The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	熱分解ガスクロマトグラフィーによる天然樹脂の分析に関する研究
Author(s)	山路, 昭
Citation	大阪大学, 1973, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/31054
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

【3】

氏名・(本籍)	山路　昭（やまじ　あきら）
学位の種類	薬学博士
学位記番号	第　2858　号
学位授与の日付	昭和48年5月31日
学位授与の要件	薬学研究科薬品化学専攻 学位規則第5条第1項該当
学位論文題目	**熱分解ガスクロマトグラフィーによる天然樹脂の分析に関する研究**
論文審査委員	(主査) 教授　滝浦　潔 (副査) 教授　枡井雅一郎　　教授　吉岡　一郎 教授　鎌田　皎

論文内容の要旨

〔諸　論〕

天然樹脂の分析法としては従来、融解温度（軟化点）、溶解性、酸価、ケン化価、比重、屈折率などの測定法、各種定性確認法が知られている。また最近ではペーパークロマトグラフィー、薄層クロマトグラフィー、UVスペクトル、IRスペクトルによる特定樹脂の定性法が報告されているが、すべての樹脂に適用される系統的な分析法は未だ確立されていない。

そこで著者は天然樹脂の新しい分析法を試み、熱分解ガスクロマトグラフィー（PGC）による天然樹脂の定性分析法を検討した。

〔本　論〕

1．パイログラム（熱分解温度：800°）による天然樹脂の分類

PGCによる天然樹脂の分析条件をきめるため、種々の熱分解温度（300°～1000°）により得られた樹脂の pyrolysis gas chromatogram（パイログラム）を検討し、熱分解温度を 800° および 450° とする二条件を設定した。

各樹脂を800°でキャリヤーガス気流中、熱分解させ、生成物をガスクロマトグラフ（GC）のカラムで分離し、そのパイログラムを得た。パイログラムの各ピークはその保持時間並びに分取成分の IR、マススペクトルにより同定した。その結果、800°の PGC の場合、すべての樹脂から benzene, toluene、xylene、styrene などの芳香族化合物および低沸点ガス（CO, CO_2, CH_4, C_2H_6, C_2H_4）が生成されることを見出した。また benzene, toluene の生成と熱分解温度との関係を検討し、熱分解温度 650° 以上において、それらの生成量が顕著に増加することを知った。樹脂の高温熱分解で生成する free radical の再結合反応によって benzene, toluene などが二次的に生成するものと考えられる。

天然樹脂（35種）を800°で PGC にかけ、生じた benzene, toluene, m. p-xylene, styrene の生成量を比較し、各樹脂の分類を試みた（Table Ⅰ）。Siam Benzoin からは benzene の生成が特に多く、これは遊離またはエステルの型で Siam Benzoin 中に存在する benzoic acid の脱炭酸反応によるものである。Sumatra Benzoin, Storax, Peru Balsam では cinnamic acid の熱分解による styrene の量が多く、従って styrene の生成量を比較すれば他の樹脂と識別できる。Amber, Dammar, Copal の様な化石または半化石樹脂から benzene, toluene, xylene の生成が多い。それに比べてロジン類では芳香族化合物の生成量が少く、また Galbanum, Olibanum, Myrrh の様なゴム樹脂類ではロジンと同じく中程度の生成量を示す。Guaiacum, Dragon's-Blood の様な着色樹脂、および多糖質を主成分とする植物ゴム（Gum Arabic, Gum Tragacanth）では芳香族化合物の生成量は非常に低い。

以上の如く、天然樹脂の800°のパイログラムより芳香族化合物の生成を確認し、それらの生成量によって、樹脂の大まかな分類が可能である。

2．パイログラム（熱分解温度：450°）による天然樹脂の同定

各樹脂の同定に役立つ特徴的なパイログラムを得ることを期待して、より低温の熱分解温度(450°)における PGC をさらに検討した。その結果、個々の樹脂に独特なパイログラムを得ることができ、Table Ⅱ の如き特徴的なピークを同定できた。

この様に450°の PGC の場合、各樹脂の特徴を示すパイログラムが得られるので、これを用いて天然樹脂を同定できることが明らかとなった。

なお、ロジン類の PGC から acetone の生成を認めるが、その樹脂酸組成と acetone 生成量の関係を比較検討した結果、天然ロジン類と加工ロジン類を acetone 生成量により識別できることを知った。

3．ゴム樹脂の分析法

Olibanum, Myrrh などのゴム樹脂は天然樹脂のカテゴリーに属し、ゴム質すなわち多糖質含量が高い。著者はこの点に着目し，ゴム樹脂の分析法を検討した。

ゴム樹脂中の多糖質の分析には、従来、加水分解後、ペーパークロマトグラフィー、あるいはカラムクロマトグラフィーにより単離し、その構成糖および糖比が報告されている。著者はゴム樹脂構成糖の GC による分析法を検討し、ゴム樹脂を加水分解後、$NaBH_4$ 還元し、トリメチルシリル(TMS)化することにより、その構成単糖を GC で定性、定量できることを明らかにした。この場合、GC の内部標準物質として、1.5-anhydro-D-glucitol が最適であることを見出した。

