

# 超臨界水中における $\alpha$ -ピネンの開環反応

日大生産工(院) ○川原 友美・日大生産工 陶 究・日秋 俊彦  
日大総研大学院 中村 暁子・岩村 秀

## 【背景】

現行の有機合成では、目的生成物を高収率で得るための相や機構の制御において、有機溶媒や酸・塩基触媒が不可欠となっている。しかし、これらの中には高環境負荷物質も多く、さらに、プロセスにおいて触媒の除去や中和などの処理工程が多く必要となるという課題を抱えている。一方で、種々の有機化合物の原料である化石資源の埋蔵量の低下が危惧される現状を考慮すると、バイオマス資源を用いたこれら有機化合物の新規合成法の開発の需要が高まると予想される。このような現状から、最近では、超臨界を含む高温高压水が各種有機化合物に高溶解性を示すこと、水の自己解離反応の促進による酸や塩基触媒能を発現することに着目し、バイオマス資源からの有用有機化合物への変換に関する研究が積極的に行われている。

本研究では、杜松に多く含まれ、製紙産業の廃液中にも見出されているバイオマス資源 $\alpha$ -ピネンの有効利用法の検討を目的とし、超臨界水中での $\alpha$ -ピネンの開環反応を用いて、香料や接着剤などに利用されるリモネンや、殺菌剤や医薬品の重要な中間体であるシメンなど有用有機化合物へ変換反応の検討を進めており、その結果について報告する。

## 【実験】

実験には、回分式反応器(SUS316製、内容

積 $10\text{ cm}^3$ )を用いた。反応温度は $400^\circ\text{C}$ とし、このときの純水換算での圧力が $30\text{ MPa}$ になるよう、純水を反応器内に $3.574\text{ g}$ 仕込んだ。なお、原料の $\alpha$ -ピネンは水とのモル比が $1:100$ になるよう $0.2705\text{ g}$ 仕込んだ。その後、 $400^\circ\text{C}$ に設定した金属溶融塩浴内に投入し反応を開始した。反応時間は $1\sim 30\text{ min}$ (昇温時間 $1\text{ min}$ を含む)の範囲で行い、所定時間経過後、反応器を冷水にて冷却し反応を停止させた。回収した反応液はジエチルエーテルで抽出し分析を行った。分析には、定性にGC-MS、定量にGC-FIDを用いた。分離カラムはHP-INNOWax (内径 $0.25\text{ mm}$ , 膜厚 $0.25\text{ }\mu\text{m}$ , 長さ $30\text{ m}$ )を使用した。

## 【結果と考察】

回収液中の主生成物についてGC-MSにより同定した結果、図1および図2に示すように、リモネンおよびシメンであることを確認した。また、GC-FIDによる定量の結果、反応時間 $1\text{ min}$ の時点で原料の転化率はほぼ $100\%$ であることが分かった。図3にGC-FIDにて定量したリモネンおよびシメンの収率の経時変化を示す。図より、リモネンの収率は反応時間 $1\text{ min}$ で最大の $48\%$ となった後、時間の経過とともに減少し、 $3\text{ min}$ で $15\%$ 、 $30\text{ min}$ でほぼ $0\%$ となった。一方、シメン収率は時間の経過とともに増加し、 $30\text{ min}$ で $16\%$ となった。

---

Ring-Opening Reaction of  $\alpha$  - Pinene in Hot-Compressed Water  
at  $673\text{ K}$  and  $30\text{ MPa}$  without Additives

