

# グリコールキトサン水酸化第四アンモニウム によるグルコースの異性化反応\*

武 田 道 夫

Isomerization of Glucose to Fructose by Strongly Basic Polysaccharide  
(Trimethylglycol Chitosan Quaternary Ammonium Hydroxide)

By

Michio TAKEDA

An isomerization of glucose was carried out in aqueous solution by the trimethylglycol chitosan quaternary ammonium hydroxide [6-O-(2'-hydroxyethyl)-chitosan-2-N-trimethylammonium hydroxide] (GC-OH) or sodium hydroxide as a basic catalyst for the LOBRY de BRUYN-ALBERDA van EKENSTEIN reaction and the rates of ketose formation were compared.

As far as the comparison was done under the equivalent catalyst concentrations, the catalytic activities of GC-OH were generally greater than that of sodium hydroxide, and increased when the reaction temperature rised.

The activation enthalpy ( $\Delta H^\ddagger$ ) and entropy ( $\Delta S^\ddagger$ ) of the fructose formation by GC-OH were greater than that by sodium hydroxide. The addition of acetone as a poor solvent to the reaction mixture decreases  $\Delta H^\ddagger$  and also decreases  $\Delta S^\ddagger$  in the GC-OH case, on the other hand, it increases both  $\Delta H^\ddagger$  and  $\Delta S^\ddagger$  in the sodium hydroxide case. Isothermic relationship<sup>14)</sup> holds between the  $\Delta H^\ddagger$  and  $\Delta S^\ddagger$  for all the conditions applied in this study. The reason why both  $\Delta H^\ddagger$  and  $\Delta S^\ddagger$  increase with the addition of acetone in the sodium hydroxide case seems to be the liberation of bound solvent molecules. On the other hand, the decrease in both  $\Delta S^\ddagger$  and  $\Delta H^\ddagger$  in the GC-OH case, indicating a minor contribution of liberation of the solvent molecules, can be interpreted as implying that the regularity in the distribution of hydroxyl ions around the macrocatalyst was increased by the addition of acetone.

The intrinsic viscosity of GC-OH in the aqueous acetone is lower than that in water solution. This seems to imply that GC-OH molecule contracts in the aqueous acetone (20 vol. %).

---

\*水産大学校研究業績 第593号, 1970年2月4日 受理.  
Contribution from the Shimonoseki University of Fisheries, No. 593.  
Received Feb. 4. 1970.

Thin-layer chromatographic separation of the reaction product by GC-OH gave a spot corresponding to a mannose in addition to glucose and fructose. Consequently, the reaction mechanism of the fructose formation by GC-OH seems to be identical to that of the sodium hydroxide catalyst case, which has usually been considered to proceed *via* the enediol intermediate.

It is possible to conclude from the results given above that the large catalytic activity of GC-OH for the fructose formation of glucose may be attributed to high local concentration of glucose in the neighbourhood of macrocatalysts as a result of hydrophilic attraction between the GC-OH molecule and the glucose in the neighbourhood of which effective hydroxyl ions for the isomerization are localized.

## 1. 緒 言

高分子電解質が、特異的な触媒機能を示すことが、すでにくつかの研究報告によって知られている<sup>1)</sup>。たとえば桜田らはその一連の研究<sup>2)</sup>によって、高分子化合物の反応では、その官能基と隣接基の相対的な位置が重要な意味を持っていることを指摘している。すなわち、エステル加水分解に合成高分子酸を用いると、触媒分子とエステル間の「疎水性相互作用」により触媒分子のまわりに、エステルが濃縮され、反応速度が著しく促進されることを示した。また MORAWETZ ら<sup>3)</sup>は屈曲性高分子の良溶媒中の触媒反応では、その主鎖によって、官能基が包みこまれることは無視でき、からみ合いによる反応速度の低下が見られないことを報告している。そこで、糖類の化学反応に対して、多糖類電解質も同じような触媒効果を示すかどうか検討することにより、天然高分子の水溶液中における反応機構に、なんらかの知見が得られるのではないかと考えた。今回は触媒反応として、強塩基性多糖類のグリコールキトサン水酸化第四アンモニウム：6-O-(2'-hydroxyethyl)-chitosan-2-N-trimethyl ammonium hydroxide (以下 GC-OH と略す) によるグルコースのフルクトースへの異性化反応 (LOBRY de BRUYN-ALBERDA van EKENSTEIN 反応)<sup>4)</sup>に関する実験を行ない、水酸化ナトリウムを触媒とする場合と比較した。また反応系に貧溶媒としてアセトンを添加した時の反応速度に及ぼす効果を検討し、熱力学的数値による考察を行なったので、それらの結果を報告する。

