

# 強塩基性陰イオン交換樹脂による グルコースの反応\*

武田道夫・富田輝雄・勝浦 洋\*\*

The Isomerization of Glucose to Fructose with Strong  
Basic Anion Exchange Resin

By

Michio TAKEDA, Teruo TOMIDA, and Hiroshi KATASUURA

The catalytic function of strong basic anion exchange resin (OH-form) was studied for the isomerization of glucose to fructose, which has been known in the name of LOBRY DE BRUYN-ARBERDA VAN EKENSTEIN transformation. The rate of fructose formation obeyed pseudo-first order kinetics in both the batch-wise and the effusion procedure, and the rate constants are approximately  $5.0 \times 10^{-3} (\text{hr}^{-1})$  (at  $41^\circ$ ) and  $11.5 \times 10^{-3} (\text{ml glucose soln./ml resin} \cdot \text{min})$  (at  $42.5^\circ$ ), respectively. The apparent activation energy calculated by ARRHENIUS' equation was 67.9 kcal/mole for the ketose formation with effusion procedure (at  $32^\circ \sim 42^\circ$ ). The activity of ion-exchanger for the reaction, however, disappeared at reaction temperature above  $53^\circ$ .

After had been served for catalyst, the ion-exchanger browned with adsorption of acidic by-products and had no isomerizing ability unless be regenerated. Ion-exchange capacity of freshly regenerated resin did not restored to the initial value and decreased for each application to catalyst.

The infrared spectra of regenerated ion-exchanger used for catalyst were obtained and analyzed. Band assignment have been made with the aid of infrared spectra of ion-exchanger that was treated with furfural aqueous solution and was washed with various organic solvents. Both samples identically exhibited characteristic peaks at 770, 870, 1510, and  $1560 \text{ cm}^{-1}$  which correspond to absorption of furan nuclei. These results suggest that the by-products strongly adsorbed on catalyst were furan derivatives.

---

\*水産大学校研究業績 第565号, 1969年1月10日 受理.

Contribution from the Shimonoseki University of Fisheries, No. 565.

Received Jan. 10, 1969.

\*\*大分工業大学工業化学科

日本化学会中国四国・九州支部合同徳島大会 (昭和43年11月8日) にて発表。

By-products adsorbed on catalyst were extracted with dioxane in acidic. Furan carboxylic, gluconic, lactic, levulinic, saccharic acids, glucuro lactone and furfural were detected as nonvolatile compounds on thin-layer chromatogram of extract.

## 1. 緒 言

グルコースが塩基性触媒により、フルクトースに異性化する反応は、LOBRY DE BRUYN-ARBERDA VAN EKENSTEIN 反応<sup>1)</sup>の名で知られており、その反応機構に関しても、ISBELL ら<sup>2)</sup>により、エンジオールを経る反応路が考究されている。一方貝沼ら<sup>3)</sup>は、グルコースの新しい利用方面を開拓する目的で、この反応の応用に関する研究を行ない、種々の触媒の機能を比較している。

強塩基性陰イオン交換樹脂はこの異性化反応に対して触媒機能を有するが、反応中副生成物を吸着して触媒機能が低下する<sup>4)</sup>ので、その詳細を明らかにする目的でこの研究を行なった。すなわち、バッチ法および流通法(カラム法)による反応速度および活性化エネルギーを計算し、また赤外スペクトルおよび薄層クロマトグラフィーにより、吸着物質を推測した結果を報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1. 強塩基性陰イオン交換樹脂

DOWEX 1 × 2 および AMBERLITE IR-410 (いずれも OH 型) を用い、交換容量は約 2.9 m. mole eq./ml resine であった。

### 2.2 異性化反応

**2.2.1 バッチ法:** 三角フラスコ中に樹脂および 10% グルコース溶液を加え、かきまぜながら、恒温槽中で一定時間反応を行なった。反応後ガラス漏斗で樹脂をろ別し、ろ液中のグルコースおよびフルクトースの濃度の変化を比色法により求めた。

**2.2.2 流通法(カラム法):** 保温用ジャケット付カラム(径 7 mm) に湿潤樹脂約 33 ml を充填し(高さ約 19 cm)、空気加圧装置により 10% グルコース溶液を種々の流速で流通した。糖定量用の試料は、流出流速が一定となった点で採取した。

