

ケヤキ材中のビニル重合阻害成分の分布

中塚 漢二・三林 進・横田 徳郎

The distribution of inhibitory components for vinyl monomer polymerization in the cross section of Keyaki (*Zelkova serrata* Makino)

Kanji NAKATSUKA, Susumu MIBAYASHI and Tokuo YOKOTA

要 旨

ケヤキ円板を樹皮から心材部まで12個に分割し溶媒抽出を行い、TLC分析とベンゼン可溶部についてはGLC分析を試みた。その結果、熱水抽出物に含まれるケヤキニン、ケヤキノールのようなフラボノイド類は、樹皮と心材部に多く含まれている。一方ベンゼン可溶部のTLC図は辺材部と心材部で全く異なり、収量も心材部では辺材部の約18倍であり、心材部から単離されたセスキテルペン類は心材部特有の成分であるといえる。移行材部、外心材部、内心材部の3つのサンプルのベンゼン可溶部について、還元アセチル化を行いGLCにより検討した結果、7-ヒドロキシ-3-メトキシカダリン(HMC)と比較して7-ヒドロキシカラメネンおよびマンソノンGメチルエーテル(MGM)が心材部において著しく含量が高いことがわかった。またこれは、移行材部と心材部とのTLC図でも明らかであった。HMCは酸化反応によりMGMへ変化する事実から、前者が心材部において、ある程度後者へ変換することが考えられる。

またメタクリル酸メチルの重合の阻害成分として、7-ヒドロキシカダリンと7-ヒドロキシカラメネンを分離同定した。7-ヒドロキシカラメネンは量も比較的多く、メタクリル酸メチルの阻害成分の1つといえる。

1. はじめに

ケヤキの抽出成分として、熱水抽出物からケヤキニン、3-ヒドロキシケヤキニンおよびケヤキノールのようなフラボノイド類、また最近林¹⁾らにより、心材ベンゼン抽出物から数種のセスキテルペン類が単離されている。他方船岡²⁾らはケヤキニン、ケヤキノールの樹体中での分布をUV吸収により定量した。

ビニルモノマーの重合阻害成分は、横田、野橋³⁾⁴⁾らにより検討され、モノマーにスチレン(St)を用いた場合には、マンソノンGメチルエーテル(MGM)が、メタクリル酸メチル(MMA)を使用した場合には、7-ヒドロキシ-3-メトキシカダリン(HMC)が主要阻害成分であるとされている。本研究ではケヤキ材中における各種溶媒可溶物を定量し、さらにそれらの構成成分を薄層クロマトグラフィー(TLC)、ガスクロマトグラフィー(GLC)、NMR、IRにより検討した。次にそれらの単離した成分の樹皮より心材へかけての分布と、St、MMAに対する重合阻害作用の有無を検討した。

2. 実 験

2.1 年輪別ケヤキ抽出物の調製と溶媒分別

供試ケヤキ材は、辺材部が11年輪、心材部が19年輪であり、心材部は黄褐色に着色している。材は円板状とし、これを放射方向に分割した。すなわち樹皮、続いて内樹皮から形成層の部分を取り出し、さらに辺材、心材部は外側より2年輪毎にサンプリングした。各部位について約40gずつ採取し、樹皮から心材まで12種類の木片を得、ウィリーミルで粉碎した。各木粉は図1に示す順序で溶媒抽出を行った。すなわち各部位の木粉40gを約1ℓの熱水で約6時間抽出し、減圧濃縮により熱水可溶部(1)を淡褐色粉末として得、次いでメタールで可溶部(2)と不溶部に分別した。

他方、熱水抽出残渣木粉にメタノールを用いて、抽出液がほとんど着色しなくなるまで抽出した(メタール量、約1ℓ)。濃縮後、このメタール抽出物(3)をアセトンで分別し、可溶部(4)からさらにベンゼン可溶部(5)を得た。

