[農化 第 38 卷, 第 8 号, p. 413~415, 1964]

サブリマトグラフィーによる糖誘導体の分離及び 横型サブリマトグラフィー装置の試作*

松田和雄, 山岡尚孝, 中島昌治, 日下正利, 故麻生 清

(東北大学農学部農芸化学科)

昭和 39 年 4 月 6 日 受 理

サブリマトグラフィーは柴田ら⁽¹⁾により考案された分別昇華法を応用した分離法であって, 最初無機化合物の分離に用いられたが, その後有機化合物にも応用されるに至り, 当研究室でも杉沢⁽²⁾が 2-アセチルフランとアンモニアとの反応生成物の分離に応用した。

われわれはこのサブリマトグラフィーを糖化学の分野に応用して種々の誘導体を分離することを試みた。

一般に遊離の糖類は熱に対して不安定なのでサブリマトグラフィーにかける場合には少なくとも C-1 のヘミアセタール水酸基を安定な保護基で置換する必要がある。当然のことながら C-1 を還元した糖アルコールではそのままでサブリマトバンドを示した。

本報ではアセチル誘導体を中心として各種糖類の誘導体のサブリマトグラフィーを行い見掛けの V.C.P 値 (Apparent Vacuum Condensing Point, A.V.C.P. と略す) を測定した。今回測定した結果では A.V.C.P 値は分子量と密接な関係があり, 同じ分子量の誘導体は大體同一の値を示した。たとえばアセチル化物ではペントースであるキシロースとアラビノースのアセチル化物はいずれも同一の値を示し, ヘキソース二糖類のアセチル化物もすべて同一値を示した。従って本法は同 1 分子量の単糖類または二糖類各異性体相互の分離には不適当であるが, 分子量の異なる単糖類と二糖類との分離にはか

なり有効な手段であると考えられる。

なお従来サブリマトグラフィーの装置としては縦型の装置⁽²⁾が用いられてきたが, 縦型の装置では次のような欠点がある。すなわち,

1) 昇華管が垂直であるため重力の影響を受け凝縮物がシラップ状の場合垂れを生じて V.C.P. が不明瞭になったり, 接近した V.C.P. を有する物質の分離が困難である。

第 1 図 縦型サブリマトグラフィー温度勾配炉の温度状態

時間に対する温度変化
 ×——× 5 分後
 ○——○ 10 分後
 ×---× 15 分後

* Separation of Sugar Derivatives by Sublimatography and Model Apparatus of Horizontal Sublimatography.

By Kazuo MATSUDA, Naotaka YAMAOKA, Masaharu NAKAJIMA, Masatoshi KUSAKA and the late Kiyoshi ASO (Department of Agricultural Chemistry, Faculty of Agriculture, Tohoku University)

第2図 横型サブリマトグラフィー装置

2) 縦型装置ではスクワランを熱の媒体に用いているが長時間使用する場合対流のため温度勾配がくずれる(第1図)。

3) 温度勾配を任意に変化することが困難で低温部は室温以下にできない。

これらの欠点を解決する目的で横型サブリマトグラフィー装置を試作した。横型の装置はすでに吉村⁽⁹⁾が試作発表しているが、この温度勾配炉はガラス製のために各部の温度を正確に測定しがたいのでわれわれは第2図に示すように温度勾配炉に肉厚銅製パイプ(肉厚 3 mm,

長さ 40 cm) を用い、一端を電熱線で加熱することにより任意の恒温に保ち、他端を冷却器で同様に恒温にした結果長時間にわたり直線に近似した温度傾斜を維持することに成功した(第3図)。さらに本装置では必要に応じて両端の温度を変えることにより種々の温度勾配を任意に

作ることができた。

この装置を使用した結果縦型では分離できなかった tetra-O-acetylxylose と penta-O-acetylglucose とを分離することができた。なお得られた V.C.P. 値は縦型でも横型でも差異は認められなかった。

実験の部

1. V.C.P. の測定 サブリマトスコープにさしこむ内径 5~7 mm, 長さ 50 cm のガラス管をサブリマトチューブという。この管は試料を入れて加熱器に入る部分と温度勾配炉に入る展開部分とからなっている。まず試料挿入部と展開部の間の細くなった部分に少量のガラスウールを入れ、その上に展開するための試料約 50mg を入れガラス管を封ずる。このようにしてできたサブリマトチューブを温度勾配が一定になった温度勾配炉に挿しこみ試料部が温度勾配炉の高温部の先に出るようにして固定し、サブリマトチューブに真空ポンプを連結してサブリマトチューブ内を真空にし、温度勾配炉とサブリマトチューブが同じ温度になってから(約 10 分後)試料挿入部を加熱器で一定温度に加熱する。展開は約 15 分前後で完了する。展開中にサブリマトバンドができた部位の温度を記録する。

