(Ref 35°C)¹³⁾。

NMR スペクトル $-\text{CH}_3$ (2.31 ppm), $-\text{CH}_2\text{Br}$ (4.43 ppm)。

分析値 C 51.82, H 4.82, Br 42.67

$\text{C}_8\text{H}_9\text{Br}$ としての計算値 C 51.92, H 4.90, Br 43.18

⑨ p -クロルベンジルブロミド: ⑧と同様にして, p -クロルトルエンと臭素から合成し, 2回蒸留する。bp 107~108°C/8 mmHg, 収率 50%, -30°C n -ヘプタンから再結晶, mp 48.3~48.8°C (Ref 50°C)¹⁴⁾。

NMR スペクトル $-\text{CH}_2\text{Br}$ (4.40 ppm)。

分析値 C 40.95, H 2.98

$\text{C}_7\text{H}_6\text{BrCl}$ としての計算値 C 40.91, H 2.94

⑩ p -カルボメトキシベンジルブロミド: p -トルイル酸メチルと臭素から, ⑧と同様にして合成し, 2回蒸留した。bp 125~134°C/4 mmHg, 収率 76%。

n -ヘプタンから再結晶, mp 54~54.2°C (Ref 54~55°C)¹⁵⁾。

NMR スペクトル $-\text{CH}_2\text{Br}$ (4.46 ppm), $-\text{COOCH}_3$ (3.88 ppm)。

分析値 C 47.86, H 4.05, Br 34.66

$\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2\text{Br}$ としての計算値 C 47.18, H 3.96, Br 34.88

13) J. I. G. Cadogan, V. Gold, D. P. N. Satchell, *J. Chem. Soc.* 1955, 561.

14) F. Kröhnke, *Chem. Ber.* 83, 35 (1950).

15) J. F. Codington, E. Mosettig, *J. Org. Chem.* 17, 1035 (1952).

⑪ 2-メチル-1,3-ジオキサランに対する p 置換ベンジルブロミドおよびベンジルブロミドの競争反応: ベンジルブロミド, p 置換ベンジルブロミド, および 2-メチル-1,3-ジオキサランを各等モル量ずつ混合して溶液とし, この溶液 1 ml に DTBP 0.04 g を加えて, 前報¹⁾の方法によって, アンブル中で, 135°C, 1~5 時間反応させた。反応前と反応後のベンジルブロミド, p 置換ベンジルブロミドの濃度をガスクロマトグラフで定量分析し, 式 (6) によって計算した。分析条件は, それぞれ次のとおりである。カラム, キャリヤーガスは, 図 3 と同じものをを用いた。[-CH₃, カラム温度 198°C, ガス流速 22 ml/min, o -ジクロルベンゼンによる内部標準法], [-Cl, カラム温度 187°C, ガス流速 30 ml/min, 相対感度法], [-COOCH₃, カラム温度 240°C, ガス流速 22 ml/min, 相対感度法]。同一試料での分析データの誤差は 10~15% あった。同一条件下で反応させた 2 つの試料で, 反応率はかなり異なっていたが, 相対反応性比はほぼ一致した。

表 1 には, これらの結果の平均値を示した。

⑫ 3-ブロムプロピオン酸メチル: アクリル酸メチルに HBr を付加させて合成した。bp 84°C/41 mmHg, n_D^{20} 1.4582, ガスクロマトグラフで純品であった。

最後に, 本報文の発表を許可された当社取締役森本佐一繊維技術研究所長に感謝の意を表する。

シヨ糖脂肪酸モノエステル異性体の単離とそれらの構造に関する考察

(昭和 39 年 8 月 8 日 受理)