つぎにゴム樹脂の PGC より、ゴム質に基因する熱分解生成物を追究した。ゴム樹脂並びに植物ゴム（Gum Arabic, Gum Tragacanth）のパイログラムより acetaldehyde, furfural, methyl furfural をゴム質（多糖質）の熱分解生成物として確認できた。これらの成分は他の樹脂からは認められず、ゴム樹脂並びに植物ゴムの特徴を示すパイログラムが得られた。

〔結　論〕

1）天然樹脂の800°の PGC の場合、芳香族化合物および低沸点ガスの生成が確認され、それら生成量を比較基準として樹脂の分類が可能である。その際生成する benzene, toluene などは free

radical の再結合によるものと考えられる。

2）450°の PGC の際、各樹脂に特徴的なパイログラムが得られるので、これを用いて樹脂を同定することが可能である。パイログラムの各ピークに相当する成分は同定できた。

3）ゴム樹脂の PGC において、ゴム質に基因する熱分解生成物を確認した。ゴム樹脂の構成糖の分析法としては、樹脂の加水分解、還元、TMS 化後の GC 法が有効である。

4）以上のことより熱分解ガスクロマトグラフィー法は天然樹脂の迅速かつ容易な微量定性分析法として極めて有効な方法であることが明らかとなった。

Table Ⅰ. The Relative Amounts of Pyrolysis Products of Natural Resins and Plant Gums.

	benzene	toluene	m, p-xylene	styrene
Siam Benzoin	100.0	4.8	2.4	0.5
Sumatra Benzoin	28.5	5.7	4.4	18.9
Amber	24.4	32.7	17.2	7.7
Dammar (Borneo)	25.1	32.1	13.7	5.2
Dammar	24.0	31.4	14.2	4.5
Copal (Kauri)	22.3	33.1	16.7	4.5
Copal (Manila)	22.1	32.6	15.4	4.5
White Shellac	21.5	14.0	3.4	6.0
Lac (Hanamotu-yaku)	19.3	13.4	8.7	7.4
Sandarac	19.3	27.4	16.1	4.5
Elemi	18.9	22.5	10.7	3.9
Mastic	10.9	14.1	9.3	2.3
Resina Pini	12.3	14.7	5.4	3.0
Colophony	10.0	11.7	4.2	0.7
Gum Rosin (U. S. A.)	12.6	14.0	6.0	3.0
Wood Rosin (U. S. A.)	10.0	10.6	3.6	2.2
Tall oil Rosin (U. S. A.)	8.7	9.1	3.0	1.5
Hydrogenated Rosin	22.3	24.0	7.7	6.0
Polymerized Rosin	12.8	15.1	5.4	3.0
Disproportionated Rosin	10.4	11.1	3.0	2.2
Galbanum	14.3	17.4	8.9	2.7
Ammoniacum	14.0	14.2	6.0	2.2
Euphoribium	15.7	16.6	6.6	2.1
Olibanum	12.7	18.5	12.2	1.5
Asafoetida	9.6	11.0	8.9	1.5
Gamboge	8.9	10.4	11.9	2.0
Myrrh	6.8	9.6	20.9	0.7
Scammonium	5.6	2.7	0.4	0.3
Guaiacum Resin	3.8	3.2	4.3	0.3
Dragon's-Blood	3.6	2.3	0.6	0.7
Aloes	1.6	1.7	0.4	2.6

Storax	22.8	26.1	13.1	77.1
Peru Balsam	36.0	34.9	7.7	28.2
Copaiba Balsam	23.8	34.4	14.9	6.7
Canada Balsam	21.9	31.3	16.9	6.0
Gum Arabic	2.3	0.6	0	0
Gum Tragacanth	1.7	1.1	0	0

Base peak : Siam Benzoin, benzene peak area per sample amount = 100.
The values show relative peak area per sample amount to base peak.
Conditions : pyro. temp. 800°C, column 25% PEG 6000 (100°C), nitrogen flow rate 60 ml/min, FID (10xl.6).

Table Ⅱ. Characteristic Peaks on Pyrograms of Natural Resins.

Resins	Characteristic peaks
Copal	limonene, m, p-xylene.
Resina Pini, Rosins	acetone.
Gamboge	olefine (C_9H_{14}), isoprene.
Guaiacum	ethyl acetate.
Dragon's-Blood	methyl alcohol.
Storax, Peru Balsam	styrene, toluene.
Elemi, Canada Balsam	monoterpene compounds.

Conditions : pyro. temp. 450°C (15 sec)

論文の審査結果の要旨

天然樹脂生薬の同定法を設定するために、熱分解ガスクロマトグラフィーの適用条件を詳細に比較検討し、高温（800°）と低温（450°）における天然樹脂の熱分解生成物の分析を行ない、熱分解ガスクロマトグラフィーによって樹脂生薬の分類同定が可能であることを明らかにした。ゴム樹脂は多糖類に関する分析法を併用し、現在まで未開発であった樹脂生薬の系統的分析法を新たに展開したことは薬品分析学に寄与するところ多大であって、本論文は薬学博士の学位に値するものと認める。