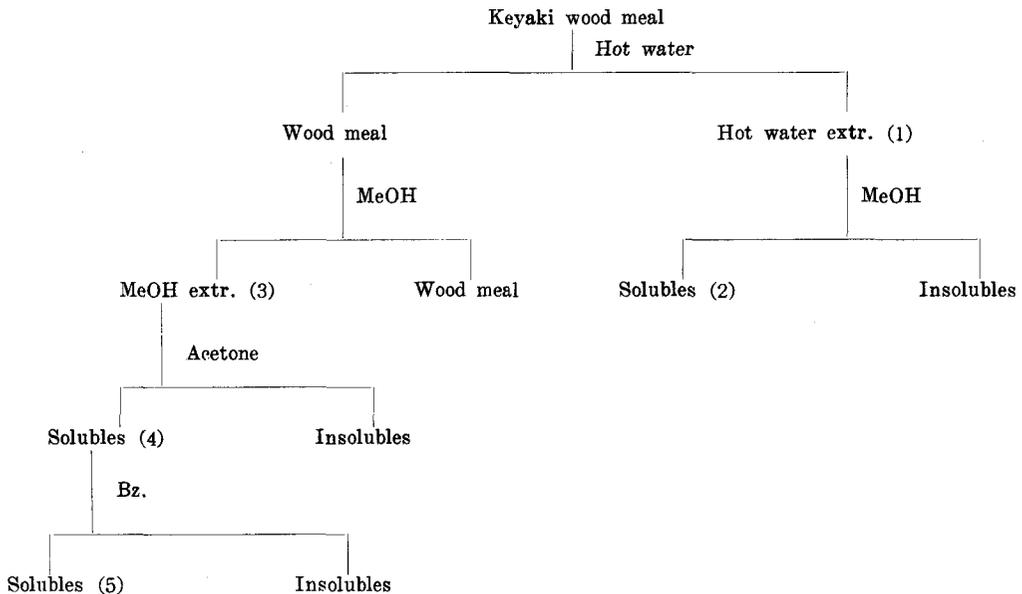


Figure 1 Extraction procedures for divided parst of Keyaki

2.2 薄層クロマトグラフィー (TLC) による分析

サンプル約2~3mgを精秤し、1mgに対しメタノール0.1mlを加え難溶のものがあればサンプル管を適当に加熱した。この試料をマイクロシリンジで10 μ lずつスポットした。市販シリカゲルプレート(DC-Fertigplatten Kieselgel 20 \times 20cm)を使用し、熱水抽出物のメタノール可溶部(2)については、Hillisら⁵⁾によるn-ブタノール:水:酢酸、6:2:1がケヤキニン、ケヤキノールの分離に適しているのを、この展開液を用いた。所定の位置まで展開後、乾燥させ50%硫酸をスプレーし、90 $^{\circ}$ Cで5分間加熱した。ケヤキニンは橙褐色に、ケヤキノールは赤紫色に発色した。

ベンゼン可溶部(5)も20 \times 20cmのシリカゲルプレートに同様の方法でスポットした。ベンゼンで展開後50%硫酸をスプレーし、90 $^{\circ}$ Cで5分間加熱し発色させた。

2.3 ガスクロマトグラフィー (GLC) による分析

ベンゼン可溶部(5)については、GLC分析を行った。このフラクションに含まれる MGM が熱に不安定であるため、田中ら⁶⁾の方法により還元アセチル化を行った。サンプル 50mg あたり無水酢酸 3 ml, 酢鉛ソーダ 200mg, 亜鉛 300mg を加えて 20 分間還流し、水に落して回収したものを GLC により分析した。ベンゼン可溶部(5)の還元アセチル化したベンゼン可溶部の GLC の結果を図 2 に示す。GLC の条件は次の通りである。

カラム：50% Chromosorb W (酸シラン処理), カラム温度：210°C, 注入部温度：240°C, 検出部温度：240°C, キャリアガス：ヘリウム 25ml/min, 検出器：FID。

なお還元アセチル化が MGM や他の水酸基を持った化合物に定量的に行われていることを確認するため、MGM と HMC の標品それぞれ 50mg について還元アセチル化を行った結果、収率はそれぞれ 88.6%, 92.4% でありともに無色結晶を得た。