大竹 俊樹・玉手 英四郎*

シヨ糖脂肪酸モノエステルは, 多重展開薄層クロマトグラフィーにより 5 個のスポットにわかれ, R_f 値の小さいものから, $M_1, M_2, \dots, M_5$ となづけると, 量的順位は $M_2 > M_1 > M_5 > M_3 > M_4$ であった。シヨ糖モノパルミテート水溶液に酵母インペルターゼを作用させると, M_2, M_4 , および M_5 のみ, 加水分解される。その際, M_2 の分解によって生じる単糖モノエステルが結晶状に得られ, 元素分析および呈色試験から, グルコースモノパルミテートの異性体の一種と考えられる。また結晶性シヨ糖ジエステル (D_1) の部分エタノリシス生成物から少量の M_2 をともなったシヨ糖モノエステル M_1 を得た。 M_1 の加水分解によって生じた単糖モノエステルの呈色反応, および M_1 が酵母インペルターゼの作用を受けないことから, M_1 はフラクトース側に置換基を有するシヨ糖モノエステルと推定した。 D_1 はシヨ糖ジエステル中含量が最も多く, M_1 および M_2 の置換位置双方に置換基をもつシヨ糖ジエステルと考えられる。以上の結果とメチル化分析等によった他の研究者の結論を総合して, M_1 は 6', また M_2 は 6 位置置換体と推定した。結晶性ジエステル D_1 は 6, 6' 位置置換体と考えられる。

1 緒 言

Snell ら¹⁾の方法に従って, シヨ糖と脂肪酸メチルをジメチルホルムアミド (DMF) に溶解して, アルカリ触媒の存在下にエステル交換反応を行なわせて得たシヨ糖脂肪酸エステルは, モノ, ジ, トリエステル等シヨ糖 1 分子あたりの置換基数を異にする種々のエステルの混合物である。著者らは, さきにこのエステル混

合物から向流分配法によりモノエステル²⁾, およびジエステル³⁾を分離したが, これらは脂肪酸がシヨ糖分子中のどの水酸基とエステルを形成するかによって区別される置換位置異性体の混合物である。理論上モノエステルは 8 種, ジエステルは 28 種の異性体が考えられるが, 実際には水酸基によって置換の難易があり, 異性体の種類によりエステル交換反応の際の生成率がことなり, ほとんど生成しないものもある。各異性体の生成比率とおのの置換位置を決定することは糖の反応性についての基礎的な知見をあたえる。

* Toshiki OTAKE, Eisiro TAMATE 大日本製糖株式会社: 横浜市神奈川区守屋町 3-13.

1) L. Osipow, F. D. Snell, W. C. York, A. Finchler, *Ind. Eng. Chem.* 48, 1459 (1956).

2) 大竹, 玉手, 工化 67, 809 (1964).

3) 大竹, 玉手, 工化 67, 1586 (1964).

York⁴⁾の報告によれば、シヨ糖モノエステル※¹における脂肪酸基の置換は主として第1アルコールにおこり、シヨ糖分子中のグルコース部分4、フラクトース部分1の割合で置換基が存在するというものであるが、純粋なモノエステルを用いていないから、確実とは思われない。Gee^{5,6)}はシヨ糖モノエステルより誘導した単糖メチルエーテル類のガスクロマトグラフィーから6位置置換体を主成分とし、さらに6'、1'および4位置置換体の存在を示唆した。Lemieux⁷⁾は同様なガスクロマトグラフィーを含む詳細な報告において、6、6'および1'位置置換体が、0.28:0.62:0.10の比であると述べ、6'位置置換体が最も多いとして量的に他の研究者の結論とことなっている。このようにシヨ糖モノエステルの置換位置と置換位置異性体の量的順位についてこれまで一致した結論が見出されていない理由は、これらの異性体を分離することが困難なためと思われる。木下⁸⁾は薄層クロマトグラフィー(TLC)においてシヨ糖モノエステルが4個のスポットに分離することをみとめ、主としてGee^{5,6)}の結論と対比して6、6'、1'および4位置置換体に対応するものとしたが、直接の確認は行っていない。TLCにおけるシヨ糖モノエステルの各スポットは互に接近しているため、薄層上からの個々のシヨ糖モノエステルの抽出、あるいはTLCと同系統のカラムクロマトグラフィーによる各物質の分離は困難と思われる。

著者らは、先に報告した方法で分離したシヨ糖モノエステル²⁾(置換位置異性体混合物)および結晶性シヨ糖ジエステル³⁾(D₁)を材料として、シヨ糖モノエステル異性体類の脂肪酸基置換位置と、それらの量的順位を知ることを目的として次の実験計画をたてた。