### 2.3 グルコースおよびフルクトースの定量

PAPA ら<sup>5)</sup>の方法によった。すなわち 100° C におけるモリブデン酸アンモニウムによる糖の発色速度が、糖の種類により大きく違うことを利用し、反応時間 77 分と 120 分における波長 750 m $\mu$  の比色計の読みから、グルコースとフルクトースの量を計算により同時定量した。

### 2.4 赤外スペクトルの測定

触媒として使用前、反応後水洗後溶媒により抽出、および抽出後再生した各樹脂を粉末にして、KBr 法により赤外吸収を測定した。分光器は島津製作所製 IR-27G 型を用いた。

なお比較対照するために、新しい樹脂に約 2 倍量のフルフラール飽和水溶液を加え、35° C で 1 時間振り混ぜた後、水、エタノール、ジオキサンおよびエーテルで洗浄したものの赤外吸収も測定した。

### 2.5 吸着物質の抽出

反応に使用した樹脂は水洗後、少量の水の中に入れ、pH 1.4 になるように希塩酸を加えた。これにジオキサンを加え、振り混ぜ機で 1 時間以上抽出を行なった。この抽出液を減圧下で濃縮し、薄層クロマトグラフィー用の試料に供した。(なお抽出にはこのほか種々の有機溶媒および炭酸水素ナトリウム水溶液を試みた

が<sup>6)</sup>、薄層クロマトグラフィーの結果、ジオキサンによる場合が最も多くのスポットが得られた。

## 2.6 抽出液の薄層クロマトグラフィーによる分離

吸着剤としては MERCK 製シリカゲル G、展開溶媒は主としてイソブタノール：80%ギ酸（2：3）の混合溶媒を用いた。（展開溶媒<sup>6)7)</sup>としてはこのほか、フェノール/水/ギ酸、n-ブタノール/水/ギ酸、ベンゼン/酢酸/メタノール、エタノール/酢酸/水、その他の使用を試みたが、前記の溶媒系が最も良い結果を示した。発色剤<sup>6)7)</sup>として、酸性物質の検出にはブロムフェノール・ブルー、還元性化合物の検出にはアニリン・フタル酸塩を用いた。（このほかにチモールブルー、クロム硫酸液、ブロムクレゾールパープル、ブロムチモールブルーなども試みたが、前記の発色剤が最も良い結果を示した）。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 陰イオン交換樹脂によるグルコースの異性化反応速度

バッチ法によるグルコースの異性化反応の 41°C および 53°C における速度と反応時間との関係を第 1 図に示した。なお反応速度  $\ln(1-f)^{-1}$  の  $f$  は、反応前の溶液中のグルコース濃度 (mole/ml) と、反応時間  $t$  中に生成したフルクトース量 (mole/ml) との比、すなわち反応率を表わしている。この結果 41°C ではほぼ

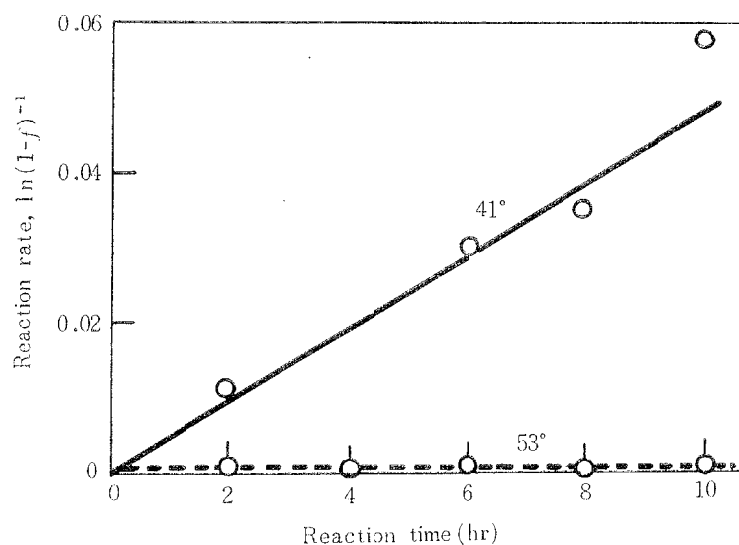


Fig. 1. Rate of isomerization of glucose with basic anion exchange resin (DOWEX 1×2, OH-form) in batch-wise procedure

$f$ : Ratio of glucose transformed to the initial concentration of glucose in reaction mixture.

