[農化 第 37 卷, 第 11 号, p. 695~699, 1963]

C. P. 樹脂の化学的性質 (第 5 報)*

還元糖の吸着反応

並木和子, 江本 栄 (理化学研究所)

昭和 38 年 7 月 17 日 受 理

緒 言

C.P. 樹脂 (Carbonyl-Philic Resin) は既報^(1,2)において述べたように、架橋したアクリル酸の母体構造に酸ヒドラチド基をもつ化学反応性高分子であって、水溶液、アルコール溶液中からカルボニル化合物を選択的に吸着し、しかも容易に溶出する性質をもっている。この樹脂の化学的性質についてもすでに⁽³⁻⁶⁾述べたが、本報においては C.P. 樹脂の還元糖類の吸着反応を検討した結果について述べる。カルボニル基をもつ還元糖類が C.P. 樹脂に吸着することは予想されることであるが、二糖類および構造の異なる種々の単糖類においてどのような吸着速度、平衡吸着容量を示すかを検討し、また糖類に共通な糖濃度、反応温度および吸着反応におよぼす pH の影響などの実験はグルコースを用いておこなった。

実 験 方 法

(1) 供試樹脂

C.P. 樹脂 A-n-Bu : この樹脂は n-ブチルアクリレートを原料として作られた多孔型の C.P. 樹脂で、前述のようにジビニルベンゼン (D.V.B.) との共重合 (約 10%) による三次元構造をもつため、水、有機溶剤類に不溶性であり、ほとんど無色のビーズ状 (30~40 メッシュ) 樹脂である。なお樹脂は製造過程において副生したわずかの遊離カルボキシル基のため、蒸留水に浸漬すると微酸性を示す。

(2) 供試還元糖 C.P. 樹脂への吸着反応におよぼす糖の種類の影響の実験には、分子量および構造の異なる下記の 8 種の還元糖を用いた。

monosaccharides : ペントース ; D-キシロース, L-アラビノース

ヘキソース ; D-グルコース, D-ガラクトース, D-マンノース

D-フルクトース, L-ソルボース

disaccharide : マルトース

これらの糖類は、あらかじめ薄層クロマトグラフィー**による純度検定の結果、他の糖の混在は認められなかった。

(3) 吸着速度測定方法 還元糖の吸着はバッチ方式によっておこなった。まず内容 100 ml の三角フラスコに 1 g 相当量*** の C.P. 樹脂を入れておき、これに一定の濃度、量の還元糖水溶液を加えロータリー式恒温振盪機内で反応させた。吸着速度の測定は、樹脂に糖液を加えたときから一定時間ごとに上澄液の還元糖量をベルトラン変法により定量し、これを原糖量より差引いたものをその時間での吸着量として吸着速度を求めた。ほぼ一定の値となった吸着量を平衡吸着容量とした。

結 果 お よ び 考 察

(1) 糖の種類による影響 前述の還元糖類の 0.5 M 水溶液を調製し、この各 50 ml を 1 g 相当量の C.P. 樹脂 A-n-Bu と内容 100 ml の共栓三角フラスコ中で 40° で吸着反応をおこなった。その結果を第 1 図に示す。

この結果にみられるように、還元糖類の C.P. 樹脂に対する吸着反応は糖の種類によって著しく相違する。そこでこれらの点を反応の速度と平衡吸着容量とに分けて考察してみる。

* Chemical Nature of C.P. Resin. Part V. The Adsorption of Reducing Sugars.
By Kazuko NAMIKI and Sakae EMOTO (The Institute of Physical and Chemical Research)

** 糖の 0.1% 酢酸溶液を試料とし、シリカゲル G (メルク) の薄層に酢酸エチル 65 : イソプロパノール (50% 水溶液) 35 を展開剤とし、アニスアルデヒド硫酸を発色剤としておこなった。

*** 前報と同様。

第1図 各種還元糖の吸着反応

樹脂: C.P. 樹脂 A-*n*-Bu (N 25.4%), 温度: 40°, 糖濃度: 0.5M 水溶液

(1) キシロース (2) アラビノース (3) ガラクトース
 (4) マンノース (5) グルコース (6) フルクトース
 (7) ソルボース (8) マルトース

第1表 C.P. 樹脂の糖吸着反応における二次反応速度恒数表

糖	二次反応速度恒数 lit. mol ⁻¹ , min ⁻¹ , 40°
D-キシロース	10.8×10 ⁻⁸
L-アラビノース	9.6×10 ⁻⁸
D-ガラクトース	6.7×10 ⁻⁸
D-マンノース	6.0×10 ⁻⁸
D-グルコース	5.9×10 ⁻⁸
D-フルクトース	2.9×10 ⁻⁸
L-ソルボース	2.8×10 ⁻⁸
マルトース	0.9×10 ⁻⁸

$$\text{二次速度式 } kt = \frac{1}{a-b} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$$

a……糖濃度

b……ヒドラチド濃度 (樹脂中のヒドラチド基が反応溶液中に均質に存在するとして)

x……濃度の変化量

a) 吸着速度への影響: 第1図に示される吸着反応の実測値から求めた二次反応速度恒数*を第1表に示し、考察すると次のような傾向がみられた。
 (イ) マルトースが他の糖類に比べて非常に吸着速度がおそいことは、こ