1) シヨ糖モノエステルの置換位置異性体を多重展開TLCで分離して各スポットの総数とそれらの量的順位を判定すること。

2) シヨ糖モノエステルに酵母インペルターゼを作用させて後、再び多重展開TLCを行なって、各スポットの消失の有無を判定すること。シヨ糖分子のフラクトース側置換体が酵母インペルターゼの加水分解作用を受けない事実により、グルコース側置換体のスポットは消失し、フラクトース側置換体のスポットは残留するものと考えられる。

3) 結晶性シヨ糖ジエステル(D₁)の部分エタノリシスを行なって、2個の結合脂肪酸のうちの1個を遊離させることにより、特定のシヨ糖モノエステル置換位置異性体に導き、多重展開TLCで同定すること。シヨ糖ジエステルはTLCにより4~6個のスポットに分離されるが、D₁はこの中R_F値の最も小さいスポットに対応し、結晶として単離される。D₁は単一物質であるから、そのエタノリシスで得られるモノエステルは、2種のみが考えられ、置換に難易があることから、一方のエステル結合のみ速やかにエタノリシスをうけて、特定の置換位置異性体得られる可能

性がある。

4) この方法で得られたほぼ単一のシヨ糖モノエステル異性体のグリコシド結合を加水分解して、単糖モノエステルに導き、グルコースエステルまたはフラクトースエステルに同定すること。

上記の計画にもとづいて行なわれた実験からは、シヨ糖モノエステルの各異性体の置換基が、シヨ糖分子のグルコース側にあるか、フラクトース側にあるかということが、知られるのみであるが、他の研究者の知見を総合して、置換位置と置換位置異性体の量的順位について推定した結果を報告する。

2 実験と結果

2.1 多重展開TLCによるシヨ糖モノエステル置換位置異性体の分別

木下⁸⁾の方法を改良して分離をよくする目的で、多重展開を行なった。

条件 吸着体：シリカゲルG(西独、メルク社)、層厚：0.5 mm、プレート乾燥：110°C、30分間、試料：約200 μ g、展開した後、真空乾燥器中で約30分間室温で乾燥し、再展開する。顕色法：プレートを110°Cで10分間加熱したのち50%硫酸を噴霧し、さらに110°Cで10分間加熱する。展開溶媒：クロロホルム-メタノール混液およびクロロホルム-メタノール-水混液、混合比率と展開回数は各クロマトグラムごとに記載した。

シヨ糖ステアレート(I)、シヨ糖パルミテート(II)のTLCを図1に示す。モノエステルはいずれもR_F値0.53、0.58、0.62および0.66の5個のス

図1 各種シヨ糖エステルの多重展開TLC

クロロホルム-メタノール 82:18(vol/vol) 混液3回展開、20°C

I シヨ糖ステアレート(モノエステル20%全シヨ糖エステル)*
II シヨ糖パルミテート(モノエステル95%全シヨ糖エステル)

* シヨ糖ステアレートとシヨ糖パルミテートではR_F値にはほとんど差がない。

ポットにわかれ、R_F値の小さい順にM₁、M₂、…M₅と名づけると、量的順位はM₂>M₁>M₅>M₃>M₄である。各スポットの量的比率は全モノエステルに対してM₁:35~40%、M₂:50%、M₃+M₄:5%、M₅:8~10%となる。

2.2 酵母インペルターゼによるシヨ糖モノパルミテートの加水分解

シヨ糖モノパルミテート(分析値C:57.34%、H8.85%、C₂₈H₅₂O₁₂としてC:57.91%、H9.02%)(2.00g)を0.2mol/l酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液(pH4.6)(100ml)に溶解して、液状酵母インペルターゼ(Nutritional Biochemical Co. U.S.A.)(3ml)を加え、37°Cで3日間放置したのち、一部をとり、n-ブタノールで抽出して分解物を取り出した。12時間後に液の粘度が上昇し、24時間後より板状結晶が析出しはじめるのがみとめ

※1 本報におけるシヨ糖エステルあるいはシヨ糖モノ、ジ、エステル等はすべてSnell法によって合成した炭素数12以上の高級脂肪酸のエステルをさす。

4) W.C. York, A. Finchler, L. Osipow, F.D. Snell, *J. Am. Oil. Chem. Soc.* 33, 424 (1956).