The glucose transformation is accomplished by shaking the mixture of 10% glucose solution and catalyst in thermostat and the amounts transformed was determined with photo-electric colorimeter in the manner described by PAPA *et al*<sup>5)</sup>

直線関係を示しているので、異性化は凝一分子反応として行なわれるものと考えられる。しかし、53°C では樹脂が不活性化されるため、全く反応がおこらなかった。なおこの実験の範囲では、副生成物の吸着による反応速度の変化は現われてきていない。

カラム法による反応の 42.5°C と 34.5°C における反応速度と流速との関係を第 2 図に示した。なお流速

はカラムに充填した樹脂の湿潤容量  $V$  (mL) とグルコース溶液の流量  $v$  (mL/min) との比で表わした。この結果から、いずれの場合も、見かけの反応速度は一次式に従って変化すると考えることができる。

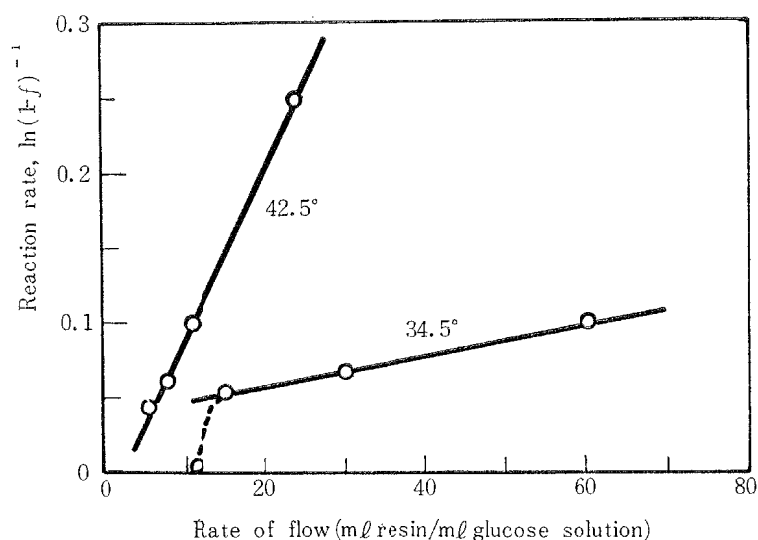


Fig 2. Rate of fructose formation from glucose with DOWEX 1×2 in effusion procedure

The isomerization is accomplished by passing 10% glucose solution through a 0.7 × 19 cm column of catalyst at various flow rate which was adjusted by compressed air.

第1図および第2図の結果から、それぞれの場合の見かけの反応速度定数  $k_{ovs}$  をつぎの式で計算した。

$$\text{バッチ法: } k_{ovs} = \frac{1}{t} \cdot \ln(1-f)^{-1}$$

$$\text{カラム法: } k_{ovs} = \frac{v}{V} \cdot \ln(1-f)^{-1}$$

その結果、バッチ法では  $5.0 \times 10^{-3}$  (hr<sup>-1</sup>) (41°C), カラム法では 34.5°C で  $1.0 \times 10^{-3}$  (mL soln./mL resin · min) 42.5°C で  $11.5 \times 10^{-3}$  (mL soln./mL resin · min) の値を得た。すなわちカラム法では、反応温度差 8°C で、その速度定数は約 11 倍に増加していることになる。

これらの値から、ARRHENIUS の式に従って見かけの活性化エネルギーを計算すると、カラム法に対して 67.9 kcal/mole となった。この値は、水酸化ナトリウムまたはグリコールキトサン水酸化アンモニウムを触媒とする場合<sup>8)</sup> に比較すると 2 倍から 6 倍近く大きく、この点からだけでは、必ずしも有利な触媒とはいえないと思う。

なおカラム法の場合、第2図中に点線で示したように、流速が大きくなると、ある点から急に反応速度が落ちてくるが、この辺にも流体力学的な面で触媒として使用する限界があるように考えられる。また先に、イオン交換樹脂によるシヨ糖転化反応において、流速が低くなると、ある点から反応速度が遅くなり、これは流体境界膜の影響によるものであろうと報告<sup>9)</sup> したが、今回の実験の範囲ではまだその影響は出てきていない。