2.4 ケヤキ抽出物からの成分の単離とビニルモノマーの重合率の測定

ケヤキ心材を直接 *n*-ヘキサンで抽出すると暗赤紫色の透明な抽出液が得られる。この抽出液は、メタノール抽出物のベンゼン可溶部(5)とほぼ同じ TLC 図を示すので心材木粉 942g を *n*-ヘキサン 2 l を用いて室温で抽出した。抽出物の収量は 6.63g (0.70%) であり、抽出液を濃縮して MGM の粗結晶を得た。この結晶を除去し、残部約 3g をカラムクロマトグラフィーに供した。カラム長, 47cm, 内径, 3.6cm シリカゲルは 280g を使用し、展開溶媒は *n*-ヘキサン：ベンゼン, 1：1 である。この溶媒 1.1 l で展開することにより, 3,7-ジメトキシカダリン, 7-ヒドロキシカダリン, 7-ヒドロキシカラメネンが, 順次得られた。これらの成分は融点, NMR, IR により同定した。その後, 展開溶媒をベンゼンに変え, 1.7 l 付近で鱗片状の結晶が得られ, NMR, 融点, 呈色反応から β -シトステロールと同定した。各成分の融点と NMR の δ 値は次の通りである。

3,7-ジメトキシカダリン; mp 88°C, δ 1.42 (d.6H, イソプロピル), 2.32, 2.55 (3H, 3H, 芳香環メチル), 3.85, 3.90 (3H, 3H, メチルエーテル), 7.02, 7.07, 7.88 (1H, 1H, 1H, 芳香環プロトン)。7-ヒドロキシカダリン; mp 118°C, δ , 1.35 (d.6H, イソプロピル), 2.44, 2.49 (3H, 3H, 芳香環メチル), 5.06 (1H, 水酸基プロトン), 7.12, 7.20, 7.98 (1H, 1H, 1H, 芳香環プロトン)。7-ヒドロキシカラメネン; 油状物, δ 0.75, 1.00, 1.23 (3H, 3H, 3H, メチルプロトン), 2.20 (3H, 芳香環メチル), 4.98 (1H, 水酸基プロトン), 6.55, 6.94 (1H, 1H, 芳香環プロトン), MGM; mp 163°C, δ 1.38 (d.6H, イソプロピル), 2.05, 2.64 (3H, 3H, 芳香環メチル), 3.85 (3H, メチルエーテル), 6.85, 7.62 (1H, 1H, 芳香環プロトン)。HMC; mp 110°C, δ 1.40 (d.6H, イソプロピル), 3.80 (3H, メチルエーテル), 2.35,

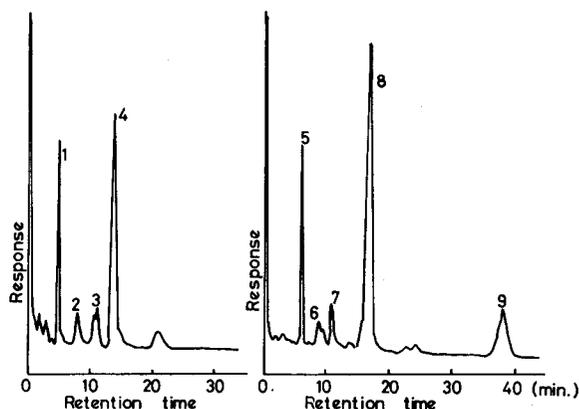


Figure. 2. Gas chromatograms of benzene solubles (5) (left; untreated, right; reductive-acetylated)

1. 7-hydroxycalamenene 2. 7-hydroxycadalene
3. 3,7-dimethoxycadalene 4. HMC 5. acetate of 1
6. acetate of 2 7. compound 3 8. acetate of 4
9. reductive-acetylated MGM

