

有機化合物の示差熱分析に関する研究(第2報) : 主として糖類の示差熱分析について

渡部, 常樹

<https://doi.org/10.15017/14978>

出版情報 : 九州大学農学部演習林報告. 29, pp.63-80, 1957-10-20. 九州大学農学部附属演習林
バージョン :
権利関係 :

有機化合物の示差熱分析に関する研究(第2報)

主として糖類の示差熱分析について

渡 部 常 樹

Tsuneki WATANABE: Studies on Differential Thermal Analysis
(D. T. A.) of Organic Compounds
(II) Chiefly on D. T. A. of Saccharides

目 次

I 緒 言	IV 摘 要
II 実験並びに結果	参考文献
III 考 察	Résumé

I. 緒 言

著者は前報¹⁾において、落葉松 (*L.Kaempferi* Sarg.) の心材辺材別抽出ガラクトン²⁾の成分差確認の1手段として、極く近年に至つて高(巨大)分子構造の差異による高分子化合物の特性化(Characterization)並びに有機化合物の異同確認法の物理化学的新変法として、漸次適用されんとする示差熱分析(D. T. A.)法を実施したところ、注目すべき結果を得たのを機会に、これを更に、落葉松の心材辺材別の各種抽出組成分並びに木材成分と直接又は間接的に繋りのある糖類及びその誘導体等の約90種類の試料に適用して、初めの落葉松組成分の D. T. A. の取纏めの分を報告したのであつた。依つて本報においては、主として糖類及びその誘導体 41 種の試料について行つた D. T. A. の結果を先ず述べて、糖類の融点と吸熱反応ピークとの関係、前報の木材(落葉松)組成分の D. T. A. の結果の1部を併用して、高分子化合物(多糖類、リグニン等木材系のもの)の分解点と D. T. A. 曲線中の発熱反応開始温度との関係、誘導基(原子団)の差異(分子構造の差異)と発熱量の関係等について、簡單乍ら考察した諸点を述べることにし度い。

本稿を纏めるに当り終始御指導御鞭撻をいたされた西田教授、分析上の便宜と種々示唆を与えられた土壌学教室青峰教授、和田助教授並びに貴重なる分析試料を頂いた農芸化学教室岩田教授、古谷講師諸氏に深甚の謝意を表する次第である。

II. 実験並びに結果

i) 5炭単糖類及びその誘導体の D. T. A.

4炭単糖類の Erythrose がなく、その糖・アルコールの i-Erythrite を得たので、これと5炭単糖類の l-Arabinose, d-Xylose 及びメチール・ペントースの l-Rhamnose とについて D. T. A. を行つた。以下何れの実験においても試料 20 mg 又は 30 mg を秤量し、Al₂O₃ 200 mg 又は 150 mg とよく混合して分析したのであるが、発熱量は何れも 20 mg 試料の発熱量として表わした。それらの結果は第1表第1図の如くである。

第 1 表 5 炭糖類及びその誘導体の D. T. A. (第 1 図)

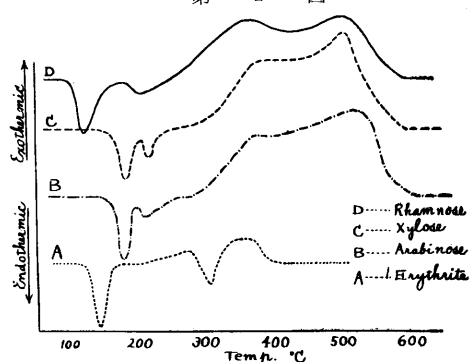
試料	吸熱反応のピーク (°C)		発熱反応開始温度 (°C)	発熱反応のピーク (°C)		両ピークの谷 (°C)	反応終了温度 (°C)	発熱量 (mm ²)	曲線型	融点 (温度差)
	第 1 ピーク	第 2 ピーク		第 1 ピーク	第 2 ピーク					
Erythrite *	145✓	310	210	275	350✓	—	385	52	—	120 (25)
Arabinose	180✓	210	270	375	530	390	625	1116	1B ²	164 (15)
Xylose	180✓	220	250	380°	510	—	590	794	1B ¹	146~50 (30)
Rhamnose	130✓	205	260	375	515	430	600	850	1B ²	102~4 (25)

° 印はピークらしいが判然とはしない山を指す。以下の表も同じである。
 ✓ 印は融点又は分解点と比較した時の温度。
 以下の表も同じである。
 * は便宜上こゝに入れた。

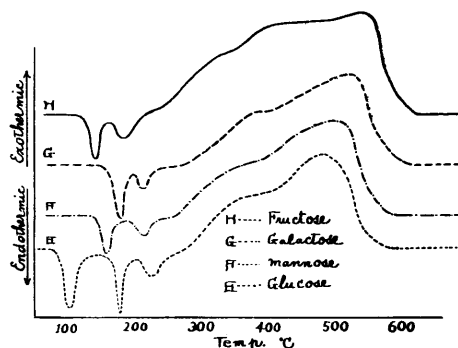
第 2 表 6 炭糖類の D. T. A. (第 2 図)

試料	吸熱反応のピーク (°C)		発熱反応開始温度 (°C)	発熱反応のピーク (°C)		両ピークの谷 (°C)	反応終了温度 (°C)	発熱量 (mm ²)	曲線型	融点 (温度差)
	第 1 ピーク	第 2 ピーク		第 1 ピーク	第 2 ピーク					
Glucose	105	180✓230	265	380°	490	—	610	886	2B ¹	146 (35)
Mannose	160✓	220	260	385°	520	—	580	754	1B ¹	132 (30)
Galactose	185✓	210	265	380°	530	—	610	1086	1B ¹	170~1 (15)
Fructose	140✓	185	210	450°	550	—	610	1070	1B ¹	102~4 (35)

第 1 図



第 2 図



ii) 6 炭単糖類の D. T. A.

Aldose の Dextrose, Mannose, d-Galactose 及び Ketose の Laevulose の 4 種類について行つた結果は、第 2 表第 2 図の如くである。

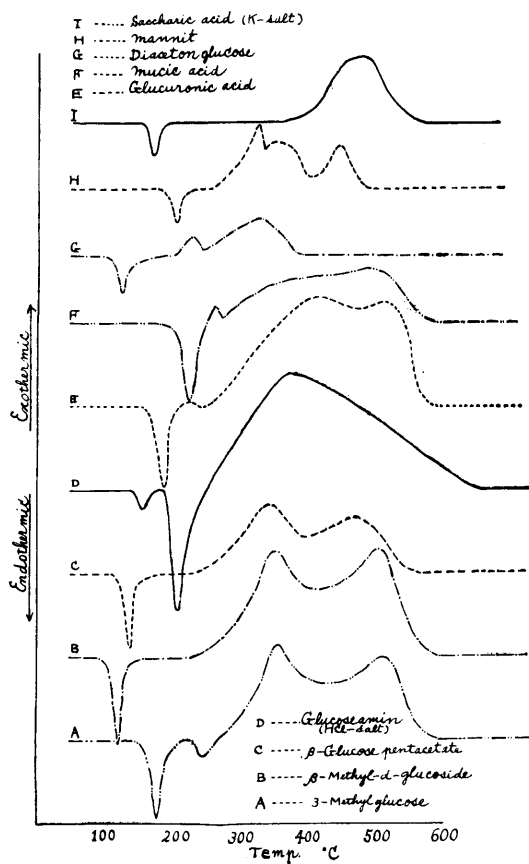
iii) 6 炭単糖類の誘導体の D. T. A.

