

大有機化学

第二十卷

天然高分子化合物Ⅱ

大有機化学 20

天然高分子化合物 II

朝倉書店

序

科学全般についていえることなのであるが、戦前のわが国の化学、わけでも有機化学は、先輩の人々の異常な精進と叡知によって世界の繪舞台に登場して見劣りしないまでになっておったのである。それが思いあがって戦争の渦中に没入して、各国の文化から目も耳も完全に蔽われ結局は一人とりのこされる破目に立入ってしまったのである。ちょうど先輩達が丹精に丹精をつんで育てた花のすでに蕾もすくすくとのび始めたのを、不心得にも雪や霜にあてて蕾ばかりか葉も茎も萎えしぼませてしまったのに似ており、一時は最早枯れて再生は不可能と思ひあきらめた人さえ少なかったのである。いや今度の場合はとり残されたというばかりでなく、この十年余りの鎖国の中に外国の有機化学は言葉にも想像にも絶した空前の進歩と発展をしたのであって、戦後の数年の間は外国の文献を手に入れ、これを人に先んじて読むことに優越感をもつ人が多かったほどで、これすら無理からぬことに思われて来たのである。

しかし幸なことに苦難に堪えうる国民性からか、あるいは若い学徒のたゆまぬ努力と学問に対する愛着の心からか、恐らくはこの双方からであろうがここ数年は着々と恢復の域にむかい立派な研究が続々と完成されて、再び花咲く春がまたれるまでになってきておる。とはいふもののそうでなくてさえ、言葉の上での負目に喘いでおるところへ、学制の変革はこの負担を倍にも三倍にも大きくして、これからの進歩は別としても、この十五年ばかりの各国の文献を整理してなどということは研究の片手間では到底なしうる事柄ではなくなってしまっておるのである。この点を解決するにはいかなる困難を排しても、できるだけ詳細な、少くとも重要な事柄や性質を洩れなく記載した邦書を刊行するよりほかに途がない。

幸い戦後はもはや戦前のような独善主義ではこれからの科学の進歩に追隨

することができないという自覚が醒め、一方六十年の科学的訓練がわが国の科学者の心身を成長させたので、学界に明朗な協調の精神がみなぎり、各方面の研究者が一つになって母国の有機化学の確立と発展のために、この困難を克服しようとする気運が勃興して来た。わが国の有機化学のためには、まことに悦びにたえぬことである。このように、ちょうど溶液が自然に濃度を増して来て、ついに過飽和の状態にまでなつて来ておったところへ、偶然私が一片の蘗を投じたため一度に結晶にかたまつたとも思えるように、この大有機化学の刊行が決行されることになったのである。その編集の形式などに従来とのしきたりとは幾分違ふところがあり、見る人々によっては奇異の感を抱かれるかもしれないが、これは編集委員の非常な熱意と検討の結果であつていくらか理想に走つた傾もあるが、諒としていただきたいと思う。またほとんど日本の有機化学界を総動員しての仕事なのでずい分注意をしては来たが、重複や誤植も避けえないと思う。この点は諸賢の御厚意によって補正して行きたいと考えておる。御叱正をいただくことができれば幸甚である。

昭和32年5月

小 竹 無 二 雄

第20卷 天然高分子化合物Ⅱ

執 筆 者

かん ぼち しゆう
神 原 周

東京工業大学 教授, 工学博士

お ざわ のぶ とし
小 沢 信 俊

東京工業大学資源化学研究所

に くに じ ろう
二 国 二 郎

大阪大学産業科学研究所 教授, 農学博士

まち た せい し
町 田 誠 之

京都工芸繊維大学 教授, 理学博士

やま しな いく お
山 科 郁 男

金沢大学理学部 助教授, 理学博士

ひら た よし まさ
平 田 義 正

名古屋大学理学部 教授, 理学博士

しも わら みち お
下 村 道 夫

名古屋大学理学部

(執筆順)

装 幀 原 弘

大有機化学編集委員

井 本 稔	大阪市立大学教授・工学博士
久 保 田 尚 志	大阪市立大学教授・理学博士
後 藤 良 造	京 都 大 学 教 授・理学博士
目 武 雄	大阪市立大学教授・理学博士
島 村 修	東 京 大 学 教 授・理学博士
湯 川 泰 秀	大 阪 大 学 教 授・理学博士

(五十音順)