## 2. 実験方法

**2.1. 試薬：**触媒として用いた GC-OH は正晃化学または和光純薬製のメチルグリコールキトサン(ヨウ化物)を、強塩基性イオン交換樹脂(OH型)によりOH型に変え、そのOH基濃度はポリビニルスルホン酸カリウム溶液によるコロイド滴定<sup>5)</sup>で決定した。

**2.2. グルコースの異性化反応および糖の定量法：**反応はカキマゼ機および還流冷却器付のフラスコを用いて40°、50°または60°Cの恒温槽中に行ない、所定時間にその一定量を取り、全還元糖量をフェノール・硫酸法<sup>6)</sup>、フルクトース生成量をシステイン・硫酸法<sup>6)</sup>によって比色定量した。

## 3. 実験結果および考察

**3.1. グルコース濃度の影響：**GC-OH 23mM に対して、グルコース濃度を0.56~56mMまで変化したときの異性化率の変化の50°における例を第1図に示した。すなわち触媒濃度40倍のときに、3時間

で最高異性化率（反応の初期グルコース濃度Gと最高生成フルクトース量  $F_{max}$  との比： $F_{max}/G$ ）は54%に達した。さきに貝沼ら<sup>7)</sup>は水酸化ナトリウムによるグルコースの異性化に関する研究結果として、最高異性化率35%の値を得ている。第1図から最高異性化率はグルコースと触媒濃度の相対比に大きな影響を受けることが明らかで、これは副反応の存在を示すものと考えられる。

**3.2. 反応温度の影響：** グルコースとGC-OH濃度が1:1のときの反応温度と異性化率の変化を第2図に示した。すなわち最高異性化率は60°で34.6%、50°で24.6%、および40°では13.6%で、温度が低く異性化反応速度が遅いほど、副反応の影響が強くなっていくことが明らかとなった。

**3.3. 反応速度定数および触媒効果：** 以上の知見から、グルコース濃度約1 mM、GC-OH濃度

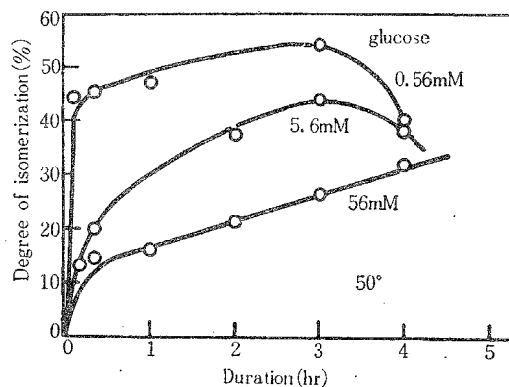


Fig. 1. The effect of glucose concentration on the degree of isomerization of glucose with GC-OH in water at 50°. (GC-OH : 23mM eq.) The degree of isomerization is the percentage of fructose formed to the initial glucose concentration.

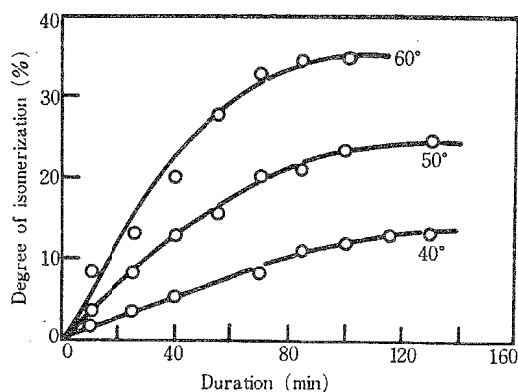


Fig. 2. The effect of reaction temperature on the isomerization degree of glucose with GC-OH in water. (GC-OH : 1.4 mM eq., glucose : 1.5M)

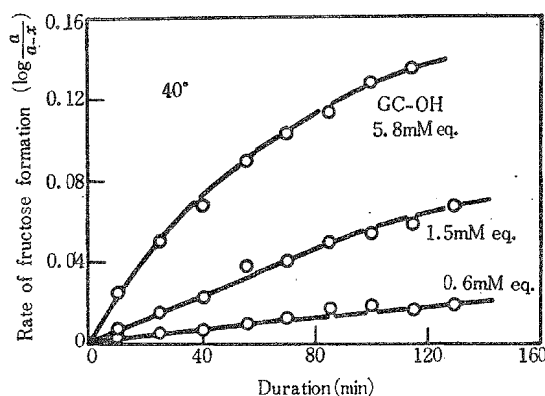


Fig. 3. The effect of GC-OH concentration on the rate of fructose formation from glucose at 40° in water. (GC-OH : 1.5mM eq.)