Glucose の Derivative の 3-Methyl glucose, β -Methyl-d-glucoside, β -Methyl pentaacetate, Glucoseamine (HCl-Salt), Glucuronic acid, Diacetone glucose 及び Mannose, Galactose, Fructose の Derivative の Saccharic acid (K-Salt), Mucic acid, d-Mannit 等 (以上古谷氏供与) の D. T. A. の結果は、第 3 表第 3 図の如くである。

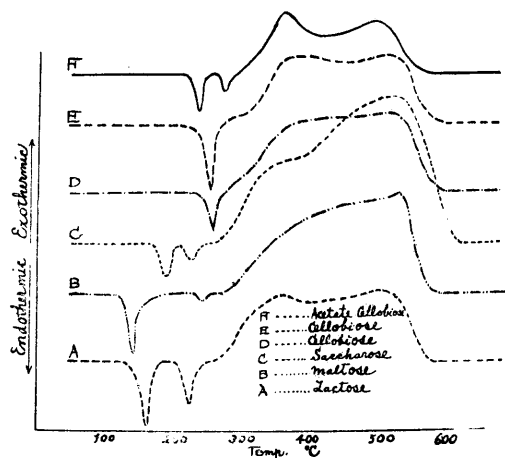
第 3 表 6 炭糖類の誘導体の D. T. A. (第 3 図)

試料	吸熱反応のピーク (°C)		発熱反応の開始温度 (°C)	発熱反応のピーク (°C)		両ピークの谷 (°C)	反応終了温度 (°C)	発熱量 (mm ²)	曲線型	融点 (温度差)
	第1ピーク	第2ピーク		第1ピーク	第2ピーク					
3-Methyl-glucose	180✓	245	250	360	505	430	575	842	1B ²	160~1 (20)
β-Methyl-d-glucoside	120✓	—	250	345	510	410	580	770	1A ²	110 (10)
β-Glucose pentaacetate	140✓	—	250	340	470	395	575	414	1A ²	130 (10)
Glucose amine (HCl-salt)	160	210✓	250	365	—	—	660	1598	1B ¹	197 (15)
Glucuronic acid	—	180✓	250	420	500	475	575	1080	0B ²	155 165 (10~15)
Diacetone glucose	125✓	—	210	230	335	250	385	98	1A ²	106 (20)
Mannit (d)	—	210✓	250	1 330 2 350 3 445	—	335 395	490	262	0B ³	166 (45)
Saccharic acid (K-salt)	170	185	350	—	490	—	550	202	2A ¹	—
Mucic acid	—	230✓	250	260	490	275	500	320	0B ²	212 (20)

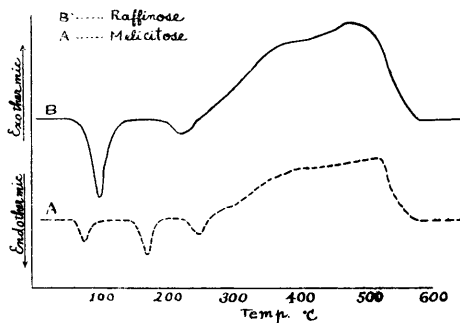
第 3 図



第 4 図



第 5 図



第 4 表 2 糖体及びその誘導体の D. T. A. (第 4 図)

試料	吸熱反応のピーク (°C)		発熱反応開始温度 (°C)	発熱反応のピーク (°C)		両ピーク反応終了の谷温度 (°C)		発熱量 (mm ²)	曲線型	融点 (温度差)
	第 1 ピーク	第 2 ピーク		第 1 ピーク	第 2 ピーク	第 1 ピーク	第 2 ピーク			
Lactose + H ₂ O	165	225✓	260	360	510	390	575	620	iB ²	202~3 (20)
Maltose + H ₂ O	140✓	240	265	375	530	—	575	654	iB ¹	102~3 (35)
Saccharose	195✓	230	265	380°	520	—	615	1116	iB ¹	169~70 (25)
Cellobiose(古谷)	—	260✓	280	375°	520	460	600	782	C ²	225 (35)
Cellobiose(岩田)	—	255✓	280	375	515	460	600	758	C ²	225 (30)
Cellobiose octaacetyl(古谷)	240✓	275	290	360	500	410	570	234	iB ²	222 (20)

第 5 表 3 糖体の D. T. A. (第 5 図)

試料	吸熱反応のピーク (°C)		発熱反応開始温度 (°C)	発熱反応のピーク (°C)		両ピーク反応終了の谷温度 (°C)		発熱量 (mm ²)	曲線型	融点 (温度差)
	第 1 ピーク	第 2 ピーク		第 1 ピーク	第 2 ピーク	第 1 ピーク	第 2 ピーク			
Melecitose	180	230 ^{2,3} ✓	265	405	515	425	575	480	zB ²	145 (25)
Raffinose	100✓	230	250	360°	475	—	570	924	iB ¹	80 (20)

iv) 2 糖類及びその誘導体の D. T. A.

Lactose, Maltose, Saccharose, Cellobiose (2 種), Cellobiose octaacetate 等の D. T. A. の結果は, 第 4 表第 4 図の如くである。

v) 3 糖類の D. T. A.

3 糖類の Melecitose, Raffinose の D. T. A. の結果は, 第 5 表第 5 図の如くである。

vi) 多糖類の D. T. A.

Araban I は Weizen (小麦) より調製したもので, Araban II は Machilus Thunbergii Sieb. et Zucc. より調製したものであり, Xylan 燈蕊とあるのは 蘭草の蕊より抽出精製したもので Xylan 分析用の純品である。ガラクトサン (19年生) とあるのは, 著者が最近 L. Kaempferi Sarg. の 幼令樹 19 年のものより新たに抽出精製したものであり, その他のものは前報に報告したものの再掲であり, 尚 Inulin は +H₂O を有する 関東化学試薬, Pectin は片山試薬で, これらの D. T. A. の結果は, 第 6 表 (イ), (ロ), 第 6 図 (イ), (ロ) の如くである。

vii) フラボン系色素及びその誘導体の D. T. A.

