glykolchitin, ist im Verhältnis zu derselben (34.00 Kcal.) von Cellulose kleiner, jedoch hinsichtlich der Aktivierungsfreienergie (ΔF^*) befinden sich keine Unterschiede zwischen beiden Polysacchariden, was auf die Verdeckung von Aminogruppe durch die Acetylgruppe zurückzuführen ist.

好氣性中温性纖維素分解菌に關する研究 (第 4 報 其の 1) 酸化細菌としての性質に就て

朝井 勇 宣, 上田 清 基 (東京大學農學部農藝化學科)

昭和 26 年 2 月 13 日 受理

Studies on the Aerobic Mesophilic Cellulose-Decomposing Bacteria. Part 4. (1) On the Properties of Cellulolytic *Pseudomonads* as the Oxidative Bacteria.

By Toshinobu ASAI and Kiyomoto UEDA (Department of Agricultural Chemistry, University of Tokyo)

緒 言 纖維素分解菌に依り纖維素が如何に分解されるか、或いはその分解生産物としてどんな物質が得られるかという問題は利用の面から考えても甚だ興味ある事である。第 3 報⁽¹⁾で報告したように、吾々の分離した菌に於ては、培養の方法では纖維素が分解を受けるや速に代謝され、消費纖維素の約 2/3 に相當する炭酸瓦斯を見出し得たに過ぎなかつた。且つ纖維素から酵素作用に依つてグルコースが生成する事から、是等の菌 (*Pseudomonas*, *Cytophaga* 及び *Sporocytophaga* 屬に含まれるもの) は纖維素を從來の説の如くグルコースまで加水分解し更に速に代謝し炭酸瓦斯を生成するものであらうと推定した。

纖維素が微生物に依つて如何に分解代謝されるかという事は、未だ總ての纖維素分解菌に就いては明確にはされておらず將來の研究に待つべき點が多い。古くは NEUBERG (1923) 等の嫌氣性細菌に依る cellulose $\rightarrow$ cellobiose $\rightarrow$ glucose $\rightarrow$ pyruvic acid $\rightarrow$ acetaldehyde $\rightarrow$ organic acids, alcohol, etc なる分解代謝経路の提案があるが、最近 HUNGATE 並に MC BEE⁽²⁾等に依る完全に純粋分離された嫌氣性纖維素分解菌に依る研究からみて疑念が持たれる。NORD (1946~7)⁽³⁾等の木材腐朽菌に依る分解機構は cellulose $\rightarrow$ glucose $\rightarrow$ acetic acid

の徑路で説明されて居り、一應その實驗的證明を提出している。
好氣性中温性菌に就いては STANIER⁽⁴⁾

は從來の PRINGSHEIM の cellulose $\rightarrow$ cellobiose $\rightarrow$ glucose なる説を認めているようであるが、glucose 以後の経過に就いては言及していない。従つて吾々は純粋に分離された菌を得たのであるから、一應この問題を検討してみようと考えた。

吾々の有する菌では、*Cytophaga* type の菌を除けば他の 4 種は *Pseudomonas* 屬菌であり(後報参照)、先に報告した 2 種の菌は僅かに彎曲し、水溶性色素を生産せぬ事から *Vibrio* 屬としたのであるが BERGEX's