触媒として用いた樹脂は黒褐色に変色し、水洗後再生処理しても、もとの色に戻らない。これはグルコースの異性化反応以外の副反応によって生じた化合物を強く吸着するか、またはその副生成物が樹脂と新しい化学結合を生じたため、再生によっても完全に除去できないものと考えられる。そこでバッチ法により、40°C でグルコース溶液と 6 時間反応させた後再生する操作を 2 回繰り返した時の、樹脂の交換容量の変化を第3図に示した。すなわち 2 回の繰り返し使用により、その交換能力は新鮮な樹脂の約 87% に低下して

いる。このことを、さらに樹脂の触媒機能の上での変化として確めた結果が第4図に示してある。すなわち、一度カラムより流出した反応液を繰り返しカラムに流入し、触媒としての樹脂をその度に新鮮なものを取り

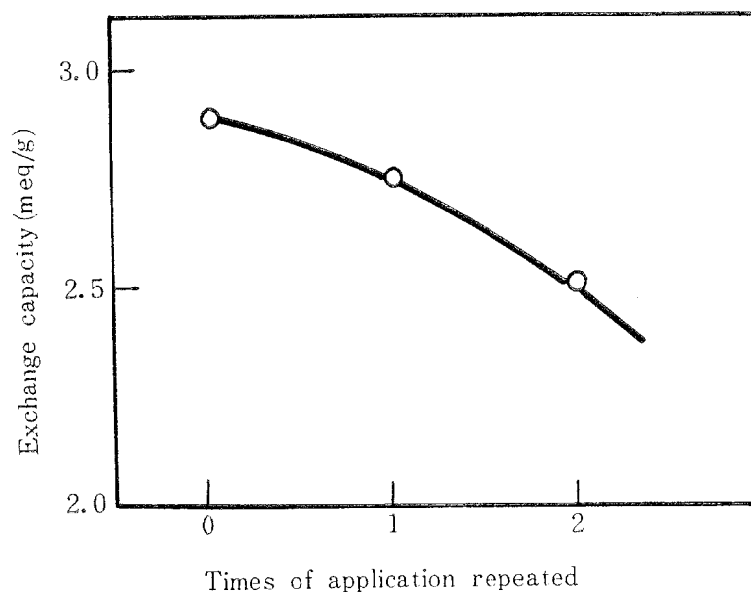


Fig. 3. Decreasing of ion-exchange capacity of catalyst with repeated application for isomerization of glucose

The isomerization of glucose is accomplished by shaking the reaction mixture at 40° for 6 hrs. in each time and the ion-exchange capacity of catalyst was measured after regeneration.

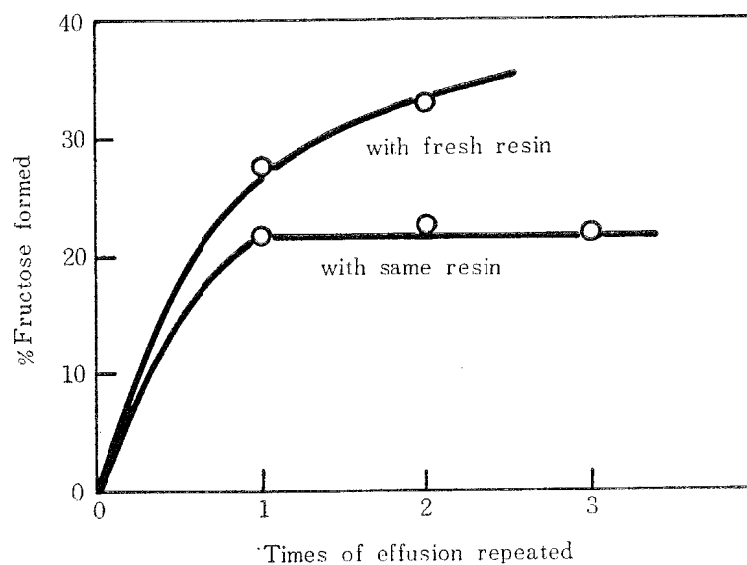


Fig. 4. Comparison of amount transformed with a column of fresh and same catalyst for circulation of reaction solution at 45°.