落葉松心材中に含有される Larixin (Distylin) 及び Quercetin 並びにその誘導体の外に, 樺材中に含まれる Keyakinin, Keyakinol 及び杏の材中にある Myricetin の Derivative, Myricetin hexaacetate の D. T. A. の結果は, 第 7 表第 7 図の如くである。

第 6 表 (イ) 多糖類の D. T. A. (1) (第 6 図(イ))

試料	吸熱反応のピーク (°C)		発熱反応 開始温度 (°C)	発熱反応のピーク (°C)			同ピーク の谷 (°C)	反応終 了温度 (°C)	発熱量 (mm ²)	曲線型
	第 1 ピーク	第 2 ピーク		第 1 ピーク	第 1 ピーク	第 1 ピーク				
Arabian I	—	—	265	350	470	490	550	614	oA ²	
同上 II	—	—	265	370°	490	390	565	714	oA ²	
Xylan 燈芯	—	—	250	360	515	410	600	612	oA ²	
同上 分析用	—	—	255	440	480	460	580	704	oA ²	
19年生 Galactan 心材	—	—	265	345	500	395	530	1118	oA ²	
〃 心材	—	—	260	350	500	395	530	1188	oA ²	
〃 辺材	—	—	230	1 350	2 445	3 470	395 460	530	1006	oA ³
〃 辺材	—	—	220	1 345	2 445	3 470	400 465	525	967	oA ³
42年生 Galactan 心材 III	—	—	310	380°	520	—	570	847	oA ¹	
〃 心材 IV	—	—	310	385°	525	—	560	834	oA ¹	
〃 辺材 I	—	—	230	330	530	380	600	772	oA ²	
〃 辺材 II	—	—	240	335	530	425	600	754	oA ²	

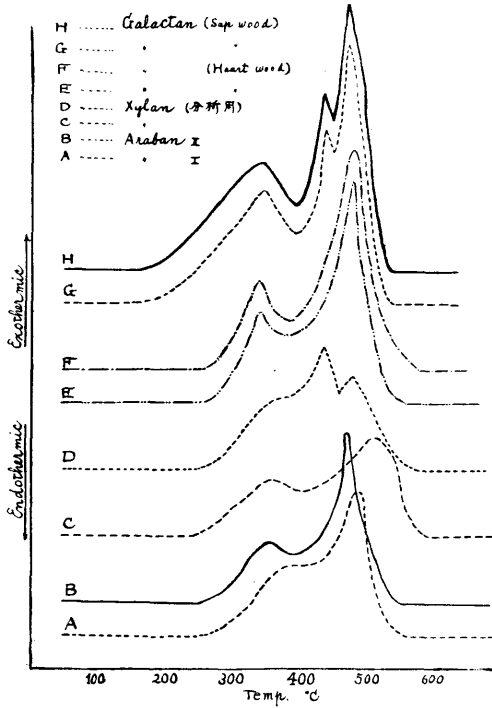
Arabian, Xylan は岩田氏供与のもの

第 6 表 (ロ) 多糖類の D. T. A. (2) (第 6 図(ロ))

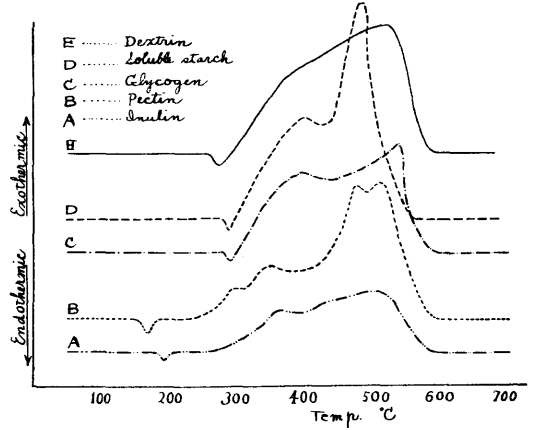
試料	吸熱反応のピーク (°C)		発熱反応 開始温度 (°C)	発熱反応のピーク (°C)			同ピーク の谷 (°C)	反応終 了温度 (°C)	発熱量 (mm ²)	曲線型
	第 1 ピーク	第 2 ピーク		第 1 ピーク	第 2 ピーク	第 2 ピーク				
Inulin △	—	195	240	370	520	390	595	660	1A ²	
Pectin △	—	170	240	1 350	2 480	3 510	400 500	600	994	1A ³
Glycogen △	—	290	300	395	545	435	600	668	oB ²	
Soluble Starch △	—	285	300	410	485	435	560	934	oB ²	
Dextrin △	—	—	275	380°	530	—	600	952	oA ¹	
Cellulose (粗粒)	心材	—	290	350	455	405	530	1279	oA ²	
	辺材	—	285	350	485	415	535	1195	oA ²	
Cellulose (細粒)	心材	—	295	355	475	415	560	1301	oA ²	
	辺材	—	275	355	485	420	560	1185	oA ²	
Holocellulose (TAPPI 法)	心材	—	290	365	535	445	580	1220	oA ²	
	辺材	—	285	355	505	445	560	1120	oA ²	
Holocellulose (Storch 法)	心材	—	285	360	510	460	585	1284	oA ²	
	辺材	—	280	360	505	460	565	1164	oA ²	

△ は市販品

第 6 図 (イ)



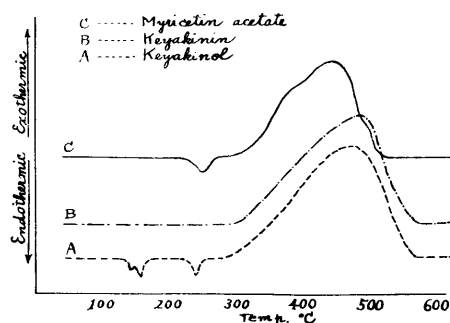
第 6 図 (ロ)



第 7 表 フラボン系色素及びその誘導体の D. T. A. (第 7 図)

試料	吸熱反応のピーク (°C)		発熱反応の開始温度 (°C)	発熱反応のピーク (°C)		両ピーク間の谷の温度 (°C)	反応終了温度 (°C)	発熱量 (mm ²)	曲線型	融点 (湿度差)
	第 I ピーク	第 2 ピーク		第 I ピーク	第 2 ピーク					
Quercetin	—	160	300✓	—	435	—	550	1229	1A ¹	312~7 (10~15)
	—	160	300✓	—	440	—	550	1164	1A ¹	312~7 (10~15)
Larixin	140	170	265✓	285	425	305	565	1573	2A ²	228~9 (35)
Distylin	140	170	265✓	285	420	300	555	1235	2A ²	228~9 (35)
Acetyl Quercetin	130	235✓	295	350	445	355	525	1113	2A ²	197~8 (40)
Methyl Quercetin	130✓	185	325	420	460	445	550	707	2A ²	112 (20)
Acetyl Distylin	—	190✓	300	390	430	410	530	1068	1A ²	153 (40)
Keyakinol	1 140 2 160	3 240✓	290	—	470	—	565	1026	3A ¹	197 (40)
Keyakinin	—	—	260✓	290	490	—	565	828	0A ²	213 (45)
Myricetin acetate	—	255✓	300	390°	440	(420)	515	740	C ¹	212~3 (40)