5) M. Gee, H. Walker, *Chem & Ind.* 24, 829 (1961).

6) M. Gee, H. Walker, *Anal. Chem.* 34, 650 (1962).

7) R. U. Lemieux, A. G. McInnes, *Can. J. Chem.* 40, 2394 (1962).

8) 木下, 工化 66, 450 (1963).

られた。使用したモノパルミテート(I), ブタノール抽出物(II) および析出した板状結晶(III)の TLC を, 図2に示す。図2の(II)は R_f 値順に(イ)~(ホ)の5スポットにわかれ, R_f 値の小さい(ハ), (ニ)および(ホ)はそれぞれショ糖モノパルミテート M_3 , M_2 および M_1 に一致した。量的比率はほぼ 1:1:3 であった。図2の(I)と(II)を比較すると M_4 および M_5 はほとんど消失し, M_1 と M_3 は分解をうけずにのこり, M_2 は約 80% 分解されている。 R_f 値の大きい(イ)および(ロ)は(イ)にはみとめられず, 酵素分解によって生じた単糖モノパルミテート類とみなされ, 量的比率はほぼ 1:5 である。また(ロ)は析出した板状結晶(III)と R_f 値が一致した。この結晶をメタノールおよびメチルエチルケトン(各 30 ml)から1回ずつ再結晶して精製結晶を得たが, 銅法⁹⁾により直接還元性がみとめられ, レゾルシン第二鉄塩酸法¹⁰⁾, アントロン硫酸法¹¹⁾でケトース特有の

図2 ショ糖モノパルミテートの酵母インペルターゼによる加水分解物 TLC

クロロホルム-メタノール 83:17 (Vol/Vol) 混液にて2回展開
クロロホルム-メタノール-水-メチルエチルケトン 56:20:4:20 (Vol/Vol) 混液にて1回展開, 20°C

(I) 酵素処理前のショ糖モノパルミテート
(II) ショ糖モノパルミテート酵素分解液のブタノール抽出物
(III) 分解液中に析出した板状結晶

図3 グルコースモノパルミテート G_1 の赤外吸収曲線 (臭化カリウム錠剤法)

(I) 酵母インペルターゼ加水分解物より得たもの
(II) 塩酸加水分解によって得たもの

呈色を示されていないから, グルコースモノパルミテートの異性体の一つとみとめられる。以下 G_1 と略称する。
mp: 133~135°C, $[\alpha]_D^{20}$: +64.8 (C=4%ピリジン, 溶解して30分後), 分析値: C 63.04%, H 9.92%, $C_{22}H_{42}O_7$ として C 63.15%, H 10.08%。 G_1 はショ糖モノパルミテート 2g から 0.35g 以上得られるので, 最多成分の M_2 から生成したことは確かである。図3と図4に G_1 の赤外吸収曲線と結晶写真を示す。

図4 グルコースモノパルミテート G_1 の結晶写真 (メチルエチルケトン析出, $\times 60$)

2.3 ショ糖ジエステルの部分エタノリシス (エステル結合の分解)

ショ糖ジエステルは TLC で 4~6 個のスポットにわかれる。この中で R_f 値が最小で含量が最大のジエステル D_1 は結晶として得られる³⁾。ジパルミテート結晶 D_1 (mp 108~109°C) (20.0g) を脱水ベンゼン-脱水エタノール 9:1 (Vol/Vol) 混液 1l に加温してとかし, 1N 水酸化カリウム-エタノール液を加えて, 0.001N に調整, 50°C で放置した。8 時間後, 冷却して 0.1N 塩酸の計算量で中和, 10% 食塩水 1l, つづいて水 1l で洗い, 有機層を濃縮して固型物 17.9g を得た。この固型物は目的のショ糖モノエステルの外に未分解のショ糖ジエステルやパルミチン酸エチルを含むので, 次のように処理して精製した。