$a$  : The initial concentration of glucose,  
 $x$  : the concentration of fructose formed after  $t$  min.

約5~0.5 mMで反応を行ない、反応速度を求めた。温度40°における例を第3図に示した。すなわち触媒濃度の低い場合は、反応速度  $\log a/a-x$

( $a$  : グルコース初濃度,  $x$  : 反応時間  $t$  におけるフルクトース生成量) と反応時間との関係は、ほとんど直線となるが、触媒濃度が大きくなると、反応時間とともに直線からのはずれが大きくなっている。

第3図のように反応速度曲線の直線部分について、みかけの一分子反応として、次式により反応速度定数を求めた。

$$k = \frac{2.303}{t \cdot b} \log \frac{a}{a-x} \quad (1)$$

$b$  は触媒濃度である。その計算結果と触媒濃度との関係を第4図に示した。すなわち、この実験の濃度範囲では、40° および 50° において、その速度定数は触媒濃度に無関係で、ほぼ一定の値を示したが、60° で

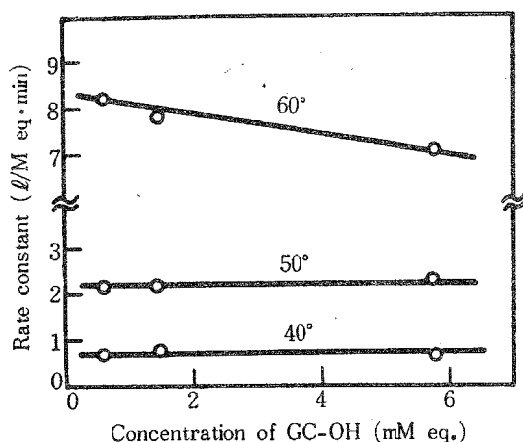


Fig. 4. The effect of GC-OH concentration on the rate constant for the fructose formation from glucose in water at 40°, 50°, and 60°.

The rate constants were calculated by the formula  $k = (2.303/t \cdot b) (\log a/a-x)$ , where  $b$  is the concentration of catalyst.

は触媒濃度の増加とともに、速度定数は小さくなっている。この原因を考えるために、GC-OH 水溶液の比粘度—温度—濃度の関係を調べた。その結果、濃度の大きい部分では、ほとんど温度上昇の影響はないが、濃度が低いと、わずかに比粘度が低くなった。これは溶解状態の変移によるのかも知れないが、さらに調査中である。

以上の結果を、水酸化ナトリウムを触媒として用いた場合の速度定数と比較したのが、第1表である。すなわち、触媒効果を  $r = k/k_0$  で表わした。 $k$  および  $k_0$  は触媒として GC-OH または水酸化ナトリウムを用いたときのそれぞれの速度定数である。この結果、 $r$ -値は温度とともに大きくなり、60°では GC-OH は10倍の反応速度促進効果を持っている。なお、 $r$ -値の大きい原因について OH イオン濃度の相違が考えられるが、貝沼ら<sup>7)</sup>が指摘しているように、グルコースは緩衝作用を持ち、同一触媒濃度でもグルコース濃度により、反応液の pH が異なり、統一制は困難であった。(この pH

Table 1. The comparison of catalytic effect for the isomerization of glucose with GC-OH and sodium hydroxide in aqueous solution.

Reaction temp. (°C)	Catalyst	Base constant (l/M eq.min)	$r^*$
40	GC-OH	0.713	3.0
50	"	2.325	7.2
60	"	7.143	10.2
<hr/>			
40	NaOH	$2.391 \times 10^{-1}$	
50	"	3.253	"
60	"	7.039	"

\*  $r$ -Value is the ratio of the rate constant  $k$  for a GC-OH to that for sodium hydroxide  $k_0$  at the same temperature.

(Concn. of glucose: 1 mM, and conc. of catalyst: about 5 mM eq.)