目 次

ゴ ム

神原 周・小沢信俊

1. ラテックスおよびゴム炭化水素	1
1.1 ラテックスの物理的性質	1
1.2 ラテックスの組成	2
1.3 ゴム炭化水素の単離	4
1.4 ゴム炭化水素の分子量および重合度	4
1.5 ゴム乾留生成物	6
1.6 ゴム炭化水素の構造	7
1.7 グッターベルカおよびパラタ	9
1.8 樹中におけるゴム炭化水素の生成機構	10
2. ゴムの付加および置換反応	13
2.1 塩素および塩化物との反応	14
2.2 臭素との反応	19
2.3 ヨウ素およびヨウ化物との反応	20
2.4 塩化水素との反応	21
2.5 臭化水素, ヨウ化水素, フッ化水素の作用	24
2.6 そのほかのハロゲン, ハロゲン化物およびハロゲン類似物との反応	25
2.7 水素の付加	27
2.8 窒素の酸化物との反応	27
2.9 ニトロソ化合物との反応	28
2.10 テトラニトロメタンとの反応	29
2.11 不飽和化合物との反応	30
2.12 そのほかの化合物	31
3. ゴムの架橋反応	33
3.1 イオウとの反応	33
3.2 イオウ化合物による架橋反応	42

3.3 セレン, テルルおよびそれらの化合物との反応	48
3.4 過酸化物による架橋反応	49
3.5 光および放射線による架橋	51
3.6 ジアゾ化合物による架橋	52
3.7 ヒドラジンによる架橋	53
3.8 ニトロおよびニトロソ化合物	53
3.9 生ゴム中の窒素	54
3.10 アルデヒド類による架橋	55
3.11 そのほかの物質による架橋	56
4. ゴムの環化	57
4.1 環化ゴムの歴史	58
4.2 環化ゴムの性質	58
4.3 環化ゴムの製造法	59
4.4 ゴムの環化機構および環化ゴムの構造	60
5. ゴムの解重合および分解	64
5.1 硝酸との反応	64
5.2 王水の作用	64
5.3 スルホン酸類との反応	65
5.4 過酸化窒素との反応	65
5.5 酸化による分解および解重合	65
5.6 ゴムの触媒存在下などの熱分解	77
6. ゴムのブロック重合およびグラフト重合	77

デンプン

二国二郎

1. 序 説	81
2. デンプンの化学構造	82
2.1 序 論	82
2.2 K. H. Meyer までのデンプンの構造に関する諸説	83
2.3 アミロースの構造	89
2.4 アミロペクチンの構造	97

2.5 全デンプンの構造	116
3. デンプンの物理的性質	126
3.1 天然デンプン粒の光学的性質	126
3.2 デンプンの微結晶構造	127
3.3 ヨウ素呈色反応	133
3.4 デンプンの糊化	137
3.5 デンプンの旋光性	142
3.6 そのほかの物理的性質	143
4. デンプンとその誘導体	144
4.1 天然デンプン	144
4.2 アミロースとアミロペクチン	152
4.3 α 化デンプンあるいは冷水糊化デンプン	153
4.4 デキストリン	154
4.5 酸化デンプン	159
4.6 デンプン誘導体	163
5. デンプンの合成	165
5.1 試験管内でのデンプンの合成	165
5.2 植物体内におけるデンプンの移動	167
5.3 動物体内でのデンプンの代謝	169
5.4 緑葉におけるデンプンの光合成	172

植物性粘液質

町田誠之

1. 総 論	177
1.1 緒 論	177
1.2 一般分離精製法	178
1.3 分子構造	180
1.4 分子形状	184
2. ペクチン質	185
2.1 緒 論	185
2.2 命 名 法	186

2.3 分離調製法	186
2.4 化学構造	187
2.5 分子形状	190
2.6 物理的性質	191
2.7 ゲルの生成	192
2.8 化学的性質	193
2.9 生理機能	194
2.10 ベクテン質分解酵素	194
2.11 分析法	195
2.12 工業的利用	196
2.13 ベクテン質に随伴しやすいアラバンおよびガラクトン	196
3. 植物性ゴム質物	197
3.1 緒 論	197
3.2 アラビアゴム	198
3.3 トラガカントゴム	200
3.4 メスキートゴム	201
3.5 ダムソンゴム	201
3.6 サク ゴム	202
3.7 セイヨウスモモゴム	203
3.8 アーモンドゴム	204
3.9 モモゴム	204
3.10 レモンゴム	204
3.11 ブドウゴム	204
3.12 コラゴム	205
3.13 ガッティゴム	205
3.14 カラヤゴム	206
3.15 カーヤゴム	207
3.16 サポートゴム	208
3.17 カカオゴム	208
3.18 カシューゴム	208