Tomomi KAWAHARA, Kiwamu SUE, Toshihiko HIAKI,  
Akiko NAKAMURA and Hiizu IWAMURA

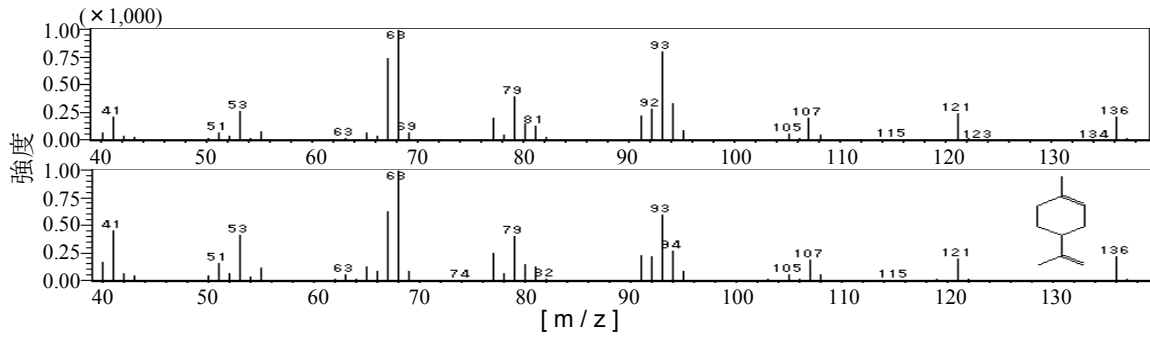


図1 回収物(400 °C, 1 min)のMSスペクトル(下段はリモネンのMSスペクトル)

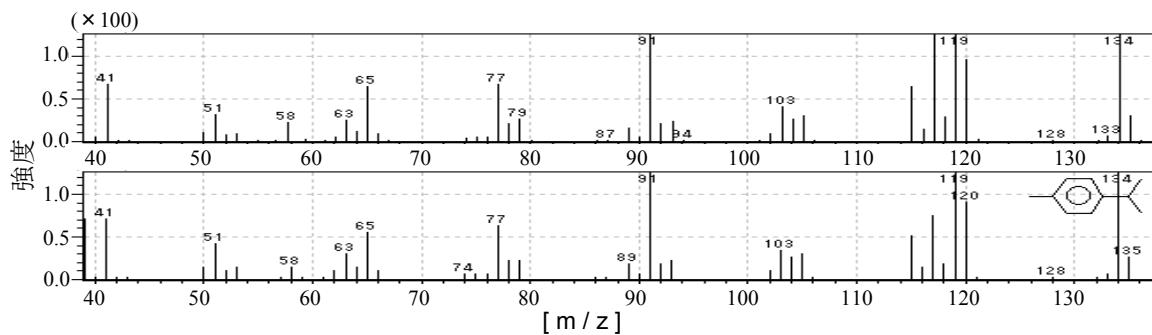


図2 回収物(400°C, 10min)のMSスペクトル(下段はシメンのMSスペクトル)

これらの結果より、超臨界水中でバイオマス資源である $\alpha$ -ピネンの開環反応が容易に進行することがわかった。 $\alpha$ -ピネンの架橋部分が超臨界水によって開環し、リモネンを生成し、その後、生成したリモネンが脱水素反応を起こすことでベンゼン骨格を有するシメンを生成するという経路をたどっていると考えている。リモネンの開環反応は極めて速いため、より短時間や低温の条件でより高収率が得られると考えている。一方で、リモネンが反応時間1 minで48%生成しているのに対し、リモネンから生成していると考えているシメンの収率が、リモネン収率がほぼ0%である反応時間30分において、16%程度と低いことから、副反応の進行が示唆される。

今後、脱水素反応での水素受容体の正体を解明する。また、短時間や低温での反応についても検討を進め速度論的な解析を行い、反応機構の詳細な考察を行う予定である。

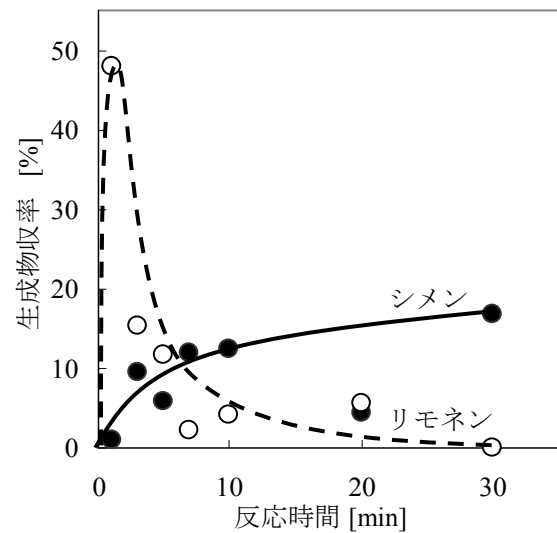


図3 リモネンとシメン収率の経時変化

#### 【謝辞】

本研究は、文部科学省学術フロンティア推進事業の支援により遂行することができました。ここに感謝いたします。