値から概算した  $r$ -値も、大体1より大きかった。) また HALL, SPRINKLE<sup>8)</sup> は含窒素系強塩基の解離は、温度の影響を強く受け、温度の上昇とともに塩基性が弱くなることを報告している。以上のことから考えて、 $r$ -値が温度の上昇とともに大きくなることは、OH イオン濃度の相違だけによるものとは考えられない。

さきに桜田らが行なった高分子酸によるエステルの加水分解反応の場合には少数の例外を除いて、反応温度の上昇とともに触媒効果は低下しており、これはエステルの水に対する溶解度が上昇するので、疎水基間相互作用が低下するためと推論されている。しかし GC-OH の場合には溶解に関する熱力学的データがないので、 $r$ -値と温度との関係を溶解度のみから論ずることはできない。

3.4. 活性化エネルギー、エントロピー、エンタルピーおよび自由エネルギー：みかけの一分子反応とし

て求めたグルコースの異性化反応速度定数と反応温度との関係を第5図に示した。GC-OH または水酸化ナトリウムを触媒とする場合も、直線関係となったので、ARRHENIUS の式により活性化エネルギー ( $E_a$ ) を求め、さらに活性化のエンタルピー ( $\Delta H^\ddagger$ )、エントロピー ( $\Delta S^\ddagger$ ) および自由エネルギー ( $\Delta G^\ddagger$ ) をそれぞれ次式によって求めた<sup>9)</sup>。

$$k = A \exp \frac{-E_a}{RT} \quad (2)$$

$$k = \kappa T / h \exp (\Delta H^\ddagger / RT) \exp (\Delta S^\ddagger / R) \quad (3)$$

$$E_a = \Delta H^\ddagger + RT \quad (4)$$

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \Delta S^\ddagger \quad (5)$$

A: 頻度因子,  $\kappa$ : ボルツマン定数,  $h$ : プランク定数,  $R$ : ガス定数,  $T$ : 絶対温度。

以上に関する計算結果を第2表に示した。(なお、表中の貝沼らの実験結果から求めた値は、グルコースおよび触媒濃度が3.6~1.4 M, 反応温度70~90° のものである。)

この結果、水酸化ナトリウムを触媒とするグルコースの異性化反応の  $\Delta S^\ddagger$  は、ほかの一般的な化学反応に関する値と同じように、負の値となっているのに対し、GC-OH 触媒の場合には、正の値となり、また  $\Delta H^\ddagger$  の値も前者の値と比較すると約5倍近い大きな値となるのが特長である。しかし  $\Delta G^\ddagger$

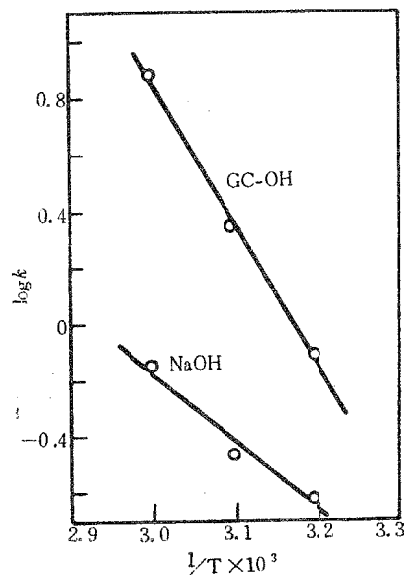


Fig. 5. ARRHENIUS plots for the fructose formation from glucose with GC-OH or sodium hydroxide.

T: Reaction temperature in °K.

Table 2. Thermodynamic quantities for the isomerization of glucose in aqueous solution with GC-OH and sodium hydroxide.

Catalyst	$\Delta H^\ddagger$ (cal/M eq)	$\Delta S^\ddagger$ (cal/M eq. deg)	$\Delta G^\ddagger$ (cal/M eq)
GC-OH	23,200	6.7	21,000
NaOH	5,700	-50.9	22,200
NaOH*	35,800**		
Dowex 1 x 2 <sup>15)</sup>	67,900**		

\* Calculated with the results of KAINUMA *et al.*<sup>7)</sup>

\*\*  $E_a$ : activation energy.

については、ほとんど同じ値となっている。これらの値と、さきに記した触媒効果の温度依存性とを関連して考えると、GC-OH 触媒の場合、 $\Delta H^\ddagger$  が大きいので、反応温度の低いところでは、温度による反応速度上昇の影響がより小さいが、反応温度が高くなると  $\Delta H^\ddagger$  の値の大きいことより、 $\Delta S^\ddagger$  の値の大きい効果が有効となり、 $r$ -値が大きくなっていくものと考えられる。また GC-OH の場合、 $\Delta S^\ddagger$  が正の値をとることは、高分子が関与するある種の反応では、その活性遷移状態の状態数が増加するためといわれているが<sup>10)</sup>、以上の結果からだけでは、同じような反応機構をとるかどうかは不明である。ただ同じグルコースの異性化反応でも水酸化ナトリウムを触媒とする場合はエンタルピー因子が、GC-OH の場合はエントロピー因子が反応速度を支配していることは明らかであろう。

