

生漆と金属粉末との反応生成物^{1), 2)}

蜷川 彰・畑 篤

(平成4年10月29日受理)

要 旨

生漆と鉄、亜鉛およびマンガン粉末との反応生成物の分析を GPC カラムを用いた高速液体クロマトグラフィー質量 (LC-MS) 分析計でおこなった。生成物の種類には金属種による差異は認められず、亜鉛粉末が鉄やマンガン粉末に比較してウルシオール中の 2 量体成分の減少を大きくした。

キーワード

生漆、ウルシオール、金属粉末

1 緒 言

生漆と鉄、亜鉛、マンガン粉末との反応による金属種による取り込み量²⁾について、前報で報告した。本報では生漆と金属粉末との反応による反応生成物への影響を、GPC カラムを用いた高速液体クロマトグラフィー質量 (LC-MS) 分析計で検討した。

2 実 験

2.1 試料

生漆は中国産 (高岡市 大場商店³⁾) を使用した。ウルシオールの抽出は既報の方法にした³⁾がった。生漆に 3 倍量のアセトンを加えて 3 時間攪拌し、アセトン不溶部を濾過で除去した後、濾液のアセトンを減圧除去したものを使用した。金属粉末は鉄粉 (関東化学、90.0%)、亜鉛粉末 (関東化学、特級、99.0%)、マンガン粉末 (関東化学、99.0%) の市販品をそのままふるい⁴⁾にかけ、粒子径 38 μm 以下の粒度のものを使用した。

2.2 実験方法

生漆 10 g に対し金属粉末を 0.01 mol を加えて 3 時間攪拌反応させた。反応後、アセトンを加え、可溶物を濃縮し、減圧乾燥したものをテトラヒドロフラン (THF) に溶解させ、分析した。

2.3 高速液体クロマトグラフィー質量分析装置

島津 LCMS-Q1000 EX、カラム; Shim-pack GPC-801, 88.0mm ϕ \times 30cm, カラム温度; 室温, 移動相; THF, 流量; 1.0 ml/min。

3 結果と考察

3.1 生漆と金属粉末との反応生成物の LC

生漆と鉄粉との反応生成物の LC を図 1 に示す。反応生成物が大きく 3 成分に分離されている。LC から求めた割合は 17 : 36 : 47 であった。亜鉛およびマンガンの反応生成物、比較のためウルシオール⁴⁾の結果もまとめて表 1 に示した。ウルシオールには第 1 成分がな

く、金属粉末との反応生成物にみられる第1成分は高分子化合物であることを示す。金属粉末との反応物の第2および第3成分は高分子化するため、その割合が原料のウルシオールと変わっている。亜鉛が特に顕著で、第1成分が多くなり、第2成分が少なくなっている。

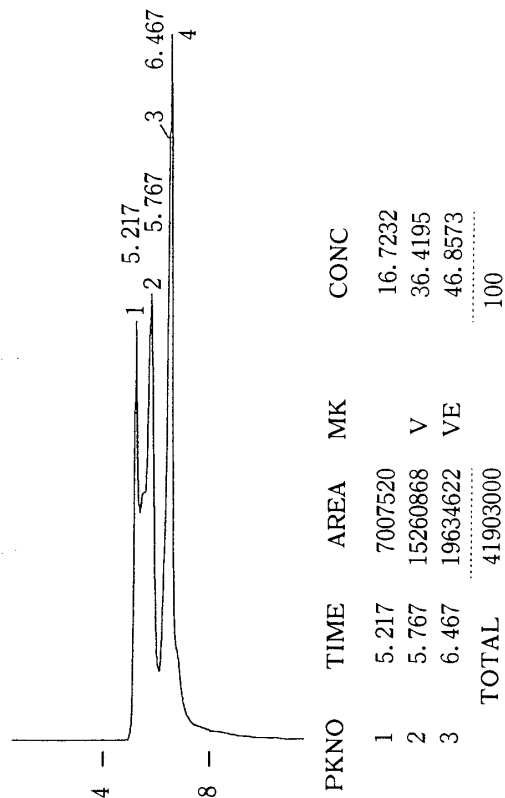


図1 生漆と鉄粉との反応生成物の LC

3.2 反応生成物の MS

生漆と鉄粉末との反応生成物の第1から第4成分の MS を図2-5に示す。第1成分のピークが小さく出ているのは分子量が1000以上の化合物のためと思われる。第2成分には627 (MH⁺) にピークがあり、ウルシオールの2量体で m/e 313, 367 はそのフラグメントイオンと思われる。第3成分には333または403に、第4成分には315または385にピークが認められる。他の亜鉛やマンガンとの反応物の MS も同様の結果が得られた。また、ウルシオールの MS には鉄との第1成分に相