3.19	マオランゴム	209
3.20	ゼオルゴム	209
3.21	ミルゴム	209
3.22	穀類のゴム質物	210
3.23	Olibanum のゴム質成分	210
4.	植物性粘質物	210
4.1	緒 論	210
4.2	トロロアオイ粘質物	211
4.3	オクラ粘質物	212
4.4	ノリアサ粘質物	212
4.5	ノリウツギ粘質物	213
4.6	アカミレ粘質物	213
4.7	アオギリ粘質物	213
4.8	ビナンカヅラ粘質物	214
4.9	アロエ粘質物	214
4.10	ジュンサイ粘質物	214
4.11	ナシカヅラ粘質物	214
4.12	タブノキ粘質物	215
4.13	シマツナソ粘質物	215
4.14	クワ粘質物	215
4.15	スイセンおよびヒガンバナ粘質物	216
4.16	コンニャク粘質物	216
4.17	イリス粘質物	217
4.18	サイハイラン粘質物	217
4.19	アサ種子粘質物	217
4.20	オオバコ種子粘質物	218
4.21	マルメロ種子粘質物	219
4.22	シロカラシ種子粘質物	219
4.23	タガラン種子粘質物	220
4.24	タマリンド種子粘質物	220

4.25	アルファルファ種子粘質物	220
4.26	イナゴマメ種子粘質物	221
4.27	グアール種子粘質物	222
4.28	ゴムノキ種子粘質物	223
4.29	クサスギカヅラ属粘質物	223
4.30	ギンバイザサ粘質物	224
5.	海藻粘質物	224
5.1	緒 論	224
5.2	アルギン酸	225
5.3	ラミナリン	229
5.4	フコイジン	230
5.5	寒 天	231
5.6	カラゲニン	233

動物性粘液質

山科郁男

1.	総 論	235
1.1	緒 論	235
1.2	一般分離精製法	236
1.3	分 析 法	239
2.	ムコ多糖体	244
2.1	ヒアルロン酸	244
2.2	コンドロイチン硫酸	246
2.3	ヘパリン	252
2.4	ケラト硫酸	255
2.5	キ チ ン	256
2.6	そのほかのムコ多糖体	258
3.	種々のムチン中の糖タンパク質	259
3.1	唾液のムチン	260
3.2	顎下腺ムチン	260
3.3	胃のムチン	260

3.4 腸のムチン	261
3.5 尿のムチン	262
3.6 頸管のムチン	262
3.7 呼吸器官のムチン	263
3.8 向生殖腺ホルモン	263
3.9 卵の糖タンパク質	264

核 酸

平田義正・下村道夫

1. 緒 言	265
2. 核酸の構成成分および関連物質	266
2.1 塩基成分	266
2.2 糖	267
2.3 ヌクレオシド	269
2.4 ヌクレオチド	288
3. 核酸の構造	307
3.1 核酸におけるヌクレオチド間の結合様式	307
3.2 核酸の構造研究に使われる酵素	309
3.3 リボ核酸	312
3.4 デオキシリボ核酸	334
4. 核酸の分析	346
4.1 核酸の一般分析法	346
4.2 核酸構成成分のペーパークロマトグラフィー	349
4.3 核酸構成成分のイオン交換クロマトグラフィー	350
5. 核酸の性質	353
5.1 生物学的活性	353
5.2 核酸分子の形状と大きさ	355
5.3 X線回折	358
5.4 解離定数	365
5.5 電気泳動	368
5.6 紫外吸収スペクトル	370

5.7 赤外吸収スペクトル.....	373
--------------------	-----

索 引.....	379
----------	-----

1. ラテックスおよびゴム炭化水素

1.1 ラテックスの物理的性質

ゴム分を分泌する植物は地球上に数百種もあるが、経済的に原料ゴムを供給しているのは、主としてパラゴムノキ (*Hevea brasiliensis*) で、このゴムノキの樹皮に切りつけ (tapping) を行い、流出する牛乳状の液体をラテックス (latex) という。流出当初は乳白色の中性液で無色であるが、糖分が少しふくまれているのでやや甘味がある。本質はゴム炭化水素を分散相とし、水を分散媒とする液状物であるので、ゴム粒子はブラウン運動をおこなっているのが顕微鏡で観察される。