第 7 図



III. 実験結果に対する考察

i) 5 炭単糖類, 6 炭単糖類の D. T. A. について

5, 6 炭単糖類の D.T.A. の結果を述べるに先だち, 4 炭単糖類の還元物の Erythrol とも言われる Erythrite の D.T.A. 結果について一言すれば, 第 1 表 第 1 図の冒頭に示した(便宜上) 如く, 該糖・アルコールは normal Monosaccharide と全く分析曲線の様相が異なり, 第 1 発熱反応ピークの後には可なり大きな且シャープな吸熱ピークを示現して, 粘土鉱物の D. T. A. の 3 基本曲線型の何れにも該当しない特異な曲線型を描いていることである。尚糖・アルコールの D. T. A. の 2 例として Fructose の還元物である d-Mannit の結果が, 第 3 表 第 3 図に見られるように, 5, 6 炭単糖類の D. T. A. 結果とは, その発熱ピークが 3 ヶ処に現われ, その peak が何れも著しく sharp で, 脱水反応又は新相の生成による熱反応の過程が如実に窺知されるものと言える。扱て一般に常用される, 5, 6 炭単糖類の D. T. A. の結果が, 第 1, 2 表, 第 1, 2 図を通覧してわかるように, Glucose 以外は何れの糖も吸熱ピークを 2 個を有し, アルドースは 260°C 附近で何れも発熱反応に入り, ケトースは 210°C で発熱反応を開始し, 50°C も早い。発熱反応の第 1 ピークは, アルドースでは Arabinose を除いて他は何れも不明瞭で, 寧ろこの点より, 極めて緩徐ではあるが, 漸次上昇しているのであつて, 即ち peak の谷 (又は底) は全々見られない。又アルドース中の例外である前記の Arabinose の第 1 ピークと雖もその谷は極めて浅く, 谷とは名みの状態である。何れにせよ, 380°C 附近から第 2 発熱ピークまで漸昇し, 第 2 ピークは少々山らしいが勿論 sharp では全くない。このことは 2 糖類 (第 4 表, 第 4 図参照) においても同様の状態が見られ, 5 種 2 糖類中 3 種のは, 第 1 発熱ピークが判然としない並行漸昇型であり, これは又同一の Cellobiose であり従つて同一曲線状を示すべき筈の Cellobiose が, その調製者の異なる時, 同表 同図にある如く, 一方は不鮮明乍らもピークとなるに反して他の 1 つは, その点を境界とする並行漸昇型となつているのである。嘗つて著者の経験においてもこれと軌を 1 つにすることがあつた。即ち 落葉松心材の Galactan の D. T. A. を行つた場合に, これと同じ事実を見たのであつたが, 当時この差異は抽出後の精製の如何によるものと考えていたのであるが, (精製法は全て同様にしたのであるが), この点も今後の 1 問題点となるのではあるまいかと考えられる。

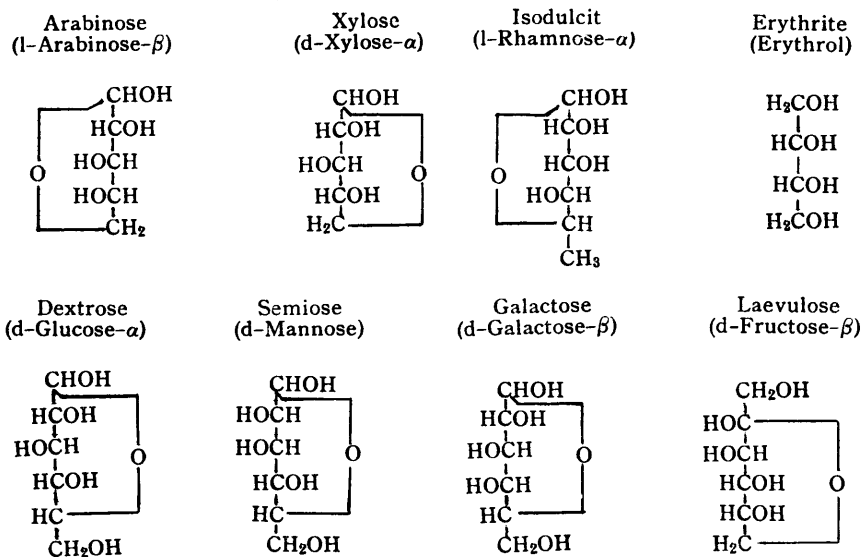
従つて曲線型は何れも B² 型で種類によつて若干異なるが, Glucose の ₂B¹ を除けば他は大体 ₁B¹ 型のものである。

次に別表(1)の如く、第1、第2表を整理してみれば、ArabinoseとGalactose、XyloseとGlucose、MannoseとRhamnoseとの融点とD.T.A.曲線(本装置の測定誤差温度は300°C位までは±5°C、400°C以上では±10°C位である)上の第1吸熱ピーク(Glucoseは第2吸熱ピーク)の温度との(温度)差は、殆んど全く同一程度であり、これはC2~4に連結しているOH基の位置(方向)とよく一致している。即ちC3,4に同一方向のOHを持つ場合は、15°Cの差となり、C2,4又はC2,3に同一方向のOHを持つ時は30~35°Cの温度差となつている。

ii) 6炭単糖類(Glucose)の誘導体のD.T.A.について

単糖類の誘導体即ち導入原子団の差異によりそのD.T.A.曲線は如何に変化するかは、誠に興味があり且つ注目すべき問題点でもある。否、寧ろ有機化合物の示差熱分析に関する研究の主要点は、系統的且つ理論的にこの点を究明することがその1つかとも考えられるのである。茲では取りあえず主としてGlucoseのderivativeの若干について先ず実験したのである。即ち第3表第3図及び別表2)の如く、Glucoseの3 Methyl glucose

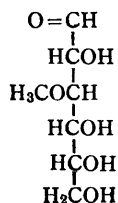
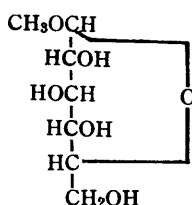
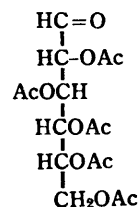
別 表 1)



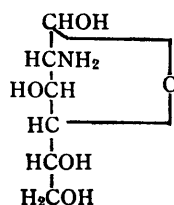
単糖類	吸熱反応のピーク(°C)		発熱反応開始温度(°C)	発熱反応のピーク(°C)		両ピークの谷(°C)	反応終了温度(°C)	発熱量(mm ²)	曲線型	✓と融点との温度差
	第1ピーク	第2ピーク		第1ピーク	第2ピーク					
Arabinose	180✓	210	270	375	530	390	625	1116	1B ²	15
Galactose	185✓	210	265	380°	530	—	610	1086	1B ¹	15
Xylose	180✓	220	250	380°	510	—	590	794	1B ¹	30
Glucose	105 180 ✓ 230		270	380°	490	—	610	886	2B ¹	35
Rhamnose	130✓	205	260	375	515	430	600	850	1B ¹	25
Mannose	160✓	220	260	385°	520	—	580	754	1B ²	30

別 表 2)

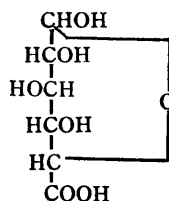
3-Methyl-glucose

 β -Methyl-d-glucoside β -Glucose-pentaacetate

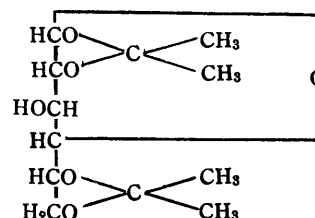
Glucose amine



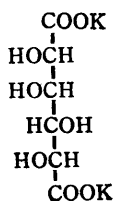
Glucuronic acid



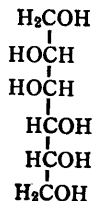
Diacetone glucose



Saccharic acid (K-salt)