また, ショ糖ジステアレート結晶 D_1 (mp 109~111°C) 25g を同様に処理して, ショ糖モノステアレート M_1 濃縮物 (2.09g) を得た。これらの TLC を図5に示す。図5の(II)は R_f 値の順に(イ)~(ニ)の4個のスポットにわかれるが, (イ)は未分解 D_1 , (ロ)と(ハ)はそれぞれショ糖モノエステル M_2 と M_1 に一致し, (ニ)は遊離したショ糖である。また M_1 濃縮物 [パルミテート; 図5の(III), ステアレート; 図5の(IV)] はいずれも M_1 と M_2 のみで, ほとんど M_1 からなっている。比旋光度: パルミテート $[\alpha]_D^{20}$: +43.8°, ステアレート $[\alpha]_D^{21}$: +41.3°。このようにショ糖ジエステル D_1 は部分エタノリシスで片方のエステル結合が優先的に分解をうけ, ほぼ単一のショ糖モノエステ

- 9) 赤堀, 舟橋, 実験化学講座 23, 生物化学 I, 丸善(1957), p. 417.
- 10) 同上, p. 432.
- 11) C. S. Wise, R. Dimler, H. A. Davis, C. E. Rist, *Anal. Chem.* 27, 33 (1955).

図5 ショ糖ジエステル D_1 の部分エタノリシス TLC

クロロホルム-メタノール混液 83:17 (Vol/Vol) 混液にて2回展開
 クロロホルム-メタノール-水-メチルエチルケトン 56:20:4:20 (Vol/Vol)
 混液にて1回展開, 20℃

- (I) ショ糖ジエステル D_1 (II) D_1 の部分エタノリシス生成物
 (III) 部分エタノリシス物から得たショ糖モノバルミテート M_1 濃縮物
 (IV) 同じくモノステアレート M_1 濃縮物 (V) ショ糖モノバルミテート(異性体混合物)

ル M_1 を生じることがわかった。そこでこの M_1 のエステル置換基がショ糖分子のグルコース部分またはフラクトース部分のいずれにあるかをたしかめる目的で次の実験を行なった。

2.4 M_1 濃縮物の塩酸加水分解 (グリコシド結合の分解)

前項に記載したショ糖モノバルミテート M_1 濃縮物 (0.2 g) を水 10 ml にとかし、濃塩酸 0.2 ml を加え、65℃ で1時間放置した後、1N 水酸化ナトリウム液で中和し、*n*-ブタノール 10 ml ずつで2回抽出して有機層を濃縮して固型物 (0.125 g) を得た。比較のため、ショ糖モノバルミテート (異性体混合物) を同様に、塩酸加水分解して処理した。各処理物の TLC を図6に示す。図6の (III) および (IV) の3個のスポットのうち、 R_f 値の大きい (イ) と (ロ) は単糖モノバルミテート類に一致し、 R_f 値の小さい (ハ) は数個のスポットからなり、未分解のショ糖モノバルミテートと一致する。また (ロ) は2・2に述べたグルコースモノバルミテート G_1 と R_f 値と一致した。なお確認のためにショ糖モノバルミテート (異性体混合物) (5 g) の塩酸加水物から板状結晶 0.87 g をとり出し、呈色反応、融点、赤外吸収曲線 (図3参照) の一致から G_1 であることをみとめた。図6の (IV) では、(イ) と (ロ) の量的比率が約 5:1 であって、 M_1 濃縮物の M_1 と M_2 の量的比率とはほぼ一致するので、(イ) は主

図6 ショ糖モノバルミテート類の塩酸加水物 TLC

クロロホルム-メタノール 85:15 (Vol/Vol) 混液にて2回展開
 クロロホルム-メタノール-水-メチルエチルケトン 56:20:4:20 (Vol/Vol)
 混液にて1回展開, 20℃

- (I) ショ糖モノバルミテート (異性体混合物)
 (II) グルコースモノバルミテート G_1
 (III) ショ糖モノバルミテート塩酸加水分解生成物
 (IV) M_1 濃縮物塩酸加水分解生成物

として M_1 から生じた単糖モノバルミテートであると考えられる。以下 (イ) に相当する物質を F_1 と略称する。以上の結果からグリコシド結合の加水分解によりショ糖モノエステル M_2 から G_1 が、 M_1 から F_1 が生成することが明らかになったが、 G_1 はグルコースのエステルであるのに対して、 F_1 は母物質の M_1 が酵母インペルターゼの分解をうけないことからフラクトースのエステルと考えられ、確認のため次の実験を行なった。

