

高温高压水中における α -及び β -ピネンの反応

日大生産工(院) ○川原 友美・産総研 陶 究
日大生産工 岡田 昌樹・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 α -ピネンの有効利用法の検討を目的とし、高温高压水中での α -及び β -ピネンの反応により、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 cm³)を用いた。反応温度は250~400℃と

し、400℃時の純水換算での圧力が30 MPaになるよう、純水を反応器内に3.574 g仕込んだ。原料のピネンは水とのモル比が1:100になるよう0.2705 g仕込んだ。反応器内を不活性ガスArで置換したのち密封し、反応温度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1~30 min(昇温時間1 minを含む)で、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。回収した反応液はヘキサン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。

【結果と考察】

回収液中の生成物についてGC-MSにより同定した結果、 α -及び β -ピネンともに主生成物がリモネンであることを確認した。 α -ピネンを原料とした時、各温度におけるリモネン収率の経時変化をFig.1に示す。

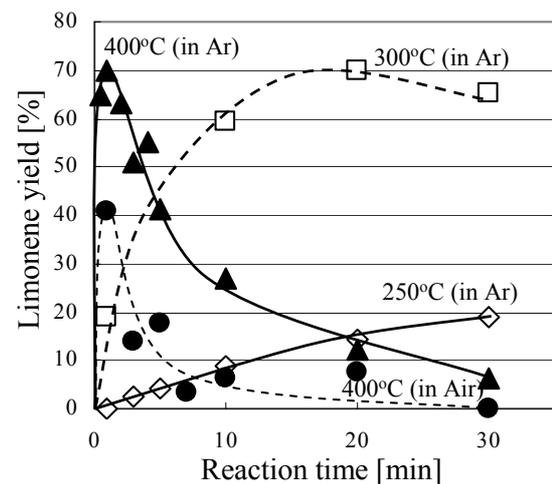


Fig.1 The yield of limonene from α -pinene at several reaction temperatures

Reactions of α - and β -Pinenes in Hot, Compressed Water without Any Additive

Tomomi KAWAHARA, Kiwamu SUE, Masaki OKADA, Toshihiko HIAKI,

Akiko KAWAI-NAKAMURA and Hiizu IWAMURA

リモネン収率は400 °C, 1 minおよび300 °C, 20 minで最大の70 %となり, その後, 時間の経過とともに減少した。一方, 250 °Cでは時間の経過とともにリモネン収率は増加したものの30 minで19 %と低かった。原料の転化率は400 °Cのとき反応時間1 min, 300 °Cのとき10 minの時点で, ほぼ100 %であった。250 °Cでは反応時間が30 min経過後も原料が40 %残存していた。

また, Ar置換を行わない(空気共存下) の条件でも実験を行った。Fig.2より, 400 °C, 1 minにおいてリモネン収率はAr置換した場合は70 %であったのに対して, 空気共存下の場合は41 %と低い値となった。その後は, 時間の経過とともにリモネン収率は減少したものの, Ar置換した場合には生成しなかったシメンの生成が確認され, その収率は時間とともに増加し30 minで23 %となった。このことから α -ピネンの架橋部分が開環しリモネンを生成後, 水素受容体となる酸素の存在により, 生成したリモネンが脱水素反応を起こしベンゼン骨格を有するシメンが生成したと考えている (Fig.3)。

β -ピネンを出発物質としたときもリモネンやシメンを同様に生成したが, 収率及び副生成物に大きな違いを見ることができた。Fig.4 に β -ピネンからのリモネン収率を経時変化を示す。 α -ピネンを出発物質としたときと比較してリモネンの最高収率が11 %程度と大きく下回り, α -ピネンから反応させたときには見られなかった炭素数20(C₂₀)の物質群が収率の約半数の割合で生成することが明らかになった。これは α -ピネンと β -ピネンの二重結合の位置の違いが反応性の差異を生み出していると考えられるが, プロトン化したときの二つの物質に差異が無くなるため, このときの状態が反応性に違いを示しているとは考えにくい。そこで, カルボカチオンと未反応のピネンの反応で考えると, β -ピネンが二環性アルケンであり, 三環性アルケンである α -ピネンと違い

結合が環外にあることにより 二分子反応の反応性が高くなる可能性が考えられ, 今後検討していく予定である。

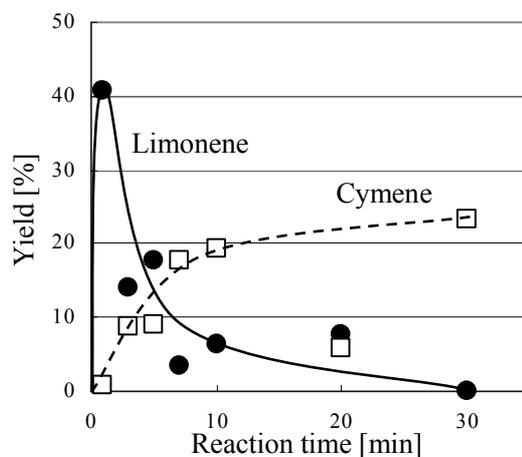


Fig.2 The yields of various products from α -pinene (400 °C, 30 MPa in air)

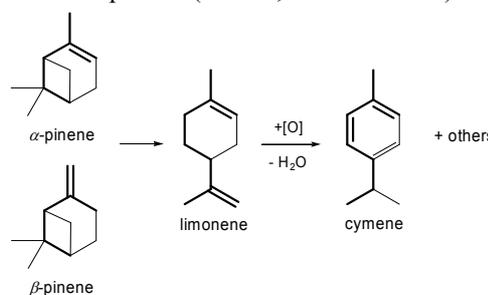


Fig.3 The reactions of pinenes

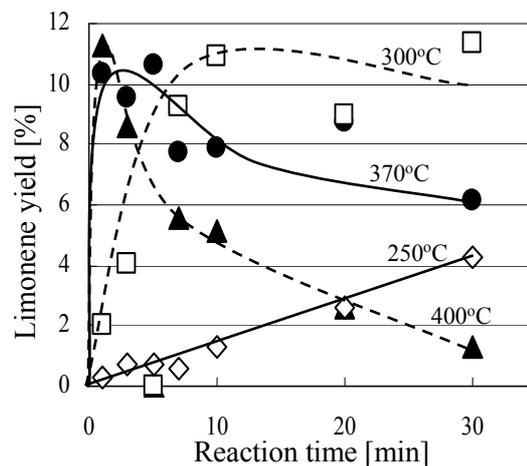


Fig.4 The yield of limonene from β -pinene (Ar)

【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および佐々木 保之氏, 山口 憲治氏, 田中 誠氏, 逸見 唯氏の協力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。