粒子の大きさは $0.5 \sim 3.0 \mu$ ぐらいであって、ラテックス 1 l 中に 2×10^{11} 個のゴムの粒子があるといわれている。顕微鏡でみると粒子の形はナシ (梨) 形またはナス (茄子) 形で細長い尾がある。粒子自身は負の電荷を有し界面動電圧は Kemp および Twiss によれば $-14 \sim -91$ mV の値をもっているといわれ¹⁾、Blow によればラテックスショウ (漿) 液 (latex serum) の固体含有量に反比例した値で $-40 \sim 100$ mV にかわることをみだしている²⁾。近年陽性ラテックス (positex) があらわれて工業的に利用されている³⁾。これは負電荷のラテックスを陽性セッケンで処理してつくったもので、植物繊維と非常に親和性をもっていて繊維工業に特に興味がある。

乳液の比重は *Hevea* 種のもので平均 0.98 であるが、ゴム含有量により比重が変化し、含有量が増すとともに比重は軽くなる。近年ラテックスの電子顕微鏡による研究もおこなわれている⁴⁻⁶⁾。また水渡が電子顕微鏡の研究の総説を書いている⁷⁾。

- 1) A. R. Kemp, D. F. Twiss, *Trans. Faraday Soc.*, **23**, 890 (1936); *Rub. Chem. Tech.*, **9**, 551 (1936).
- 2) C. M. Blow, "Proceedings of the Rubber Technology Conference, 1938"; *C. A.*, **32**, 8190 (1938).
- 3) C. M. Blow, *Ind. Rubber World*, **114**, 518 (1948); ゴム協, **22**, 14 (1949) (山崎 訳).
- 4) M. V. Ardenne, D. Beischer, *Angew. Chem.*, **53**, 103 (1940); *Kautschuk*, **16**, 55 (1940).
- 5) S. B. Hendricks, S. G. Wildman, H. F. McMuedic, *Ind. Rub. W.*, **110**, 297 (1944).
- 6) E. Schmidt, R. H. Kelsey, *Ind. Eng. Chem.*, **43**, 406 (1951).
- 7) 水渡英二, ゴム協, **26**, 150 (1955).

1.2 ラテックスの組成

ラテックスの粒子は3層にわかれているといわれた。その説によると一番内側の粘いハチミツのような部分はゴム炭化水素がもっとも割合が多く、中側の層は強靱なゴム炭化水素であり、外側にタンパク質が吸蔵されているという。そして内側の方のゴム炭化水素をゾルゴムといい、外側の方をゲルゴムとよんだ。しかし最近はこの考えはあまりとりあげられていない。

ラテックスにアンモニアを加えずにこれを遠心分離すると白い部分のほかにその 1/3～1/4 量の黄色部分にわかれる。これを別々に放置すると黄色部分は2時間でゲル化するが白い方は数日間ゲル化しない。黄色部分にはゼラチン様のルトイドで“Frey-Wijssling 粒子”とよぶ小さい樹脂の粒子がふくまれており¹⁾、この部分は濃縮などで取りのぞかれる。これはゴムの劣化を早めると考えられており、この黄色部分の定量法も発表されている²⁾。白い部分は純粹のゴム炭化水素と考えられている。

ラテックスの化学的組成は産地、樹令、採取時期、採取方法などで多少ちがうけれども大体表1.1のようである。

表 1.1 ラテックスの化学的組成 (%)

組 成	%	組 成	%
水	60	グエブラキット(糖)	1
ゴム炭化水素	35	無機物	0.4
タンパク質	2	酵素など	0.6
ステリンなど	1		

このうちタンパク質についての研究には、Altman はラテックス中のゴム分をギ酸で凝固分離させた残りの液に硫酸アンモニアを加えてタンパク質を沈殿させた。それを乾したものは硫酸アンモニア 50%、タンパク質 20%、そのほか 30% という組成であった。なお加水分解してそれから 13.8% のアミノ酸を得た。そしてこのアミノ酸は表1.2に示す

表 1.2 ラテックス中のタンパク質

ブ	ロ	リ	ン	ロ	イ	シ	ン	オ	ル	シ	ニ	ン
オ	キ	ン	ブ	ロ	リ	ン	グ	ル	タ	ミ	ン	酸
チ	ロ	ン	ン	バ		リ	ン	ジ	オ	キ	シ	フェニルアラニン
ア	ス	パ	ラ	ギ	ン	酸	ヒ	ス	チ	シ	ン	

1) G. E. Gills, *Ind. Eng. Chem.*, 45, 452 (1953); *Rub. Chem. Tech.*, 26, 691 (1953). 2) G. A. Kidder, *Anal. Chem.*, 26, 311 (1954).