Mannit



Mucic acid



と β -Methyl-d-glucoside とは、 CH_3 が C_3 又は C_1 の OH の H の代りに導入されたものであるが、 CH_3 基の入った場所 (位置) により、その D. T. A. 曲線には相違が生じ、従つて又原 Glucose のそれともその様相が異つておる。換言すれば、判然たる相違が吸熱ピークに表われ、Glucose の3つの吸熱ピークは夫々2,1となり、その発生温度も明らかに相違しておる。而して勿論シャープな peak ではないが発熱ピークも明瞭に2ヶ処に分れてくる。即ち ${}_2\text{B}^1 \rightarrow {}_1\text{B}^2$ 又は ${}_1\text{A}^2$ の如く変化している。更に Glucose 中の OH の H を COCH_3 で入れかえた Glucose pentaacetate の場合は、矢張り吸熱ピークが全く変化して1つとなり、発熱ピークにも相違がある。この3種の Derivative はその発熱量がもとの Glucose の発熱量より順次小となり、特に醋化物は1/2減になつている点は注目されるのである。次に Glucose の C_2 の OH が NH_2 で置換された Amine (本試料はその HCl 塩であるので Amine とは大部相違があることは想像されるが) の場合は、吸熱、発熱、終了、発熱量等のすべての点で一変しているが、曲線型は ${}_1\text{B}^1$ で表わされる。次に Glucose の C_6 が COOH に酸化された場合は、吸熱ピークが 180°C 1ヶ処

の変化とその発熱第ピークを 420°C に表わしており、Amine の場合ほど著しくはないが、酸化物の場合も、その発熱量はもとの Glucose のそれより大となつてゐる。而して Diacetone glucose のように、構造上顕著な差異が見られる誘導體となると、D. T. A. 曲線の全過程が一変し而も遙かに早く全反応が終了し且つその発熱量は激減して原糖のその 1/10 になり、Glucose pentaacetate よりも著しく小さくなつてゐる。この理由も両者においては、 $\text{>C} < \frac{\text{C H}_3}{\text{C H}_3}$ の如き、燃焼により比較的早く CO_2 を発生し易い部分が 2ヶ処あるがためだと許りは言えない。これも今後の問題点の 1つと思れる。

以上は Glucose の Derivative の数例についてであるが、尚その外に、1, 2 他の糖の Derivative の D. T. A. の結果について附言すれば、mucic acid (Galactose の酸化物) の D. T. A. の結果は、230°C で吸熱ピークが 1つ表われ、これは Galactose の第 2 ピークと同一のものである。発熱ピークは発熱反応開始直後の 260°C に小さい乍らも sharp な発熱第 1 ピークを生じ、第 2 発熱ピークも 60°C 早く表わて、Galactose の 1B^1 が mucic acid の 2B^2 と変貌している。而してその発熱量は原糖の 1/3 に減じ、この点 Glucose の monocarbonic acid である Glucuronic acid の発熱量は原糖のそれより上回つていたのに対し、Galactose の dicarbonic acid の mucic acid の発熱量は原糖のその 1/3 に激減している事実は、注目すべき点で問題点の 1 と思われる。

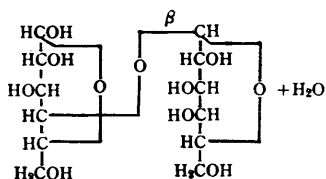
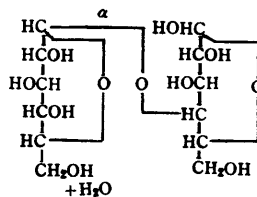
iii) 糖類の D. T. A. について

2 糖類の Lactose, Maltose, Saccharose 等の D. T. A. の結果は、第 4 表第 4 図及び別表 3) に示してある如くに、Lactose に吸熱ピークが 165°C, 225°C に現われて、第 1 ピークはその構成単糖類の Glucose, Galactose より 15~20°C 低く、第 2 ピークは大体平均値の温度に一致し、発熱開始温度は全く同じで、発熱第 1 ピークは 20°C 低くなり而も sharp ではないが判然と出てくる。発熱第 2 ピークは丁度構成糖のその平均値の温度で出ている。Maltose は 140°C, 240°C に夫々吸熱ピークを有し、その組成糖である Glucose の第 1 ピークより 40°C も低く出、第 2 ピークは大体同じく処に表われ、発熱開始及び発熱第 1 ピークは全て同じであるが、第 2 ピークに 40°C 位の差異が生じてゐる。Saccharose は 195°C, 230°C に吸熱ピークを現わし、これは構成糖の Glucose, Fructose の中の Glucose のそれに近く、発熱開始、発熱第 1 ピークはこれも Glucose と一致し、発熱第 2 ピークは両糖のその平均値に一致している。而して融点と融点に最も近い吸熱ピークとの温度差は、別表 3) に示した如く、大体組成糖の温度差に関係があることが知られる。然るに 2 種の Cellobiose は調製者の相違により、発熱第 1 ピークに稍々相違が見られることゝ発熱量の差異とを除外すれば、大方殆んど全く一致している。同じ 2 糖類でも前 2 種類のもは B 型で表わされるが、後者は C 型に属する。而して Octaacetyl Cellobiose は吸熱ピークが 1 個ふえて B 型曲線を示し、発熱反応は大体前と同じ状態を現わすが、発熱量は著しく減少して 1/3 位になり、前例の醋化物と同様な傾向を示している。

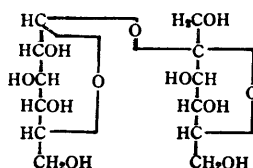
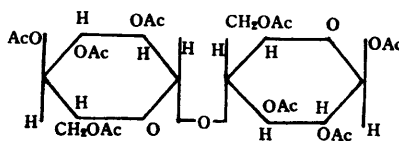
iv) 3 糖類の D. T. A. について

第 5 表第 5 図の如く、2・Glucose+Fructose よりなる前者は、吸熱ピークが 3 点を示し、組成糖の 2 分子を占める Glucose の吸熱ピークに近似 (勿論若干のずれはあるが)

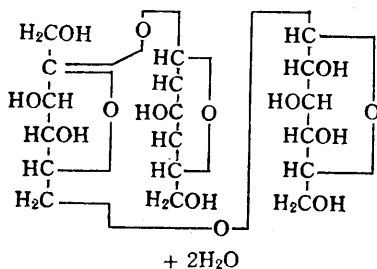
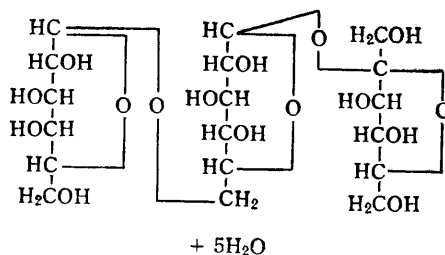
別 表 3)

Lactose
4- $[\beta$ -d-Galactosido]-
d-glucoseMaltose
4- $[\alpha$ -d-Glucosido]-
d-glucose

Saccharose

Octa acetyl
Cellobiose

試料	吸熱反応のピーク			発熱反応のピーク		両ピークの谷の温度 (°C)	反応終了温度 (°C)	発熱量 (mm ²)	曲線型	融点との温度差 (°C)
	第1ピーク (°C)	第2ピーク (°C)	開始温度 (°C)	第1ピーク (°C)	第2ピーク (°C)					
Lactose	165	225✓	260	360	510	390	575	655	1B ²	20
Glucose	180✓	230	265	380°	490	—	610	886	1B ¹	35
Galactose	185✓	210	265	386°	530	—	610	1086	1B ¹	15
Maltose	140✓	240	265	375°	530	—	575	690	1B ¹	35
2-Glucose	180✓	230	265	380°	490	—	610	886	1B ¹	35
Saccharose	195✓	230	265	380°	520	—	615	1116	1B ¹	25
Glucose	180✓	320	265	380°	490	—	610	886	1B ¹	35
Fructose	140✓	185	210	450°	550	—	610	1070	1B ¹	35