替えた場合と、取り替えない場合の、フルクトース生成量の変化を示したものである。樹脂を取り替えない場合は、流下を繰り返しても、フルクトース生成率22%の値は変化しなかったが、取り替えた場合は2回で33%にまで上昇した。樹脂を取り替えて、反応液を繰り返し流入することによるフルクトース生成量

の平衡値は求めなかったが、他の実験結果<sup>8)</sup>より推測しても、副反応などの関係上これ以上の値はあまり期待できないのではないかと考える。

反応液を薄層クロマトグラフィー<sup>7)</sup>で分離したが、グルコースおよびフルクトースのスポットのみが得られたので、他の副生成物は大部分樹脂に吸着されたものと考えることができる。

### 3・2 触媒として用いた樹脂のIRスペクトル

未使用、触媒として使用後溶媒抽出処理、および再生処理を行なった各樹脂の赤外スペクトルの一部を比較したものが第5図に示してある。すなわち抽出後および再生後の樹脂では、770, 870, 1510 および 1560  $\text{cm}^{-1}$

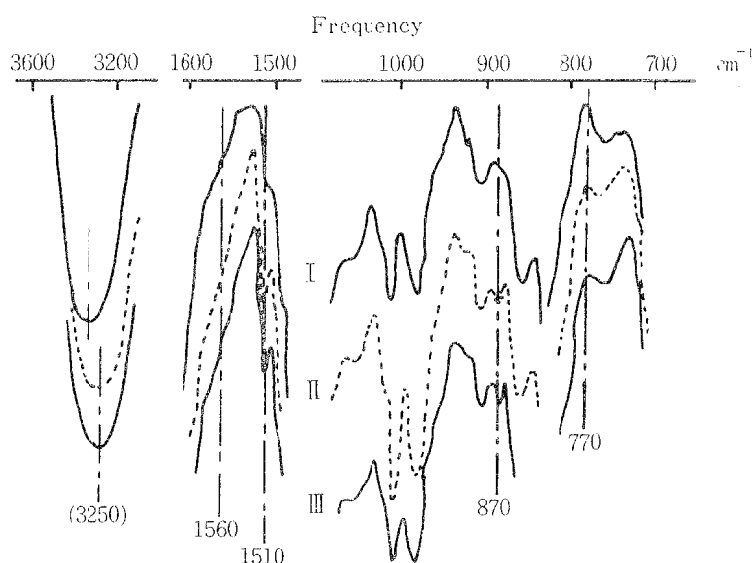


Fig. 5. Change of IR absorption spectram of AMBERLITE IR-410 used for catalyst on glucose isomerization (KBr disk)

I : Fresh resin, II : resin which was washed out with organic solvents after application for catalyst, III : regenerated resin.

付近にわずかな吸収が見られる。これはフラン核を持つ有機化合物に共通な吸収<sup>10)</sup>に相当するものである。なお、フラン核にはこのほか 3240  $\text{cm}^{-1}$  付近にも吸収がある筈であるが、OH 結合などの深い吸収部分に相当するので、判定し難いが、わずかにこの部分の最大吸収位置が低波数側に移動しているのが見られる。

これらのことを確かめるために、飽和フルフラール水溶液と反応させた後、水、エタノール、ジオキサンおよびエーテルで洗浄し、さらに再生処理を行なった樹脂と未使用樹脂との赤外スペクトルを比較したのが第6図である。この場合にもフルフラール処理の樹脂には、第5図の場合と同じように 770, 870, 1510 および 1560  $\text{cm}^{-1}$  付近のフラン核に相当する吸収が認められた。

以上のことから、グルコース異性化反応の触媒として使用した強塩基性陰イオン交換樹脂は、副反応によって生じたフラン誘導体を強く吸着するか、またはそれらと反応しているものと考えることができる。その結果、第3図に示すように、イオン交換樹脂としての官能基が減少し、再生処理によっても、始めの交換容量に戻ることができないのであろう。

### 3・3 樹脂に吸着された副生物の薄層クロマトグラフィーによる分離

バッチ法により反応温度 40°C で1, 3, および 24 時間異性化反応を行なった後、触媒として用いた各樹脂を水洗の後、酸性 (pH 1・4) の状態でジオキサンで抽出した液を、減圧濃縮して黄色の抽出液を得