ようなものから成っていると報告している¹⁾。

タンパク質についてはそのほかに多くの研究がある²⁻⁴⁾。

最近ラテックス中にふくまれる水溶性酸について研究があり、マレイン酸、クエン酸、コハク酸を検出した。新鮮なラテックスには低濃度で存在し、これが水溶性の固形ショウ液物質になるといわれている⁵⁾。新鮮ラテックスのpHは6.8~7であるが、これを12~20時間放置すると自然凝固を起す。この自然凝固に対しては種々の説がある。古くはアミノ酸の生成によって起ると考えられていたが、van Gilsによれば、脂肪酸ナトリウムを加えた場合にも凝固するといわれ、これはラテックス中のゴム粒子に吸着されているタンパク質と置換して、ラテックス中に存在している Mg^{++} あるいは Ca^{++} がセッケンに結合して、おのおのマグネシウム、カルシウムのセッケンとなって自然凝固するとのべている⁶⁾。ラテックスのゲル化機構については最近多くの研究があるが、酵素の作用であろうと考えられている⁶⁻⁹⁾。またアンモニア保存ラテックスによる酸素吸収の研究もある¹⁰⁾。ラテックスの凝固についてはまた酸、塩などの影響¹¹⁻¹⁷⁾およびアルコール、機械的攪拌、氷結、加熱などの影響も種々研究されている¹⁸⁾。そのほか錯化合物やアミノ酸もラテックスの熱感凝析に関係をもっといわれている¹⁹⁾。

ラテックスを凝固させたものがいわゆる「生ゴム」(Raw rubber あるいは Crude rubber)である。乳液よりゴム分を分離するには、自然放置による凝固、化学薬品を加える方法、蒸発(加熱)および冷凍による方法、遠心力を利用する方法、乳液に電流を通じる方法などがある。

今日生ゴムの製造としてもちいられているのは主として、酢酸、ギ酸、シュウ酸、安息香酸などの有機酸または塩酸、硫酸、フッ化水素酸などの無機酸、ケイフッ化ナトリウムなどがもちいられている。

-
- 1) R. F. A. Altman, *Arch. voor de Rubbercultuur*, 23, 239 (1939); *Rub. Chem. Tech.*, 14, 300 (1941). 2) W. Belgrave, *Malayan Agr. J.*, 13, 154 (1925). 3) H. Freundlich, H. F. Bondy, *C. R. lab. Carlsberg*, 22, 89 (1932). 4) T. Midgley, A. Henne, M. Renoll, *J. Am. Chem. Soc.*, 59, 2501 (1937). 5) E. M. Bevilacqua, *Rub. W.*, 131, 69, No. 1 (1954). 6) G. E. van Gils, *Trans. I. R. I.*, 23, 74 (1947). 7) H. C. Jones, C. A. Klamann, *Rub. Age (N. Y.)*, 73, 63 (1953). 8) L. N. S. de Haan-Homans, *Rub. Chem. Tech.*, 23, 858 (1950). 9) H. C. Baker, *Trans. I. R. I.*, 23, 88 (1947). 10) J. McGavack, E. M. Bevilacqua, *Ind. Eng. Chem.*, 43, 475 (1951). 11) V. Henri, *Compt. rend.*, 144, 431 (1907). 12) 久保田威夫, 稻垣芳衛, ゴム協, 25, 111(1952); 26, 89(1953). 13) H. K. Turner, *B. P.*, 330, 536. 14) F. Sepetit, *Trans. I. R. I.*, 23, 104 (1947). 15) 佐々木宣男, ゴム協, 23, 53 (1950). 16) C. M. Kvaay, M. van der Tempel, *Trans. I. R. I.*, 28, 144 (1952). 17) P. Thirion, *Rub. Chem. Tech.*, 27, 481 (1954). 18) F. J. Paton, J. D. Peel, G. Sutno, *Rub. Chem. Tech.*, 26, 430 (1953). 19) P. Cassagne, *Rub. Chem. Tech.*, 25, 303 (1952).