Melecitose
(Melecitriose)Raffinose
(Melitriose)
(Gossypose)

の状態を示し、発熱ピークの状況も組成糖の発熱ピーク状況から予想される 2 個 (sB^2) に出てきておられると思われる。Glucose+Galactose+Fructose よりなる後者は、 100°C と 230°C の点に吸熱ピークを現わし、第 1 発熱ピークが判然としない iB^1 となり、これらは組成糖とその結合状態に関連があることは明らかである。而して糖の融点とそれに最も近い吸熱ピークの温度との (温度) 差は、 $2G(35) + F(35)$ の前者は 25°C となり、 $G(35) + F(35) + Ga(15)$ の後者の温度差は 20°C となり、組成糖の温度差と関連性のあるものと解される。

v) 多糖類の D.T.A. について

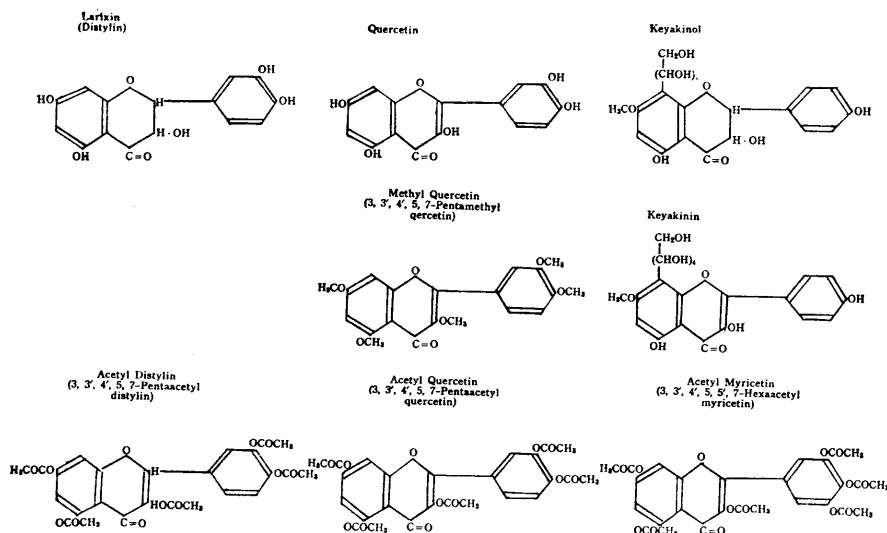
初めに 5 炭糖類の縮合物である Araban, Xylan 等の D.T.A. は、第 6 表 (イ) 第 6 図 (ロ) の如く、原料の種類や抽出精製の相違によるためか、夫々の曲線上の主要点の温度が幾分相違して居るが、発熱量は Araban, Xylan 共に大差はない。樹令の若い落葉松の心材辺材別温水抽出ガラクトタンは、心材ガラクトタンでは 260°C 附近で発熱反応を開始し、 350°C , 500°C に発熱反応の第 1, 第 2 ピークを生ずる oA^2 型であるが、辺材ガラクトタンは 230°C で発熱反応に入り、 360°C , 445°C , 470°C の 3 点に発熱ピークを現わし oA^3 型であり、明らかに幼令樹の落葉松の心材辺材別のガラクトタンには判然たる成分差が見られ、老令樹の場合と全く異つておる点は注目すべきである。Fructose の縮合物である Inulin は、 200°C 附近に吸熱ピークがあり、この点は Fructose の第 2 吸熱ピークと大体一致する。然し乍ら発熱反応の様相は異なつたものとなり (iA^2)、構成糖の Fructose の様相は出ていない。Galacturonic acid, Galactose, Arabinose, Acetic acid, Methanol 等を組成成分とする Pectin の D.T.A. 曲線は、発熱反応に 3 ピークを有し、(iA^3)、特異の型を示している。Glycogen は動物体中の Glucose の縮合物であり、Soluble Starch とその初期の D.T.A. 曲線は同じ傾向であるが、発熱反応の第 2 ピークの温度は明らかに違つている。何れも oB^2 である。これらと木材中の繊維素の D.T.A. とは、その吸熱ピーク、発熱第 1 ピークの点で明瞭に成分差が見られる。

vi) フラボン系色素及びその誘導体の D.T.A. について

樺心材中の Keyakinol, Keyakinin 及び杏材中の Myricetin acetate の D.T.A. 例は、前第 7 表第 7 図の如くである。

Keyakinol は 3 個の吸熱ピークを現わし、発熱ピークは 470°C に 1 つで sA^1 で表わされる。Keyakinin は Keyakinol の C_2, C_3 の H 原子がないもの (別表 4) 参照) で、前者の酸化物であるが、これは吸熱ピークが全部消失し、小さいが sharp な発熱反応の第 1 ピークが発熱反応開始直後に生じ、第 2 ピークは高温側に寄り、 oA^2 の曲線と変る。Myricetin acetate は 255°C に吸熱ピーク、 390°C , 440°C に 2 個の発熱のピークを有し、C 型の範疇に入る点が特に異なつておる。而してこれらのフラボン系色素の融点乃至は分解点と本 D.T.A. 曲線との関係を見ると、 200°C 以上の融点乃至は分解点のものは、その発熱開始温度 (Tr. と略す) が最も近い。依つて Tr. を基準にすれば、その温度差は、前第 7 表の最右端の如くなつてくる。同様に別表 5) を通覧すれば、リグニン、ガラクトタン等の場合も、その物質の融点乃至分解点は、発熱反応開始温度を基準にとれば、大体の比較出来るが、これは理論当然のことでもある。

別 表 4)



別 表 5)

試 料	材別	発熱開始 発熱反応のピーク		両ピークの谷	反応終了温度	発熱量	曲線型	分解点	温度差	
		温度 (°C)	(°C)							第1ピーク
リグニン 硫酸法 (S-L)	心材	200✓	460	575	515	680	2546	oA ²	230~250	40 30~50
	辺材	200✓	440	530	475	650	2187	oA ²	260~280	70 60~80
同上 中性 ブタノール法 (N-B-L)	心材	210✓	—	565	—	640	2211	oA ¹	190~210	10 0~20
	辺材	220✓	—	555	—	640	1948	oA ¹	160~180	50 40~60
同上 アルカリ性 ブタノール法 (A-B-L)	心材	225✓	—	645	—	690	2372	oA ¹	170~190	50 40~60
	辺材	220✓	510	595	535	670	2322	oA ²	140~160	70 60~80
同上 メタノール法 (M-L)	心材	220✓	—	585	—	670	2391	oA ¹	145~180	60 40~70
	辺材	215✓	—	550	—	665	2635	oA ¹	140~155	70 60~80
ガラクタン	心材	310✓	380°	520	—	570	847	oA ¹	250	60
42年材	心材	310✓	385°	525	—	560	834	oA ¹	250	60
同上	辺材	230✓	330	530	380	600	772	oA ²	220	10
	辺材	240✓	335	530	425	600	754	oA ²	220	20