当する成分がないだけで、他は同じピークが得られた。

3.3 考察

生漆と金属粉末との反応生成物の第1成分は3.1項で推察したようにウルシオールが反応した分子量1000以上の高分子化合物であることが図2の結果からも明らかである。本実験の結果からは金属種の違いによる反応生成物の種類への影響は認められず、表1の結果から明らかのように原料のウルシオールの残存比に違いが認められた。特に、亜鉛では第1成分の増加が大きく、2量体成分の減少が目立ち、高分子化へは2量体が大きく関与していることを示す結果が得られた。

MSの結果を現段階では十分に説明出来ないが、図3のウルシオール2量体は Scheme に示すジフェニル形のもの、そのフラグメントイオンから推察した。しかし、367については不明である。図4の MS の333 (MH⁺) はウルシオールに H₂O が付加したと考えると一致するピークである。図5の MS の315 (MH⁺) はウルシオールのモノマーの分子量と考えられる。しかし、図4の403、図5の385のピークはともにその構造は不明であるが、図4の403のピークは333より70大きく、図5の385のピークは315より70大きい。高速液体クロマトグラフの移動相に使用している THF の分子量が72であることから、THF からの脱水素分子に図4および図5で示唆したモノマーが付加したものと考えると数の上では一致する。しかし、これら不明の化合物はさらに単離確認が必要である。

表1 LCから求めた生漆と鉄、亜鉛、およびマンガンの反応生成物とウルシオールの成分比 (%)