れら供試糖類のうちマルトースのみが二糖類であり、その分子容積が大きいために架橋された樹脂の三次元構造の内部への吸着が空間的障害のために制限を受けるためと考えられる。またアルドヘキソース類がアルドペントース類に比し吸着速度がおそいことも同様の因子によるものと考えられる。

(ロ) 同一分子量をもつアルドヘキソースとケトヘキソースにおける吸着速度の差は、一般にカルボニル試薬とカルボニル化合物との反応においてみられるアルデヒドとケトンの反応性の差に起因するものと考えられる。類似反応である糖とフェニルヒドラジンとの反応で E.G.R. Ardagh⁽⁷⁾ も同様の傾向を示している。

糖 フェニルヒドラゾン生成反応 (E.G.R. Ardagh)

糖	二次反応速度恒数
D-グルコース	0.1093
D-フルクトース	0.0486
D-ガラクトース	0.6505

b) 平衡吸着容量への影響: 第1図の反応条件において各種の糖類は C.P. 樹脂と反応し、次のような平衡吸着容量を示した (第2表)。

第2表 還元糖吸着反応における平衡吸着容量

糖	平衡吸着容量 (m. mol/g)
D-キシロース	8.20
L-アラビノース	8.15
D-グルコース	7.10
D-マンノース	7.05
D-ガラクトース	7.20
D-フルクトース	3.25
L-ソルボース	3.05
マルトース	2.00

平衡吸着容量に達する時間は糖の種類により異なるが、確実に平衡に達する時間として 48 時間での吸着量を以て表示した。この結果をみると、平衡吸着容量の順序は単糖類>二糖類であり、単糖類ではアルドペントース>アルドヘキソース>ケトヘキソースの順である。これらの順位は吸着速度にも影響をおよぼした糖の分子容積に起因するものと考えられるが、同一分子量をもつアルドヘキソースとケトヘキソースにおいて顕著な差が認められることは糖の化学的な構造によるものと考えられるが、その詳細な機構を説明するに至っていない。

本報告においては、各糖の吸着反応の基礎実験としてパッチ法によっておこなったが、さらに樹脂塔を用いる流動法により糖濃度、反応温度等の条件を変えることによって個々の糖での吸着の特異性が得られる可能性があり、このことは樹脂の分析的な応用に利用できるものと考えられる。

また、すでに報告したように、アルキル基をあらかじめ *n*-Bu より大きいアクリレート原料とすれば、本実

* 前報⁽⁶⁾のケトンの吸着反応の場合と同様の方法により糖吸着反応の二次速度恒数を求めた。

験に用いた C.P. 樹脂 A-*n*-Bu よりさらに多孔性をもつ C.P. 樹脂が得られるので⁽²⁾, これを使用することで糖類の吸着速度および平衡吸着容量を増加させることが可能である. しかし, 前報⁽⁴⁾において *n*-hexyl 以上の高級アルキル基をもつアクリレートではヒドラチド化が低下し, 未反応で残存するアルキル基のため吸着量は必ずしも増加しなかったが, その後 2-ethyl hexyl アクリレートを原料とした C.P. 樹脂において, 次に示すような吸着速度の速い, かつ平衡吸着容量の多い多孔性樹脂が得られた.

樹 脂 名	ヒドラチド 化反応率	D-グルコース 平衡吸着容量	D-グルコース吸 着速度恒数 (k_2)
C.P. 樹脂 A-2-ethyl hexyl	86.59%	7.40	18.65×10^{-3}

(2) 糖濃度の影響 糖濃度が吸着反応におよぼす影響を検討するために, 3.6 g のグルコースを 1 M, 0.5 M, 0.25 M, 0.1 M の水溶液としてそれぞれに 1 g 相当量の C.P. 樹脂 A-*n*-Bu を加えて 40° で反応させた. その実測曲線を第 2 図に示す. この図に明かのように糖濃度の上昇に伴って吸着速度と平衡吸着容量が増加し, 特に吸着速度は濃度によって著しく影響を受ける.

第 2 図 糖吸着反応に及ぼす糖濃度の影響

樹 脂: C.P. 樹脂 A-*n*-Bu 温 度: 40°
糖: —□— 1 M グルコース —△— 0.5 M グルコース
—○— 0.25 M " —×— 0.1 M "

第 3 図 Freundlich 吸着等温式 $w/m = ac^{1/n}$

w ……グルコース平衡吸着容量 (m. mol/g)
 c ……吸着平衡にあるときのグルコース濃度 (mol/l)
 m ……樹脂量 a, n ……定 数

また, 一定温度における糖濃度と平衡吸着容量との関係は, アセトンの場合と同様に⁽³⁾ 0.1 M~1 M の濃度範囲で Freundlich の等温吸着式をほぼ満足させることが認められた (第 3 図).