別 表 6)

試料名	分子式	曲線型	発熱量 (mm ²)	CH ₃ 又は COCH ₃ の数	CH ₃ 又は COCH ₃ の別	CH ₃ 又は COCH ₃ %	発熱量 の減少率 (%)
Glucose	C ₆ H ₁₂ O ₆	2B ¹	886	—	—	—	—
3-Methyl glucose	C ₆ H ₁₁ O ₅ ·OCH ₃	1B ¹	842	1	CH ₃	7.73	5
β-Methyl-d-glucoside	〃	1A ²	770	1	CH ₃	7.73	13
β-Glucose pentaacetate	C ₆ H ₇ O (OCOCH ₃) ₅	1A ²	414	5	COCH ₃	55.13	53
Cellobiose	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	C ²	582	—	—	—	—
Cellobiose Octaacetyl	C ₂₁ H ₁₄ O ₈ (OCOCH ₃) ₈	1B ²	234	8	COCH ₃	51.70	60
Quercetin	C ₁₅ H ₁₀ O ₇	1A ¹	1200	—	—	—	—
Methyl Quercetin	C ₁₅ H ₈ O ₂ (OCH ₃) ₅	2A ²	707	5	CH ₃	20.2	40
Acetyl Quercetin	C ₁₅ H ₈ O ₂ (OCOCH ₃) ₅	2A ²	1113	5	COCH ₃	41.99	8
Distylin	C ₁₅ H ₁₂ O ₇	2A ²	1235	—	—	—	—
Acetyl Distylin	C ₁₅ H ₇ O ₂ (OCOCH ₃) ₅	1A ²	1068	5	COCH ₃	41.83	14
Myricetin acetate	C ₁₅ H ₅ O ₂ (OCOCH ₃) ₆	C ¹	740	6	COCH ₃	45.18	—
(S-L)	心 材	0A ²	2546	—	—	—	—
硫酸リグニン	辺 材	0A ²	2187	—	—	—	—
(S-L) のメチル 化物 (デメチル硫酸)	心 材	0A ²	1555	—	CH ₃	13.9	38
	辺 材	0A ²	1407	—	〃	13.4	36
(M-L) のメチル 化物 (デメチル硫酸)	心 材	0A ¹	1774	—	〃	12.5	26
	辺 材	0A ¹	1539	—	〃	11.0	42
(M-L) メタノール・リグニン	心 材	0A ¹	2391	—	—	—	—
	辺 材	0A ¹	2635	—	—	—	—
(S-L) のメチル 化物 (ジアゾメタン)	心 材	0A ²	1948	—	CH ₃	7.7	25
	辺 材	0A ²	1836	—	〃	7.6	17
(M-L) のメチル 化物 (ジアゾメタン)	心 材	0A ¹	1538	—	〃	8.6	36
	辺 材	0A ¹	1228	—	〃	8.7	49
(S-L) のアセチル 化物 (醋酸ソーダ)	心 材	0A ²	892	—	COCH ₃	47.5	62
	辺 材	0A ²	817	—	〃	42.0	69
(M-L) のアセチル 化物 (醋酸ソーダ)	心 材	0A ¹	914	—	〃	42.9	61
	辺 材	0A ¹	848	—	〃	29.2	68

vii) 導入原子団 (主として, CH_3 , COCH_3) と発熱量との関係について

既に上記の考察のところどころで大体の傾向は述べたのであるが、茲において前報及び本報中のメチール化物, アセチール化物の D. T. A. による発熱量について, 別表 6) の如く纏めたので, これについて今少しく考察し度い。即ち同表に見られるように, Glucose の C_1 , C_3 の OH の H に CH_3 が入つた場合, CH_3 基の位置の相違により, その発熱量にも差異が生じている。又色素 Quercetin の CH_3 -derivative ($\text{CH}_3\%$ 20.2) のときは, 40% も発熱量が減じている。これは又下段のリグニンのとき, デメチル硫酸による硫酸リグニンのメチール化物は, 心, 辺材共約 40% 近く減少し, メタノール・リグニンのそれは, 30%~40% 減じている。チアゾメタンのメチール化物では, S-L で 17~25%, M-L では 36~49% の減少となり, 必ずしも $\text{CH}_3\%$ には比例はしていないが, 大体 1/3 量減少しているものと見られる。然るに COCH_3 の入つた場合, 先ず Glucose の場合は 53%, Cellobiose で 60% 減少となる。然るに色素 Quercetin や Distylin のときは, 8%, 14% と比較的減少量が低い。次にリグニンのときは, S-L, M-L 何れの場合も, 60~70% 近く減少しているのが見られる。これ丈の実験では, 真相は不明であるが,

OCH_3 即ち $\text{---O---C} \begin{array}{l} \diagup \text{H} \\ \text{---H} \\ \diagdown \text{H} \end{array}$ と OCOCH_3 即ち $\text{---O---C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{---C} \end{array} \begin{array}{l} \diagup \text{H} \\ \text{---H} \\ \diagdown \text{H} \end{array}$ では, 後者の方が前者より, その燃焼により $\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$ の速度の早いことは直ちに首肯されるが, 前者からも $\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$ となるが, その燃焼による発生速度の違いことは新たに O 原子の補給を受けねばならぬ点から明白であらう。

IV. 摘 要

木材構成成分と直接又は間接的に関連のある主として糖類及びその誘導体等約 40 種類の試料について D. T. A. を行い, その結果や前報の木材抽出組成分の D. T. A. の結果と併せて考察した事項は, 概ね次の如くである。

(1) 5, 6 炭糖類のアルドーズは, Glucose (3 個の吸熱反応ピークを有す) を除き, 何れも 200°C 前と 200°C 後に 2 個の吸熱ピークを現わし, 又何れも 260°C 附近で発熱を開始し, 発熱ピークは 500°C 前後に現わすが, 何れも sharp ではない。発熱反応終了温度も 600°C 前後で大体同じである。曲線型は Glucose の 2B^1 以外は何れも 1B^1 型で, その発熱量は, Arabinose, Galactose, Glucose, Xylose, Mannose の順である。

(2) メチール・ペントーズの Rhamnose は, 略上記のアルドーズの D. T. A. と近似的であるが, 発熱反応第 1 ピークが稍々明らかに現われておる点が異なり, 従つて曲線型は 1B^2 である。

(3) C_3 , C_4 に同一方向に OH を有する Arabinose, Galactose の融点と吸熱第 1 ピークとの温度差は 15°C であるが, C_2 , C_3 に同一方向に OH を有する Glucose, Xylose と, C_2 , C_3 に同一方向に OH を有する Mannose と Rhamnose 等の融点と吸熱第 1 ピーク (Glucose の時は第 2 ピークに当る) との温度差は $30^\circ\text{C} \sim 35^\circ\text{C}$ となり, 倍の開きがある。この順序は又発熱量の大小順と軌を 1 にしている。