2.5 単糖モノバルミテート F_1 の単離と確認

前項に記載したショ糖モノバルミテート M_1 濃縮物の塩酸加水分解生成物 (0.1 g) をシリカゲル (関東化学製クロマトグラフ用) 10 g を用いてカラムクロマトグラフにかけ、クロロホルム-メタノール 92:8 (Vol/Vol) 混液 (200 ml) で溶出した部分をあつめて、固型物 (0.08 g) を得た。このものの TLC によれば、少量の G_1 を含む F_1 で未分解のショ糖モノバルミテート M_1 は存在しない。銅

法⁹⁾ で直接還元性を示し、レゾルシン第二鉄塩酸法¹⁰⁾ およびアントロン硫酸法¹¹⁾ (50℃) においていずれもケトース特有の呈色反応を示した。混在する G_1 は2・2に述べたように、ケトースの反応を示さないから、 F_1 はフラクトースモノバルミテート異性体の一種であることは間違いなく、したがってショ糖モノエステル M_1 は、フラクトース部分に脂肪酸基が置換した異性体とみなされる。

3 結論および考察

(1) 置換位置異性体の総数について：ショ糖モノエステルの多重展開 TLC を行なうと、5 個のスポットが得られ、木下⁸⁾ の記載より1個多いが、下から2番目に分布するものが最も多く、最下部のものがこれにつぐ点は一致した。著者の場合にも、1 スポットに2 個以上の異性体が混在する可能性があるが、置換位置異性体は少なくとも5 種は存在するといつてよい。

(2) 置換基の位置 (グルコース側またはフラクトース側) の決定：酵母インペルターゼにより加水分解されるか否かにより、 M_1 および M_3 はフラクトース側に、また M_2 , M_4 および M_5 はグルコース側に置換基を有する可能性が高い。このうち、 M_1 および M_2 はそれらの分解によって生じる単糖モノエステルの呈色反応から、それぞれフラクトース側およびグルコース側に置換基を有する異性体であることがうらづけられる。しかし、フラクトース側の4 個の水酸基のうち、どの一つが置換されていても酵母インペルターゼの作用をうけないという直接の証明に乏しいので、同酵素によって分解をうける M_4 および M_5 がグルコース側に置換基を有する異性体であると確論することはできない。

(3) 置換基の絶対位置に関する推測：結合水酸基の位置について従来の知見の一致する点は、置換は主として第一アルコールにおこること、特に6 および 6' 位置の置換が主体であるという

ことである。一方、ショ糖モノエステルの TLC から M_1 および M_2 に相当するスポットが特に大きいことがみとめられたので、この二者がそれぞれ 6 および 6' のいずれかであると考えられるが、考察 2) から M_1 はフラクトース側、 M_2 はグルコース側に置換基を有することが知られるので、 M_1 は 6', M_2 は 6 位置置換体とみなされる。 M_2 は M_1 よりショ糖モノエステル中における含有率が高い。従来の研究では、6 および 6' 位置について量的に多い置換位置は 1' であろうとする見方が強いが、 M_1 , M_2 について量的に多い M_5 は酵母インペルターゼによって分解されるから、グルコース側に置換基を有する異性体とみなされる。 M_1 および M_2 以外は微量であるから、これまでの実験事実のみからでは、結論づけるのは困難である。

(4) D_1 の帰属について：結晶性ショ糖ジエステル D_1 はエステル結合のエタノリシスにより M_1 および M_2 を生じることから、6, 6' 位置置換体であり、ショ糖ジエステル中最も多量生

成することがよく理解される。 D_1 のエタノリシスで M_1 が M_2 より多く生じるのは置換位置によりエタノリシスの速度に差があるためであろう。

(5) ショ糖モノエステル異性体の生成量比について：Snell 法によりショ糖と脂肪酸メチルエステルをたとえば 3 : 1 (mol/mol) の比率で反応させて得たショ糖モノエステルの各異性体の生成量比は、TLC の肉眼的判定により、それぞれ全ショ糖モノエステルに対して、 $M_1(6'-)$ 35~40%, $M_2(6-)$ 約 50%, M_3 と M_4 の含量約 5%, M_5 8~10% となるが、反応条件特にショ糖と脂肪酸メチルエステルの混合比、反応率等により、生成量比は多少変化する可能性がある。