(3) 反応温度の影響 糖吸着反応におよぼす反応温度の影響は, 内容 100 ml の共栓三角フラスコに 1 g 相当量の C.P. 樹脂 A-*n*-Bu を入れ, これに 0.5 M グルコース水溶液 50 ml を加えて 20°, 40°, 60° の各温度で吸着反応をおこなった (第 4 図).

この結果, 反応温度は吸着速度にのみ関係し, 平衡吸着容量には影響がないことが認められた.

また, グルコース吸着反応について各温度における二次式⁽⁵⁾の速度恒数を求め, この値から吸着反応の活性化エネルギーを求めたところ, 8.36 Kcal であった (第 5 図).

(4) pH の影響 還元糖の吸着反応におよぼす pH の影響を検討するため, 1 g 相当量の C.P. 樹脂 A-*n*-Bu に対して下記の組成の緩衝溶液* 25 ml を加え, 約 1 時間放置した後, これにグルコースの 1 M 水溶液 25 ml を加え 40° で反応させた. この実測曲線を第 6 図に示す.

この結果, 吸着速度は pH 4.0 が最高であり, アルカリ側では速度の低下がみられる. これは糖類のフェニルヒドラゾンの生成速度が pH 4~5 で最高であり, また C.P. 樹脂のアセトン吸着反応の最

* 緩衝溶液: 緩衝溶液は pH の全領域で同一組成のものを選んでおこなった. すなわち, 1 N 苛性ソーダ 100 ml と当量のクエン酸およびリン酸溶液に 3.54 g の結晶ホウ酸および 343 ml の 1 N 苛性ソーダを加えて 1 l としたものを, 0.1 N 塩酸に対して適宜の割合で混じて調製したものを使用した.

第4図 吸着反応におよぼす温度の影響

樹脂: C. P. 樹脂 A-n-Bu 糖: 0.5 M グルコース
 温度: $\triangle$ 20° $\times$ 40° $\circ$ 60°

第5図 グルコース吸着反応の活性化エネルギー

第6図 吸着反応におよぼす pH の影響

樹脂: C. P. 樹脂 A-n-Bu 温度: 40° 糖: 0.5 M グルコース
 (1) pH 2.0 (2) pH 4.0 (3) pH 6.0
 (4) pH 7.0 (5) pH 8.0 (6) pH 10.0

適 pH が 4.0 であることと同様である。

また、この実験結果にみられるように、平衡吸着容量はいずれの領域の pH においてもほとんど等しい値を示す。このように pH がアルカリ側になっても平衡吸着容量の低下がみられないことは、アセトン吸着反応における pH の影響と大いに異なる点で興味ある事実である。このアセトンとグルコースの吸着反応における pH と平衡吸着容量の関係を第7図に示す。

このことは、単糖類が酸性または中性溶液ではラクトール環型で存在するが、アルカリ性溶液ではカルボニル型の方に平衡がずれているといわれていることを裏づけるものと考えられる。

要 約

C. P. 樹脂は構造中にカルボン酸ヒドラチド基をもち、このために還元糖類と反応し、これを選択的に吸着することができる。本報ではこの吸着反応の基礎的な検討をおこなった結果について述べた。

しかし、平衡吸着容量はアセトンの場合と異なり pH 2~10 の範囲で同程度の吸着量を示した。

終りに、本研究に用いた原料アクリル酸エステル類の提供を受けた東亜合成株式会社並びに本研究のカルボニル化合物の定量に協力いただいた鈴木茂子氏に深謝します。

(1) C.P. 樹脂の還元糖類の吸着は、糖の種類によって著しく相違する。吸着速度は、ペントースはヘキソースより早く、アルドヘキソースはケトヘキソースより早い。またこれらの単糖類は二糖類に比べると速やかに吸着する。

また、平衡吸着容量も吸着速度の順位と同様の順位を示した。

(2) 糖濃度の増加により吸着速度および平衡吸着容量が増加し、一定温度における濃度と平衡吸着容量の関係は、0.1 M から 1 M 溶液の濃度範囲で Freundlich の等温吸着式をほぼ満足させることが認められた。

(3) 反応温度の上昇は吸着速度にのみ影響して速度を増し、平衡吸着容量には関係のないことが認められた。また各反応温度での速度恒数から算出されたグルコース吸着反応の活性化エネルギーは 8.36 Kcal であった。

(4) 吸着反応における pH の影響は、単体のカルボニル試薬類の反応、および C.P. 樹脂のアセトン吸着反応と同様に pH 4 付近で吸着速度が最大であった。

(1) S. Emoto, K. Namiki, M. Andō : *Sci. Pap. I.P.C.R.*, **53**, 256 (1959).

(2) 江本 栄, 並木和子 : 本誌, **35**, 570 (1961).

(3) 並木和子, 江本 栄 : 本誌, **35**, 566 (1961).

(4) 並木和子, 江本 栄 : 本誌, **35**, 659 (1961).

(5) 並木和子, 江本 栄 : 本誌, **35**, 878 (1961).

(6) 並木和子, 江本 栄 : 本誌, **37**, 690 (1963).

(7) E. G. R. Ardagh, F. C. Rutherford : *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 1085 (1935).