第1表に各種類の V.C.P. を示した。展開する時の圧力はすべて 10^{-3} mmHg で展開した。

2. サブリマトバンド化合物の同定 サブリマトバンドに結晶として得られるものは直接かきおとして集め融点を測定すると同時に標品と混融して確認した。サブリマトバンドがシラップ状になった時は少量の結晶化溶剤(メタノールまたはエタノールの1滴以下)を添加すると結晶として得られる場合が多い。またサブリマトバンドの現われた部位をやすりで切り取り、熱メタノール 5 ml で溶出し、これに 0° でアンモニアを飽和したメタノール 5 ml を加え 0° で1夜放置し⁽⁴⁾、脱アセチルした後減圧濃縮乾固し、水 1~2 滴を加えて溶解し標準糖

第3図 横型サブリマトグラフィーの温度勾配

と並べてピリジン：ブタノール：
水=4：6：3 を展開剤としてペー
パークロマトグラフを行い ani-
line hydrogen phthalate (A. H.
P) で発色させ確認した。

3. 縦型及び横型装置による実 験例

a) 縦型装置によるグルコース
及びマルトースアセテートの分離
：両アセチル化物各 20 mg 宛の
混合物を上記の方法で分離を行っ
た。加熱器と温度勾配炉の温度を
220° にたもち展開を行ったとこ
ろ, A. V. C. P. 110° 及び 175° の
2 か所に明瞭なバンドを示したの
でそれぞれの部位をやすりで切り
取った。前者は直接結晶として得
られたのでかき落して融点を測定
した。m. p. 135°, β -D-glucose
penta-O-acetate の融点と一致し、

混融の結果も融点降下を示さなかった。後者はシラップ
状のバンドを示したが、少量のエタノールを滴下するこ
とにより結晶として得られた。m. p. 159° β -octa-O-ace-
tylmaltose の融点と一致し、混融によって同定した。な
お両バンドから得られた結晶を 2) に示した方法で脱ア
セチルして P. P. C. で検討した結果もそれぞれ標準グル
コース及びマルトースと全く一致した。

b) 横型装置によるグルコース及びキシロースアセテ
ートの分離：両者のアセチル化物各 10 mg 宛の混合物
を縦型装置で分離を行ったところ、連続した一つのバン
ドになり分離できなかった。横型の装置で分離を試みた
ところ A. V. C. P. 100° と 110° の 2 つのバンドに明瞭に
分離した。両バンドとも結晶として得られたので両者を
それぞれの部位から集め融点を測定した。前者から得ら
れた結晶は m. p. 125° で β -tetra-O-acetylxylose と混

第 1 表 各種糖誘導体のサブリマトグラフィー

	A. V. C. P. (10 ⁻³ mmHg) (°C)	加熱器 温 度 (°C)	展開後の 性 状
Mannitol	150	190~198	crystalline
Sorbitol	150	190~198	syrup*
β -Penta-O-acetyl-D-glucose	110	190~200	crystalline
β -Tetra-O-acetyl-D-xylose	100	190~200	crystalline
α -Tetra-O-acetyl-D-arabinose	100	190~197	syrup
Hexa-O-acetyl-mannitol	115	190~197	crystalline
Methyl- α -glucoside	145	190~200	crystalline
Methyl 4, 6-O-benzylidene- α -glucoside	140	204	crystalline
N-Acetyl-tetra-O-acetyl- α -D-glucosamine	120	160	syrup
β -Octa-O-acetyl cellobiose	175	225	crystalline
α -Octa-O-acetyl kojibiose	175	225	syrup*
β -Octa-O-acetyl gentiobiose	175	220	crystalline
β -Octa-O-acetyl maltose	175	220	syrup*
β -Octa-O-acetyl isomaltose	175	220	syrup*
β -Octa-O-acetyl sophorose	175	230	syrup*
β -Octa-O-acetyl nigerose	175	230	syrup*
Octa-O-acetyl- β , β -treharose	175	220	crystalline
Octa-O-acetyl sucrose	175	228	syrup*
Hendeca-O-acetyl maltotriose	210	246	syrup
Hendeca-O-acetyl lactosucrose	210	253	syrup

* メタノール処理により結晶化したものを示す。

融の結果融点降下を示さなかった。後者のバンドからは
m. p. 135° の結晶が得られ、 β -penta-O-acetylglucose
と混融の結果融点降下を示さなかった。

本装置の試作に当り御援助をいただいた東北大学工業
教員養成所宮本敏彦教授に深謝いたします。本研究は科
学試験研究費補助金によったものであることを付記して
併せて謝意を表します。

- (1) 柴田栄一, 斎藤真一：日化, **80**, 604(1959).
柴田栄一：真空化学, **8**, 8 (1960).
- (2) H. Sugisawa, K. Aso : *Chem. & Ind.*, **1961**, 781
；杉沢博：本誌, **35**, 189 (1961).
- (3) 吉村 清：分析化学, **11**, 488 (1962).
- (4) J. Deferrari, R. Cadenas : *J. Org. Chem.*, **28**,
1070 (1963).