2.49 (3H, 3H, 芳香環メチル), 6.88, 7.09, 7.80, (1H, 1H, , 1H, 芳香環プロトン)。

St と MMA の重合に対する阻害作用の検討は, シラトメーターを用いる既報⁷⁾の方法に従って行った。

3. 結果と考察

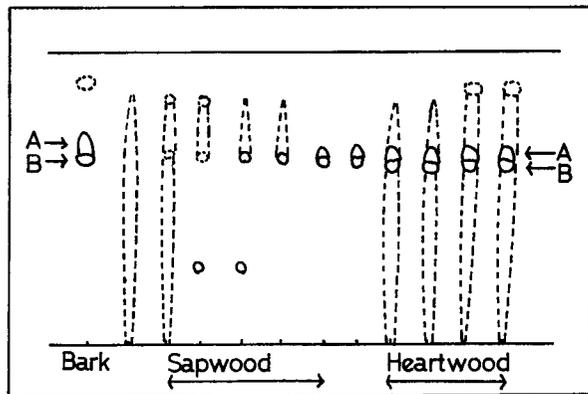
3.1 各抽出物の収量

樹皮から心材部までの12個の部位における各抽出物の収量を表1に示す。No.1は樹皮, 2は形

Table 1 Weight per-cent distribution of extractives in cross direction of Keyaki

No. of sample	No. of extractive *				
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
No. 1	10.27	6.02	0.62	0.42	0.33
2	3.52	0.39	0.93	0.67	0.15
3	3.33	0.76	0.61	0.47	0.04
4	2.67	1.11	0.72	0.64	0.11
5	3.31	1.70	1.03	0.77	0.07
6	3.68	2.05	1.28	1.04	0.04
7	6.00	2.48	0.83	0.76	0.09
8	6.23	2.36	1.75	1.53	0.13
9	7.10	2.40	3.09	2.80	1.18
10	5.52	3.38	2.90	2.57	1.03
11	6.56	4.02	2.34	2.13	0.96
12	6.14	3.50	3.35	3.16	1.78

* Numbers mean those in Figure 1



A, Keyakinin B, Keyakindol

Fig. 3. Chromatogram (TLC) of MeOH solubles(2) from hot water extract

成層部分, 3, 4, 5, 6, 7は辺材部, 8は移行材部, 9, 10, 11, 12は心材部からのサンプルである。熱水抽出物(1)は, 樹皮が最大で続いて心材外周部となっており, 一般的な抽出物の分布と一致している。樹皮には熱水によって抽出されやすいフラボノイド類やタンニンが含まれている。一方心材部では, 樹皮, 辺材部と比較するとベンゼン可溶部(5), アセトン可溶部(4)がかなり多量に含まれている。

セスキテルペン類を主として含んでいるベンゼン可溶部(5)を, 心材部と辺材部と比較すると, 心材部では平均1.24%, 辺材部で平均0.07% (気乾木粉に対して)であり, 心材部は辺材部の約18倍ベンゼン可溶部(5)を含んでいることがわかる。肉眼で見た心材部と辺材部の境界は樹皮から8番目 (No.8) のサンプルで起っており, 熱水抽出残渣木粉のメタノール抽出物量の急激な変化とほぼ一致する。しかし, ベンゼン可溶部(5)の収量の変化はこれにやや遅れ, 心材外周部に到って増加しはじめる。

ビニル重合阻害成分は1で述べたように, 主要阻害成分としてMGM, HMCが報告されているが, これはベンゼン可溶部(5)に含まれている。

3.2 薄層クロマトグラフィー (TLC) による検討

熱水抽出物のメタノール可溶部(2)

の TLC を図 3 に示す。左端が樹皮、次が形成層部分、続いて辺材部が 5 個、移行材部 1 個、心材部 4 個がそれぞれスポットされている。図 3 には Rf0.67 のケヤキニンと Rf0.63 のケヤキノールが隣接して出ている。両者は樹皮と心材に多く検出されており、収量の点から考えてもこの部分に多量に含まれていることがわかる。形成層部分のスポットは明瞭ではなく、紫色に発色する物質が長く伸びている。また外辺材部の Rf0.28 に未同定成分が存在する。熱水抽出物に含まれるフラボノイド類は、