**3.5. 反応生成物の薄層クロマトグラフィー:** 貝沼らは、水酸化ナトリウムを触媒とする異性化反応では、高温処理により反応液が着色することを報告しているが、今回の実験では、溶液濃度が低いので着色は認められなかった。そこで特にグルコース濃度を50倍高めて GC-OH により反応を行ない、その反応液を薄

層クロマトグラフィーで分離した結果を第6図に示した。この結果、貝沼らの実験と同じようにグルコースおよびフルクトースのほかにマンノースに相当するスポットが認められるので、この場合もエンジオールを中間生成物とする反応機構<sup>11)</sup>を経過すると考えることができる。

**3-6. アセトン添加の影響：**グルコースのフルクトースへの異性化反応に対する GC-OH の触媒効果の原因を考えるために、有機溶媒としてアセトンを反応系に加えたときの反応速度の変化を測定した。(なお有機溶媒としてアセトンを選んだのは、加アルコール分解等の副反応を避けるためである。) アセトンを

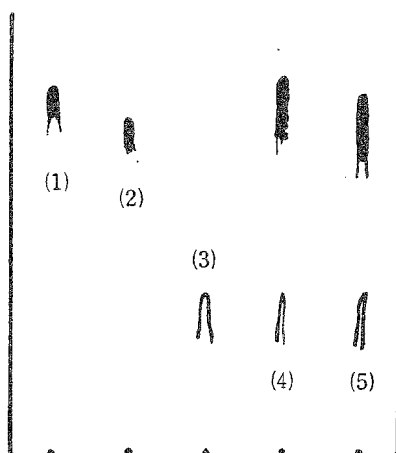


Fig. 6. Thin-layer chromatogram of the reaction product of isomerization of glucose with GC-OH, using solvent of *n*-butanol/acetone/water = 4 : 5 : 1.

Visualization with anisaldehyde-sulfuric acid.

(1) Glucose, (2) mannose, (3) fructose, (4) authentic mixture, and (5) reaction product.

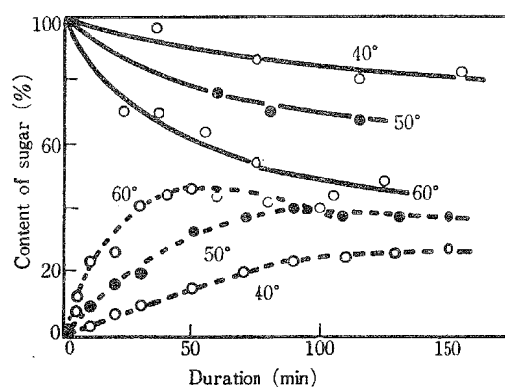


Fig. 7. Variation of total sugar and fructose formed for different temperature of the isomerization of glucose with GC-OH in 20 vol. % aqueous acetone.

(GC-OH ; 3 mM eq, glucose : 5 mM)

Solid line : total reducing sugar content, broken line : fructose formed.

20% (vol) 添加した反応系におけるフルクトース生成量および全還元糖量の反応時間に対する変化を第7図に示した。反応温度60°において最高異性化率43%に達し、反応温度が低いと、この最高異性化率値に達する前に副反応の影響が現われてくることは、水溶液の場合と同じであるが、最高異性化率に達する時間は短くなっている。

アセトン添加量の反応速度に及ぼす影響の50° の場合を第8図に示した。すなわちアセトン添加により反

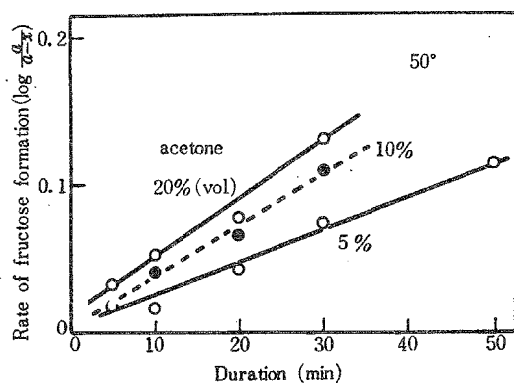


Fig. 8. Dependence of the reaction rate of fructose formation with GC-OH on the concentration of acetone added.