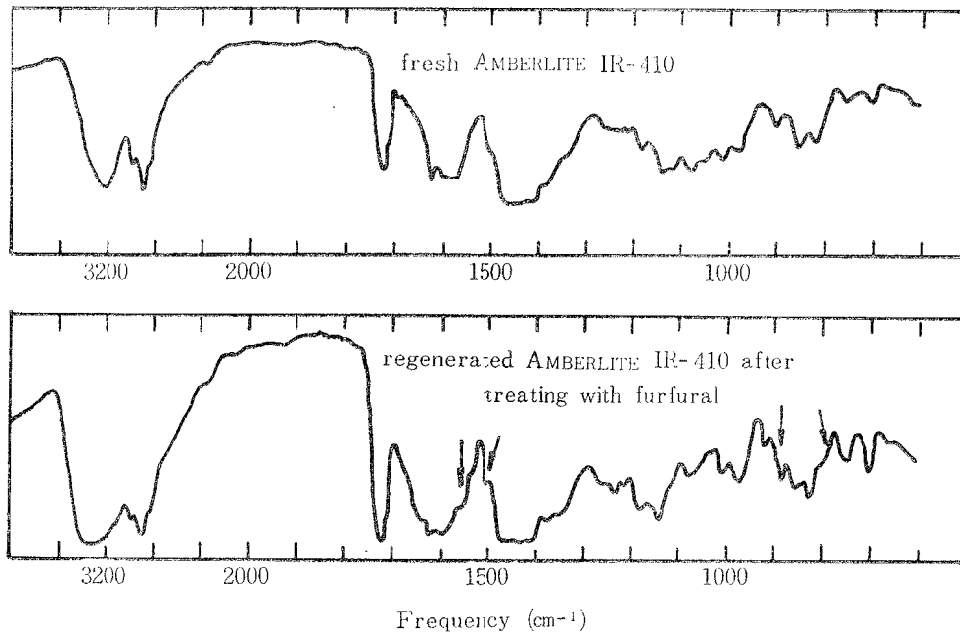


Fig. 6. Comparison of IR absorption spectrum of fresh AMBERLITE IR-410 and of was treated with furfural for band assignment (KBr disk)

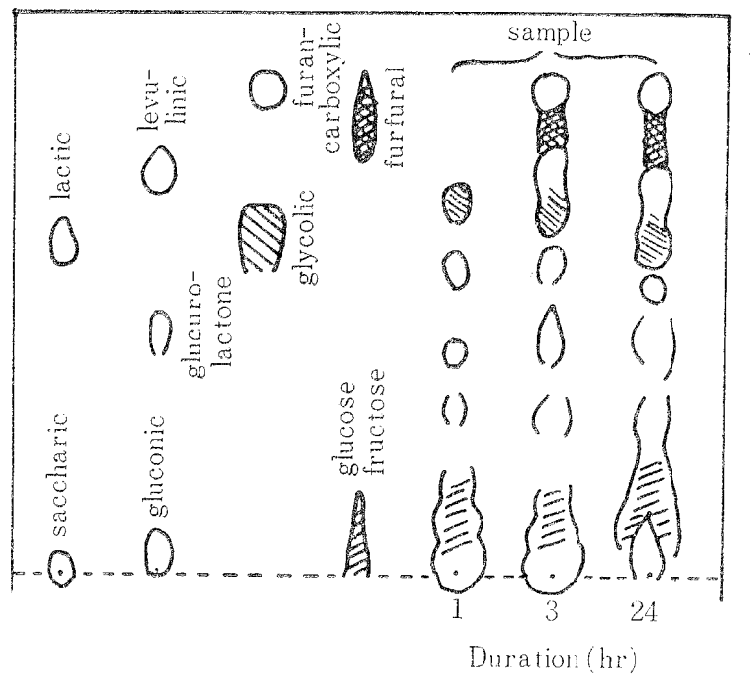


Fig. 7. Change of by-products adsorbed on catalyst with duration at 40° on thin-layer chromatogram of silica-gel  
 ○ : Acidic compounds yellowed in blue back ground of bromocresol blue  
 ● : Reductive compounds browned by anilin phthalate  
 ⊙ : Browned spot in blue back ground of bromocresol blue  
 Developing solvent : iso-butanol + 30% formic acid (2+3).