水溶性の化合物であり樹体内を移動し易く樹皮から心材にかけて検出し得るといえる⁸⁾。

図 4 はベンゼン可溶部(5)の TLC である。Rf0.83に 3,7-ジメトキシカダリンの黄褐色のスポット、0.44に 7-ヒドロキシカダリンの黄色のスポットが存在する。0.40に 7-ヒドロキシカラメネンのピンク色のスポットが見られ、0.32に HMC のスポット、0.1に MGM の紺色のスポットさらに 0.08にこれは辺材でも見られるが、 β -シトステロールの紫色のスポットが現われている。ベンゼン可溶部は辺材と心材で全く異っており、心材部から単離された 5 種の成分は心材に特有であり、移行材部で急激に合成され心材に蓄積したものであると考えられる。樹皮より 8 番目の移行材部に相当する部分と次の 9 番目の外心材を、さらに TLC により比較した結果、MGM は移行材部ではほとんど見られないが HMC は移行材部に多量に含まれることが明らかになった。

3.3 ガスクロマトグラフィー (GLC) による検討

移行材部 (No. 8), 外心材部 (No. 9), 内心材部 (No.12) の 3 つのサンプルについて、還元アセチル化を行ったベンゼン可溶部を、GLC によって分析した。この GLC の結果から面積法により各成分を定量化し、表 2 に示す。HMC を 100 として、他の各成分を相対値で示した。この結果、7-ヒドロキシカラメネンと MGM が心材において急激に増加していることがわかる。MGM は HMC から酸化反応により生成することが知られているが⁹⁾、上記の TLC, GLC の結果は、

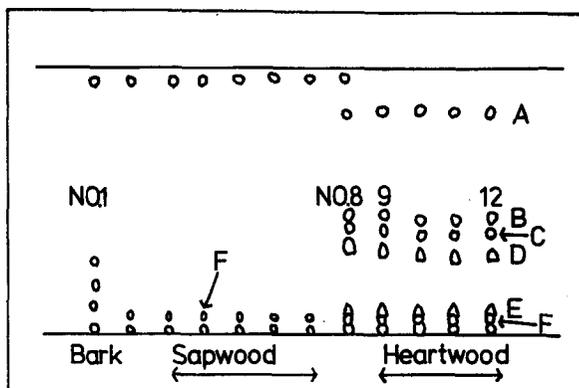


Figure 4 Chromatogram (TLC) of benzene solubles (5)
A. 3,7-dimethoxycadalene B. 7-hydroxycadalene
C. 7-hydroxycalamenene D. HMC E. MGM F. β -sitosterol

Table 2 Sesquiterpenes from benzene solubles (5)

Substance	Intermediate zone (No.8)	Heartwood zone	
		outer (No.9)	Inner (No.12)
7-hydroxycalamenene	5.4	28.9	33.6
7-hydroxycadalene	5.4	15.9	6.6
3,7-dimethoxycadalene	2.2	5.9	6.6
7-hydroxy-3-methoxycadalene	100	100	100
mansonone G methyl ether	2.8	31.4	46.7