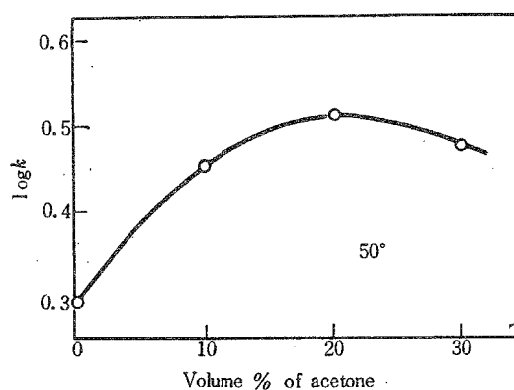


Fig. 9. The effect of addition of acetone on the rate constants of fructose formation with GC-OH at 50°.

反応速度は増進し、水溶液の場合と同じようにみかけの一分子反応として処理できることが明らかとなった。反応温度 50° におけるアセトン濃度と反応速度定数との関係を第 9 図に示したが、20% (vol) で最高の促進効果を示している。

アセトン 20% の場合の GC-OH の触媒効果を水酸化ナトリウムのそれと比較した  $r$ -値を第 3 表に示

Table 3. The comparison of catalytic effect for the isomerization of glucose in aqueous acetone (20 vol. %) with GC-OH and sodium hydroxide.

Reaction temp. (°C)	Catalyst	Rate constant ( $l/M \text{ eq. min}$ )	$r^*$	$r_s^{**}$
40	GC-OH	1.160	1.9	1.6
50	"	3.240	2.1	1.4
60	"	9.284	2.6	1.3
40	NaOH	0.596		2.5
50	"	1.527		4.7
60	"	3.602		5.1

\* The ratio of the rate constant  $k'$  for a GC-OH to that for sodium hydroxide  $k'_0$  at the same temperature.

\*\* The ratio of the rate constant  $k'$  or  $k'_0$  in aqueous acetone (20 vol. %) to that for  $k$  or  $k_0$  in water (Table 1) at the same temperature.

した。すなわち GC-OH の方が触媒効果は大きい、水溶液中に比べると  $r$ -値は小さくなっている。なお同一反応温度における水溶液中の速度定数と比較した値を  $r_s$  として示した。GC-OH および水酸化ナトリウムのいずれの場合も、アセトン添加により反応速度は促進されるが、後者の場合にはその効果が大きく、また反応温度の上昇とともに  $r_s$ -値が増加するのに対し、GC-OH の場合には逆に  $r_s$ -値はわずかに減少している。

アセトン 20% 系における異性化反応に対する熱力学的数値の計算結果を第 4 表に示した。これらの値を

Table 4. Thermodynamic quantities for the isomerization of glucose in aqueous acetone (20 vol. %) with GC-OH and sodium hydroxide.

Catalyst	$\Delta H^*$ (cal/M eq)	$\Delta G^*$ (cal/M eq·deg)	$\Delta S^*$ (cal/M eq)
GC-OH	20,900	0.4	20,800
NaOH	18,000	-10.3	21,300

第 2 表の水溶液系の値と比較すると、GC-OH 触媒の場合にはアセトン添加により、 $\Delta H^*$  および  $\Delta S^*$  がともに減少するのに対し、水酸化ナトリウムの場合にはいずれも大きく増加している。

WILLI, LAIDLER<sup>12)</sup> は有極性溶媒分子が、有極性の反応基質のまわりに配向する度合いが大きいほど、 $\Delta H^*$  が小さくなり、同時に  $\Delta S^*$  も小さくなると考えている。この説を水酸化ナトリウム触媒の場合に適用すると、アセトン添加により、脱溶媒和がおこり、溶媒との相互作用が大きく低下するので、 $\Delta H^*$  が大きくなり、同時に溶媒分子の自由度が増加するので  $\Delta S^*$  も大きくなると考えることができる。

第 10 図に、GC-OH の水溶液およびアセトン溶液 (20%) の 35° における粘度と濃度との関係を示したが、アセトン溶液中では、GC-OH 分子は水溶液中よりも収縮しているものと考えられる。そこで GC-OH 触媒の反応で、アセトン添加により  $\Delta S^*$  が低くなることは、触媒高分子の収縮によつ

て高分子上のイオン密度が増加し、周囲の溶媒分子との間に、LAIDLER<sup>13)</sup>のいわゆる“電気ひずみ”が大きくなり、溶媒分子の自由度が減少するのが原因ではないかと考える。もし、触媒分子自身の自由度の減少が  $\Delta S^\ddagger$  低下の原因であるならば、溶媒分子との間の相互作用増加を意味し、GC-OH 分子は伸び、粘度が大きくならなければならないはずである。