おわりに本研究の発表を許可された副社長橋本徳二氏、始終御指導をいただいた前研究所長久野秀夫氏、実験に協力された西博昭氏をはじめとする技術部員各位、日東理化学研究所の各位に心から感謝いたします。

二塩基酸とグリコール類とのエステル化反応速度†

(昭和 40 年 4 月 30 日 受理)

須 本 操・長谷川 幸教*

二塩基酸とグリコール類とから、直接ポリエステルを合成する場合の、とくに反応初期における動力学的研究を行ない、反応機構について考察を行なった。

反応はすべて密閉系で行ない、カルボキシル基に対する水酸基のモル比 $OH/COOH$ (G) を 0.44~8.0 とし、130~235°C の温度範囲で実験した。反応の経過は未反応カルボキシル基を定量することによって求めた。

その結果、カルボキシル基の解離によって生成した H^+ が触媒として作用するとしたときの、2.5 次の可逆反応速度式によく適合し、Flory らによって指摘された反応初期における動力学的次数の増加は認められなかった。強酸触媒の存在する場合は 2 次式によく適合した。速度定数は G の増大につれて減少し、そして触媒濃度の 1 乗に比例することが見出された。グリコールのメチレン基およびカルボン酸の酸強度の増加は速度定数の増加をもたらす。

1 緒 言

エステル化反応に関する動力学的研究は、Menschutkin¹⁾ はじめ多くの人々によって、かなり古くから行なわれ、その後 Rolfe ら²⁾ によってもなされたが、2 次式に従わないとされた。最近に至り、Tang ら³⁾ によって 2.5 次式に従うものとして、カルボキシル基の解離によって生じた H^+ がエステル化の触媒となる、詳しい機構が提出された。

一方、ポリエステル化反応に関しては、最初 Flory⁴⁾ によって研究され、カルボキシル基が触媒としても作用するとして 3 次式が提出された。しかし、この場合、動力学的次数は反応度ととも

に増大し、反応度が 80~93% の間で 3 次式によく適合するとした。触媒として β -トルエンスルホン酸の存在する系でも、初期は一定の値として得られず、90% 以上の反応度に至ってはじめて 2 次式に適合した。初期の部分の増大は、多くの水酸基やカルボキシル基の消失にともなう反応系の特性の著しい変化によるものであろうとしている。Davies⁵⁾ や Pope⁶⁾ らによってもほぼ同様の結果が得られ、次数の一定しないのは、ポリエステル化の一般的な性質であるとして支持された。市川ら⁷⁾ は、大過剰のエチレングリコール (EG と略記) に存在におけるテレフタル酸と、EG の反応でカルボキシル基の 1 次で表わされるとした。Ravens⁸⁾ は 200°C 前後の固相におけるポリエチレンテレフタレートのエステル化および加水分解の研究において、Tang らと同じ機構を考えている。Bawn ら⁹⁾ は、やや特殊な枝の出た化合物である

† 本報告を「フタル酸類のポリエステルに関する研究 (第 1 報)」とする。

* Misao SUMOTO, Yukinori HASEGAWA 呉羽紡績株式会社高機研究所：高機市西天川。

1) N. N. Menschutkin, *Ber.* 15, 162 (1882).

2) A. C. Rolfe, C. N. Hinshelwood, *Trans. Faraday Soc.* 30, 935 (1934).

3) A. C. Tang, K. S. Yao, *J. Polymer Sci.* 35, 219 (1959).

4) a) P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.* 61, 3334 (1939),

b) *ibid.* 62, 2261 (1940).

5) M. Davies, D. R. J. Hill, *Trans. Faraday Soc.* 49, 395 (1953).

6) M. T. Pope, R. J. P. Williams, *J. Chem. Soc.* 1959, 3579.

7) 市川, 小坂田, 温品, 工化 62, 1911 (1959).

8) D. A. S. Ravens, I. M. Ward, *Trans. Faraday Soc.* 57, 150 (1961).

9) C. E. H. Bawn, M. B. Huglin, *Polymer* 3, 257 (1962).