Relative values to 7-hydroxy-3-methoxycadalene

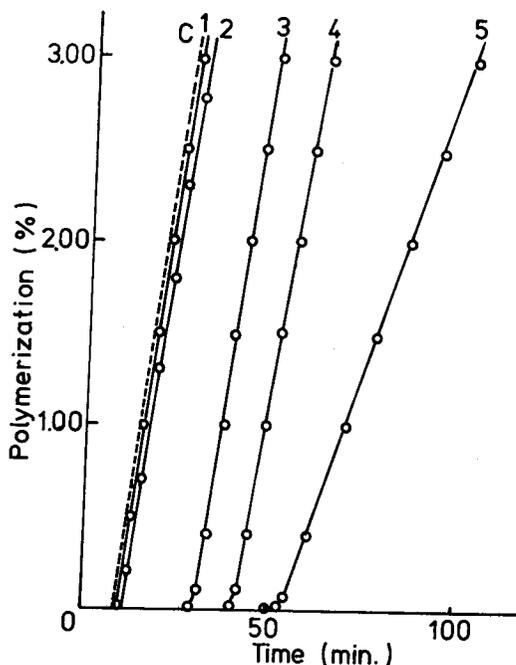


Figure 5 Polymerization of MMA in the presence of various extractives

at 50°C (BPO/MMA)=0.005

C. control 1. β -sitosterol 2. 3,7-dimethoxycadalenol

3. HMC 4. 7-hydroxycadalenol 5. 7-hydroxycalamenone

Molar ratio to BPO, 0.01

HMC が心材部においてある程度、MGM に変化する可能性を示すものであろう。

3.4 MMA, St の重合に対する単離した成分の影響

MMA に関しては、7 位に水酸基を持つ化合物である HMC, 7-ヒドロキシカダリン, 7-ヒドロキシカラメネンは若干の時間、重合を禁止するが、特に 7-ヒドロキシカラメネンは禁止時間後においても重合速度を低下させる効果をもつ。フェノール性水酸基を持たない β -シトステロール, 3,7-ジメトキシカダリンは重合になんら影響しなかった。7-ヒドロキシカラメネンは、比較的量も多く、HMC とともに MMA の重合に対する阻害成分といえよう。

St の重合に関しては、単離されたフェノールはいずれも阻害作用を示さず、ケヤキ材に存在する一価のフェノールの禁止作用が出にくいことが明らかである。

引用文献

- 1) Hayashi, Y. and T. Takahashi : Zelkoserraton and homozelkoserraton, new cadalenic sesquiterpenes from the heartwood of *Zelkova serrata*, Mokuzaigakkaishi, **26**, 54, (1980)
- 2) 船岡浩二, 田中昌伸: ケヤキ材中のフラボン色素について (第7報), 木材誌, **3**, 173 (1957)
- 3) Yokota, T., A. Noguchi and K. Nobashi : The inhibitory effects of extractives prepared from Keyaki heartwood on the vinyl polymerizations, Mokuzaigakkaishi, **22**, 632, (1976)
- 4) Nobashi, K., T. Shimada, and T. Yokota: Inhibition of the vinyl polymerization with extractives from Keyaki wood, Mokuzaigakkaishi, **23**, 670, (1977)
- 5) W. E. Hillis, D. H. S. Horn : The structure of keyakinin, Aust. J. Chem., **19**, 705 (1966)
- 6) 田中亘江, 安江保民, 今村博之: 材の抽出成分 (第16報) マンソニアの抽出成分(II) 木材誌, **13**, 12, (1967)
- 7) Yokota, T., T. Nakagami, S. Ito, and N. Tsujimoto: The inhibitory substance for the polymerization of styrene, Mokuzaigakkaishi, **18**, 307, (1972)
- 8) W. E. Hillis : Wood extractives and their significance to the pulp and paper industries, Academic Press, 101, (1972)
- 9) Hayashi, Y., M. Yasue and T. Takahashi : Two new naphthalene derivatives from the heartwood of *Zelkova serrata* Makino, Mokuzaigakkaishi, **18**, 41, (1972)

Résumé

The cross sectional plate of Keyaki (*Zelkova serrata* Makino) was divided from bark to pith into 12 parts and extracted successively with various solvents.

The distribution of extractives was investigated by thin layer chromatography (TLC) and gas chromatography (GLC). As a result, the bark and the heartwood contained flavonoids such as keyakinin and keyakinol. The chromatogram of benzene solubles of the heartwood by TLC differs from that of the sapwood. The yield obtained from the heartwood was roughly eighteen times the yield from the sapwood, and sesquiterpenes separated from the heartwood were peculiar components of the heartwood. It is clear from the results of GLC of benzene solubles of the intermediate zone, the outer heartwood and the inner heartwood that 7-hydroxycalamenene and mansonone G methyl ether (MGM) increased remarkably in the heartwood comparing with 7-hydroxy-3-methoxycadalene (HMC). This result was moreover confirmed by TLC. According to the fact that HMC converts into MGM with the oxidation, the former may convert in some degree into the latter in the heartwood.

On the other hand, 7-hydroxycadalene and 7-hydroxycalamenene inhibited the polymerization of methyl methacrylate, and 7-hydroxycalamenene was an inhibitory substance together with HMC, as the yield from the heartwood was relatively high.