LEFFLER の方法<sup>14)</sup>により、 $\Delta H^\ddagger$  と  $\Delta S^\ddagger$  との関係をグラフにすると、第11図に示すように、両者の間に正の傾斜を持つ直線関係が得られた。すなわち等速関係則が成り立つので、触媒が GC-OH であっ

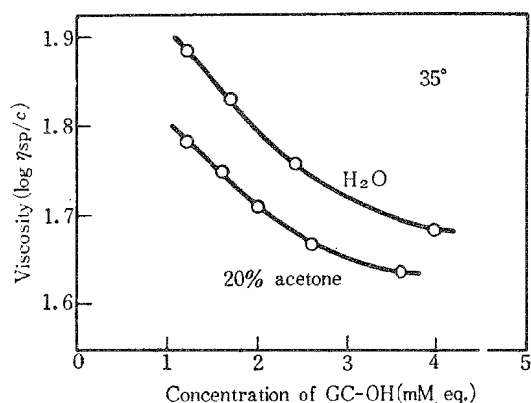


Fig. 10. The effect of addition of acetone on viscosity of a GC-OH aqueous solution.

ても水酸化ナトリウムであっても、また溶媒系が変わっても、この実験結果は同じ反応機構を持つ一連の反応と考えることができる。

そこで GC-OH の触媒効果と、アセトン添加の効果を熱力学的な数値として第5表に示した。すなわち触媒または溶媒の相違による  $\Delta G^\ddagger$ 、 $\Delta H^\ddagger$  および  $\Delta S^\ddagger$  の差を  $\delta\Delta G^\ddagger$ 、 $\delta\Delta H^\ddagger$  および  $-\delta T\Delta S^\ddagger$  として表わした。水溶液中でも20%アセトン溶液中

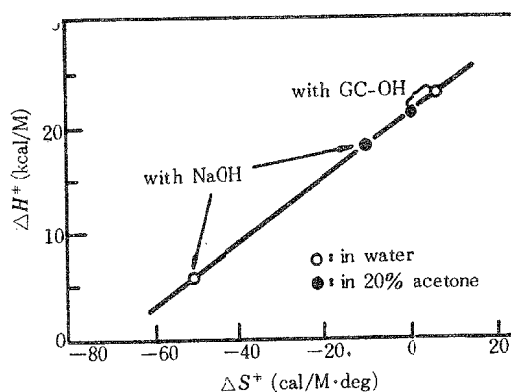


Fig. 11. Isokinetic relationship\* of fructose formation from glucose with GC-OH or sodium hydroxide in water or aqueous acetone.

\* J.E. LEFFLER, *J. Org. Chem.*, **20**, 1202 (1955).

Table 5. Catalytic and solvent effects on the isomerization of glucose with GC-OH and sodium hydroxide.

Difference in thermodynamic quantities	Effect			
	Catalytic*		Solvent**	
	in water	in acetone	by GC-OH	by NaOH
$\delta\Delta G^\ddagger$	- 1,200	- 500	- 200	+ 600
$\delta\Delta H^\ddagger$	+17,500	+2,900	-2,300	+12,300
$-\delta T\Delta S^\ddagger$	-18,600	-3,500	+2,000	-13,100
Predominant factor	entropy	entropy	enthalpy	enthalpy

\* Catalytic effect of GC-OH

\*\* Solvent-effect of the acetone added for the isomerization of glucose with GC-OH or NaOH.

でも、GC-OH 触媒の使用により、 $\delta\Delta G^\ddagger$  は負の値となり、これは  $-\delta T\Delta S^\ddagger$  と同符号となるので、



エントロピー支配効果を持つものと考えられる。

一方、GC-OH の場合も、水酸化ナトリウムの場合も  $\delta\Delta G^\ddagger$  の符号と  $\delta\Delta H^\ddagger$  の符号が一致しているので、当然いずれもその溶媒添加効果はエンタルピー優勢である。水酸化ナトリウム触媒の場合は、さきに記したように、溶媒と溶質分子との相互作用の低下によって自由エネルギーが増加したのであるが、GC-OH の場合は、グルコース分子と触媒分子の糖類間の親和性により、GC-OH 分子のまわりのグルコースの濃縮化がおり、その活性化した化学種の状態数が大きいので、 $\Delta S^\ddagger$  が大きな値となっていると考えることができる。そこで GC-OH の場合には水溶液中においても、溶媒分子と溶質分子との相互作用の効果は優勢でなく、アセトンを添加しても、水酸化ナトリウムの場合ほど溶媒変化の影響は大きくなく、むしろ GC-OH 分子の収縮による“電気ひずみ”の効果がわずかに現われて来て、総合的に自由エネルギーの減少となったものと考えられる。