た。この抽出液を薄層クロマトグラフィーで分離同定した結果を第7図に示した。図中白地のスポットはブロムフェノールブルーの噴霧により、青色の地に黄色を呈する酸性物質、斜線のスポットはこの発色剤またはアニリン・フタル酸塩により褐色となる還元性物質である。

この結果、反応時間1時間においては、グルコースおよびフルクトース以外に、糖酸、グルコン酸、乳酸、グルクロラクトンおよびグリコール酸に相当すると考えられるスポットが得られた。このほかに未判明のスポットが一つあるが、サッカリニン酸ではないかと考えている。反応時間2時間では、このほかに新たにレブリン酸、フルフラールおよびフランカルボン酸に相当すると考えられるスポットが見られる。24時間の反応では、スポットが連続していて、個々の化合物を確認することは非常に困難であった。この場合、上記の各化合物の濃度が大となったばかりでなく、新しい副生成物も生成されていると考えられる。

上記の結果だけでは、副生成物の反応の径路を考えることはできないが、1時間の反応で、既に四つの副生成物のスポットが出てくることから、多くの反応が同時に行なわれるものと考えて良いであろう。

上記の副生成物は、各種の糖類の分解生成物または酸化物に関する研究結果<sup>10)11)</sup>と一致したものが多いが、今回の実験では抽出物を減圧濃縮しているため、揮発性の副生成物（例えばギ酸、酢酸等）の存在については不明である。

## 4. 結 言

グルコースの異性化反応に対する強塩基性イオン交換樹脂の触媒機能に関する研究を行ない、つぎのような結果を得た。

1. バッチ法およびカラム法、いずれも見かけの反応速度は一次式に従い、カラム法で34.5°Cと42.5°Cの反応温度では、それぞれの速度定数の比は約11倍となった。カラム法に対する反応の見かけの活性化エネルギーは67.9 kcal/moleとなった。

また反応温度50°C以上では樹脂の機能は不活性となった。

2. カラム法ではカラム中の樹脂を新しいものと取り替えないかぎり、反応液を繰り返し流入しても、異性化は進まず、副生成物を強く吸着して、反応を阻害しているものと考えられる。この吸着物質の一部は再生処理によっても完全に除くことができず、交換容量は使用の度に低下してきた。

3. 赤外スペクトルの測定の結果、再生処理によっても除くことのできない吸着物質は、フラン誘導体ではないかと推測した。

4. 触媒として使用した樹脂に吸着された副生成物のうち、不揮発性成分として、薄層クロマトグラフィーで分離同定の結果、糖酸、グルコン酸、乳酸、レブリン酸、グリコール酸、フランカルボン酸、グルクロラクトンおよびフルフラールに相当するスポットを認めることができた。このほかにサッカリニン酸に相当すると考えられる未確認のスポットが一つあった。

終わりに、実験の一部を担当された田中秀育氏、研究費の援助を賜った参松工業株式会社に厚くお礼申し上げます。

## 文 献

- 1) SPECK, J.C. JR., 1958: "Advances in Carbohydrate Chemistry", **13**, Academic Press, New York, p. 63
- 2) VERSTRAETEN, L. M. J., 1967: *ibid.*, **22**, p. 239
- 3) KAINUMA, K., and S. SUZUKI, 1966: *Die Stärke*, **18**, 135, and **19**, 60, 66



- 4) 清水俊秀, 児島初男, 行政定夫, 1961: 兵庫農大研報 (農芸化学編), **5**, 77
- 5) PAPA, J. L., H. B. HARK, and C. N. RILEY, 1962: *Anal. Chem.*, **34**, 1443
- 6) 中山隼人, 1967: 水産大学校製造学科卒業論文集, p. 66
- 7) STAHL, E., 1965: "Thin-Layer Chromatography", Academic Press, New York
- 8) 武田道夫, 1968: 化学関連7支部合同福岡大会, 講演要旨集, p. 170
- 9) 武田道夫, 井村強, 1964: 本報告, **13**, 29
- 10) SUGISAWA, H., 1966: *J. Food Sci.*, **31**, 381
- 11) 水野卓, 1966: 食品工, **13**, 236