(4) ケトーズの Fructose は, アルドーズと同じく 2 個の sharp な吸熱ピークを現わすのであるが, 何れのピークも 200°C 前に現われ, 発熱反応開始温度は 210°C で 50°C 位早い。発熱反応ピークは稍々判然と 2 個所に現われ, アルドーズの第 1 ピーク (らしい

型で何れも 380°C である) より高く 450°C であり, 第2ピークも 550°C で単糖類中最も大である。

(5) Glucose の OH の H に CH₃ が入る位置の相違 (C₁ 又は C₃) によつて, D. T. A. 曲線型は明らかに異なつてくること, 即ち B 型と A 型の差異が生ずることを見た。

(6) Glucose の OH の H を全部 COCH₃ で cover すれば, 勿論その D. T. A. 曲線の相貌は変り, 即ち B 型が A 型になり, その発熱量は, CH₃ 基導入 (1 個) の場合より, 著しく減少することを知つた。

(7) Glucose の CHO を COOH に酸化した場合は, ${}_1B^1$ が C² となり, 発熱第1ピークは, Glucose に較べ, かなり判然とした状態を現わし, 且つ高温側に移行し, その発熱量は Glucose より大となる。

(8) Diacetone glucose の如く, Glucose の隣接 OH の H に $>C < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$ 基が2個入ると, 全反応終了温度は 400°C 前で終り, その発熱量は 1/10 位に激減する。アセチル化の場合と同様で勿論 B 型が A 型 (${}_1A^2$) になる。

(9) 2 糖類の Lactose, Maltose, Saccharose は, 何れも単糖類の時の如く, 吸熱ピーク 2 個を夫々異なる温度に有し, 発熱反応開始の温度は何れも単糖類と同じ 260°C 附近であり, 発熱ピークの状態も殆んど同じ傾向で, 前の 2 つの 2 糖類の発熱量は各々その組合せの単糖類より小であるが, 後者のそれは反対に若干大である。

(10) 調製者の異なる 2 種の Cellobiose は, 勿論全く同一の D. T. A. を示すが, 第1ピーク (発熱) が全く不鮮明のものゝ極めて微か乍ら谷を生ずるものとの差異があるのみであり, これは前報の Quercetin, Larixin, Distylin の場合と全く同様で, 同一物質は全く同一の D. T. A. 曲線を示すことを指摘し, よく物質の同定の 1 方法として興味もてることを示すものと言へる。

(11) Cellobiose の誘導体 (COOH₃) も, その D. T. A. 曲線は変化して, C² → ${}_1B^2$ となり, 新たに吸熱ピークを現わし, その発熱量は 1/2 以下に減少する。

(12) 2 糖類の融点とこれに最も近い吸熱第1ピーク又は第2ピークとの温度差は, その組成糖の温度差と関連性があることを推論した。

(13) 3 糖類の融点とこれに最も近いその吸熱第1ピーク又は第2ピークとの温度差も, 2 糖類の場合と同様に, その組成糖の温度差に関連性のあることを推論した。

(14) 数種多糖類の D. T. A. 結果を比較して, その原料の相違や調製法の如何により, 夫々若干の差異のあるを見た。而して B 型の Glycogen, Soluble Starch を除いて, 他は概ね A 型であることを知つた。

(15) 多糖類 (ガラクトン) とリグニン等の分解点は, これらの D. T. A. による発熱反応開始温度と関連性のあることを検討した。

(16) 木材中の特殊成分の D. T. A. 例を示し, その融点又は分解点は吸熱ピーク又は発熱開始温度と関連しているものであることを考察した。

(17) 単糖類の Glucose, 色素の Quercetin, 木材成分の Lignin 等の CH₃, COCH₃ 置換化合物について, その導入基の量とその誘導体の発熱量との関係を概略的に検討した。

以上を更に要約すれば, 木材成分と直接又は間接に関連のある主として糖類及びその

誘導体等 41 種類の試料について示差熱分析を実施して考察した結果は、凡そ次の通りである。

(i) Pentose, Hexose の Aldose と Fructose の Ketose との間には、判然たる相違があり、吸熱反応は Glucose の 3 ピークの場合を除けば、何れも 2 ピークであり、夫々の糖類により差異（特徴）があり、発熱反応の開始は、一般に Aldose は 260°C であるが Ketose のみは 210°C である。発熱ピークは Aldose は一般に 380°C に第 1 ピークらしいものがみられるが、所謂ピークではない。而し Ketose は sharp ではないが 400°C に第 1 ピークを示し、第 2 ピークは各糖によつて夫々の差異があり、就中 Ketose の Fructose が 550°C 位で最高であるが、全反応終了温度は何れも皆 600°C 附近で略々相等しい。

(ii) 単糖類の融点はそれに最も近い吸熱第 1 ピーク (Glucose のみは第 2 ピークに当る) の温度と 15°C 又は 30°C の 2 通りの温度差があり、これは糖の構造と関係のあることを論じた。

(iii) Glucose の数種の誘導体 (CH_3 , COCH_3 , NH_2 , COOH , $>\text{C}<\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$) は、夫々特徴（差異）のある曲線を示し、 CH_3 , COCH_3 , $>\text{C}<\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$ が導入されれば、一般にその発熱量（総変化エネルギー）はこの順に減少し、特に Diacetone glucose は 1/10 位に激減することを知つた。

(iv) 2 糖類及び 3 糖類の融点はそれに最も近い吸熱ピーク（多くの場合第 1 ピーク）の温度との温度差は、その組成糖の温度差と関連のあることを推論した。

(v) リグニン、ガラクタン、色素等の分解点は、発熱反応開始温度と関連のあることを推論した。

参 考 文 献

- 1) 渡部常樹, 本誌
- 2) " " , 本誌, 第 27 号, 昭 31.

STUDIES ON DIFFERENTIAL THERMAL ANALYSIS (D.T.A.)
OF ORGANIC COMPOUNDS (II)

Chiefly on D.T.A. of Saccharides

Tsuneki WATANABE

(R é s u m é)

The author analysed forty-one kinds of samples of chiefly saccharides and their derivatives by the Method of D.T.A., and the following facts were known from the results of the analysis.

(I) The types of the curvatures of D.T.A. of Pentoses and Hexoses are distinctly different from that of D.T.A. of Ketose (Fructose). All Aldose, except Glucose, has two peaks of endothermic reaction, and the exothermic reaction starts at about 260°C, except for Ketose where it starts at about 210°C.

(II) There are two types of temperature difference, 15°C and 30°C, between the melting point and the temperature of the 1st endothermic peak (rarely 2nd peak) of the monosaccharides. It is stated that this is due to the difference in constitution of the saccharides.

(III) The derivatives of the saccharide (Glucose) with CH_3 , COCH_3 , NH_2 , COOH or $\text{>C} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$ radical show special divergency on D.T.A. In general, the calorific values of the saccharide derivatives with CH_3 , COCH_3 or $\text{>C} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$ radical decrease more and more in this order, and with the derivative with $\text{>C} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$ radical the calorific value is as small as about one-tenth of that of Glucose.

(IV) The temperature difference between the melting point and the 1st endothermic peak (rarely the 2nd peak) nearest to the melting point is related to the temperature difference of the monosaccharides that constitute the oligo-saccharides.

(V) The decomposition points of Lignin, Galactan, and Pigment are related to the starting temperature of the exothermic reaction.