#### 4. 結 言

グルコースのフルクトースへの異性化反応の触媒として、強塩基性多糖類である GC-OH を用いた場合を、水酸化ナトリウム触媒の反応速度と比較して、次のような結果が得られた。

1. 反応温度  $40^\circ\sim 60^\circ$  において、GC-OH は水酸化ナトリウムの約 3~10 倍の触媒効果を示した。
2. 活性化自由エネルギーには両者ともほとんど差がなかったが、GC-OH 触媒の場合は、活性化のエントロピー、およびエンタルピーがともに大きな値となった。
3. 反応系にアセトンを添加すると、GC-OH の場合は活性化エントロピーおよびエンタルピーがともに小さくなったが、水酸化ナトリウムの場合にはともに大きく増加した。
4. GC-OH 水溶液の粘度はアセトンの添加により低下したので、分子の収縮が起ったものと考えた。
5. 活性化エンタルピーとエントロピーとの関係を溶媒または触媒を変えた場合についてグラフに描くと、正の傾斜を持つ直線関係が得られ、等速関係則が成り立つので、いずれも同一反応機構を持つものと考えた。
6. 以上の結果から、水酸化ナトリウム触媒の場合はエンタルピー優勢反応で、アセトン添加により、溶媒と溶質分子との相互作用低下の影響が現われて来た。一方、GC-OH 触媒の場合には、グルコースと触媒分子との間の糖類間の親和性により、触媒分子のまわりにグルコースが濃縮化されるので、エントロピー支配効果により触媒効果が促進され、アセトン添加によっても、脱溶媒効果がそれほど有効にならないものと考えた。
7. 反応生成物の薄層クロマトグラフィーによる分離の結果、グルコース、フルクトースのほかに、マンノースが認められたので、GC-OH 触媒の場合もエンジオールのエピメリ化によって異性化がおこるものと考えた。

本研究にあたり、種々協力を得た富田輝雄教官および実験の一部を担当された豊原 宏、小田絃幸の両氏にお礼申し上げます。

#### 文 献

- 1) ISE, N. and F. MATSUI, 1968 : *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 4242.  
SAKURADA, I., Y. SAKAGUCHI, T. ONO and T. UEDA, 1966 : *Die Makromolekulare Chemie*, **91**, 243.  
MORAWETZ, H. and B. VOGEL, 1969 : *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 563.
- 2) 桜田一郎, 1968 : 高分子, **17**, 21, 207.
- 3) MORAWETZ, H. and W. R. SONG, 1966 : *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 5714.

- 4) VERSTRAETEN, L.M.J., 1967: "Advances in Carbohydrate Chemistry" **22**, Academic Press., New York, p. 229.
- 5) 千手諒一, 1969: 化学の領域, **23**, 719.
- 6) 福井作蔵, 1969: "還元糖の定量法", 東京大学出版会, p. 45.
- 7) 貝沼圭二, 鈴木繁男, 1964: 農化, **38**, 556.
- 8) ALBERT, A. and E.P. SERJEANT (松浦貞郎訳), 1963: "イオン定数", 丸善, p. 14.
- 9) BUNNETT, J.F., 1961: "Technique of Organic Chemistry", **VIII— I**, Interscience Pub., New York, p. 201.
- 10) GLASSTONE, S., K.J. LAIDLER and H. EYRING, (長谷川等訳), 1964: "絶対反応速度論", **I** 吉岡書店, p. 459.
- 11) ISBELL, H.S., H.L. FRUSH, C.W.R. WADE and C.E. HUNTER, 1969: *Carbohydr. Res.*, **9**, 163.
- 12) 井本英二, 1967: "講座有機反応機構" **11**, (化学反応における平衡と速度), 東京化学同人, p. 203.
- 13) LAIDLER, K.J. (高石哲男訳), 1966: "化学反応速度論", **II**, 産業図書, p. 13.
- 14) LEFFLER, J.E. (都野等訳), 1968: "有機反応速度論", 広川書店, p. 305.
- 15) 武田道夫・富田輝雄・勝浦 洋, 1969: 本報告, **17**, 136.