成分	ウルシオール	鉄	亜鉛	マンガン
1	0	17	46	13
2	53	36	20	43
3	47	47	34	44

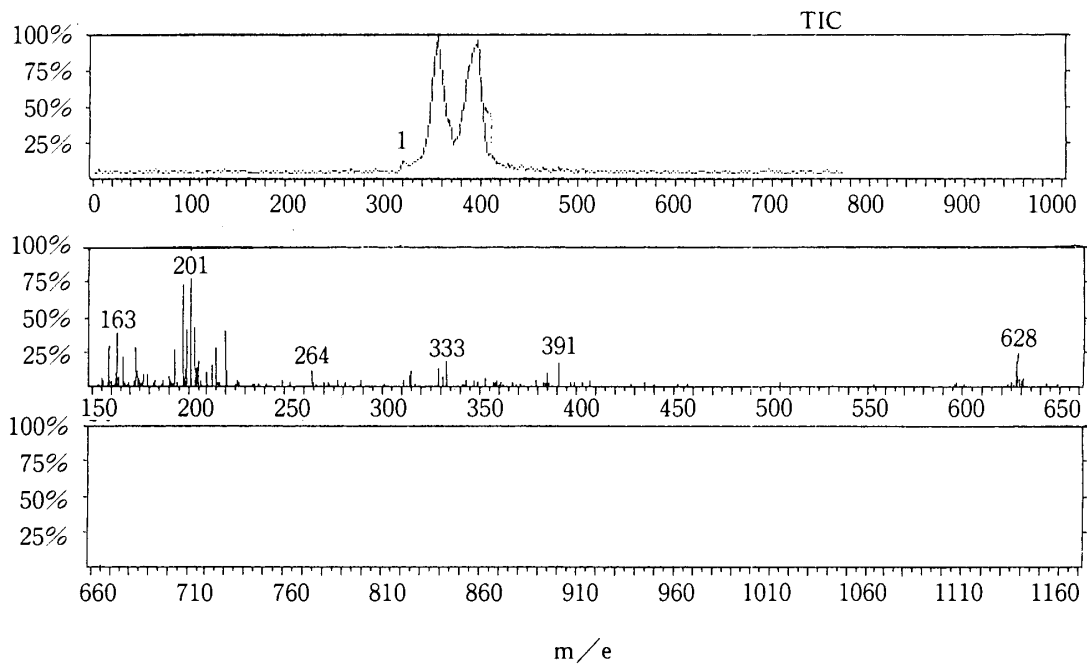


図2 生漆と鉄粉との第1成分のMS

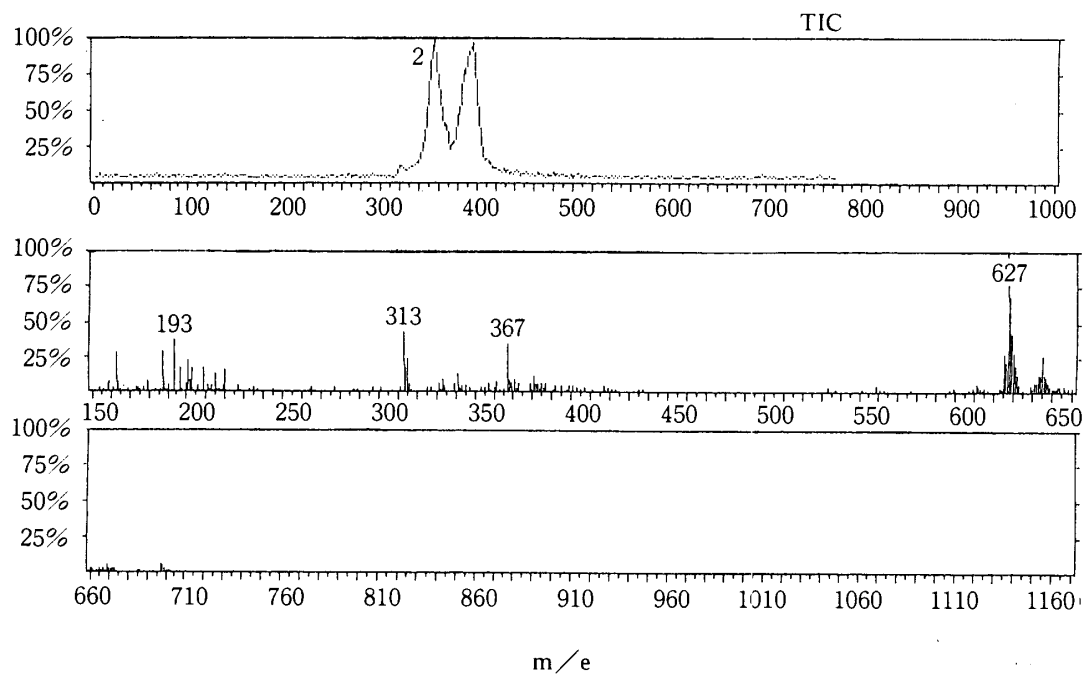


図3 生漆と鉄粉との第2成分のMS

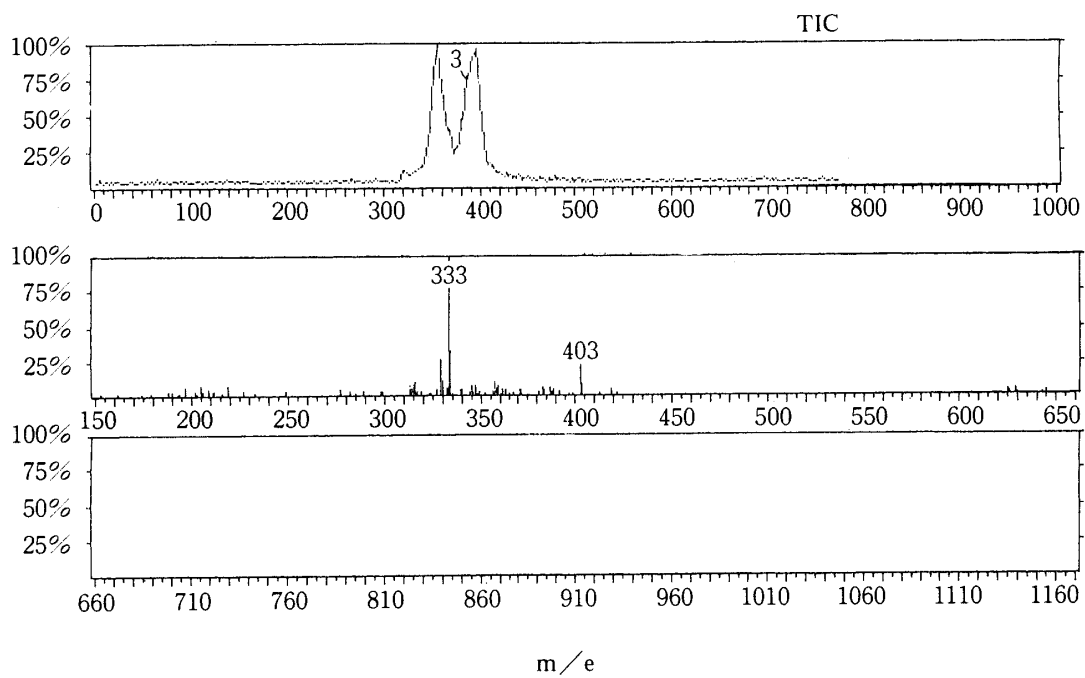


図4 生漆と鉄粉との第3成分のMS

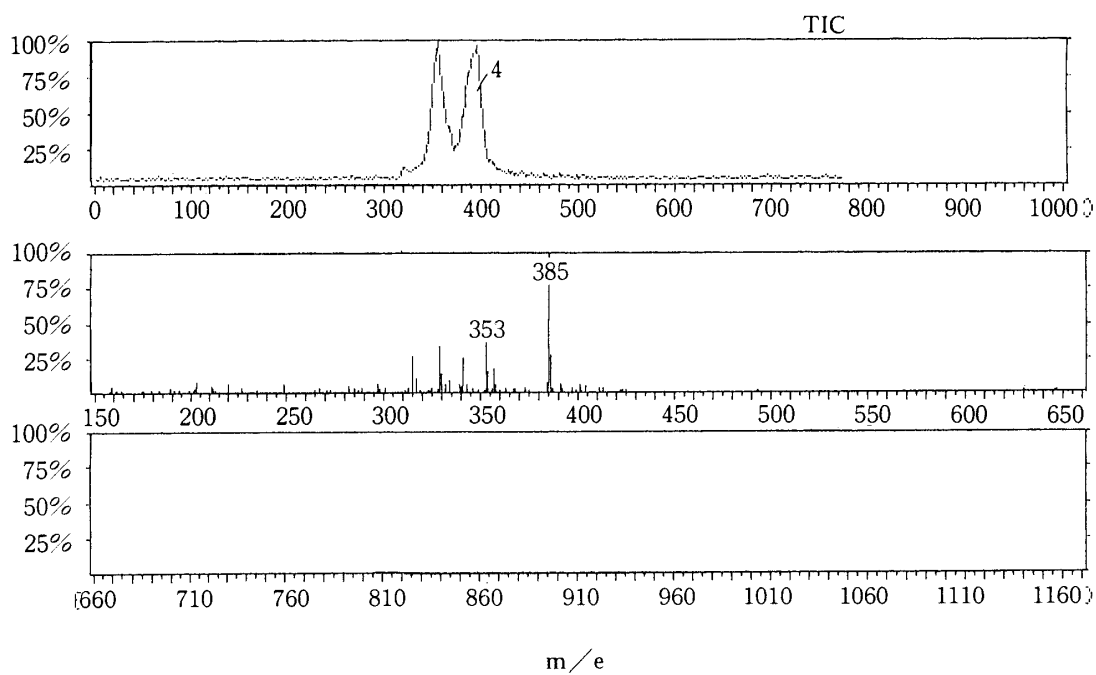
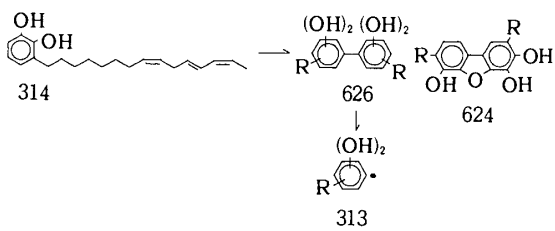


図5 生漆と鉄粉との第4成分のMS



Scheme

謝 辞

LC-MS 分析をして頂いた島津製作所
 応用技術部京都分析センター 荒川清美様
 にお礼申し上げます。

引用文献・脚注

- 1) この報文を“機能性漆の開発研究 (第5報)”とする。
- 2) 前報 (第4報), 蜷川 彰、畑 篤: “生漆と金属粉末との反応”、高岡短期大学紀要, 3, 1-10 (1992).
- 3) Y.Yamaguchi, R. Oshima, and J. Kumanotani: “Configuration of the Olefinic Bonds in the Heteroolefinic Side-Chains of Japanese Lacquer Urushiol”, J. Chromatogr., 243, 71(1982).
- 4) 生漆のアセトン可溶部はウルシオール成分である。本反応生成物も比較しやすくするため、反応生成物のアセトン可溶部について分析した。

Reaction Products of the Sap of the Lacquer Tree (kiurushi) with Metallic Powders¹⁾

Akira NINAGAWA and Atsushi HATA²⁾

(Received October 29,1992)

ABSTRACT

The reaction of the sap of the lacquer tree (kiurushu) with metallic powders such as iron, zinc, and manganese was examined. The reaction products were analyzed by liquid chromatography-mass spectrometer (LC-MS) using GPC column. The reaction products were not influenced by the metallic species. Zinc metal reduces urushiol dimer in urushiol, compared with other metals.

KEY WORDS

Sap of lacquer tree(kiurushi), Urushiol, Metallic powders

1) "Fine japan 5"

2) Department of Industrial Arts, Takaoka National College ; Futagami-machi, Takaoka, Toyama
933