ISSN 2186-5647

4-45

高温高圧水中におけるプレニルアルコールおよびイソプレニルアルコールの反応

日大生産工(院)　○松本　広大　日大生産工　日秋　俊彦　岡田　昌樹　佐藤　敏幸
日大・理工　岩村　秀

【緒論】現在，生命はどのようにして誕生したかについて多くの仮説が存在する。その一つに，深海でよく見られる熱水噴出孔における生命誕生説が挙げられる。熱水噴出孔付近の水温は 400 ℃近くまで達し，深海は高水圧であることから，この環境に存在する水は，超臨界状態であると考えられている。

一方，すべての生命体は細胞から構成され，生体膜によって外界と隔てられ生命を維持している。生体膜は，リン脂質の二重層からなり，その間にコレステロール分子が挿入された構造をしている。この生体膜の原始生体膜成分の前駆体としてポリプレニルリン酸が想定される [1)]。ポリプレニルリン酸は，前生物的条件では，まず，エチレンの二量化によって生成するイソブテンがホルムアルデヒドとのプリンス反応によりプレニルおよびイソプレニルアルコールを生成する。その後，それらをポリリン酸によってエステル化することで得られるプレニルおよびイソプレニルリン酸が粘土鉱物上で縮重合することで形成されると考えられている。

本研究では，この生命誕生説に焦点を置き，深海の環境を模した高温高圧水中におけるポリプレニルリン酸の合成を目的とする。具体的には，種々の反応条件においてイソブテンおよびホルムアルデヒドのプリンス反応の検証を通して，最適合成条件の決定を行う。次に，高温高圧水におけるプレニルおよびイソプレニルアルコールの反応を行い，得られた結果から，熱水噴出孔における生命誕生説について検証する。

【実験】①イソブテンおよびパラホルムアルデヒド(ホルムアルデヒド源)を用いてプリンス反応を試みた。実験は，SUS316 製回分式反応管(内容積 10 cm^3)に水とパラホルムアルデヒドを物質量比 400:15 で仕込み，200 kPa でイソブテンを充填後，金属溶融塩浴に浸し，反応温度 150, 250, 350 および 400 ℃，反応時間 30 min で行った。得られた生成物は，ジクロロメタンで抽出回収し，GC/MS で定性定量分析を行った。②プリンス反応において最も一般的なスチレンを原料とした反応を用いて，高温高圧水中でのプリンス反応の最適条件の検討を行った。次に，③生成したプレニルおよびイソプレニルアルコールが高温高圧水中でどのような反応をするか確認するため，水，プレニルおよびイソプレニルアルコールを物質量比 400:1:1 で仕込み, 上記と同様の反応条件で実験を行った。

【結果および考察】①まず，プレニルおよびイソプレニルアルコールの合成では，種々の条件において目的生成物は得られなかった。この結果から，イソブテンを用いたプリンス反応は高温高圧水中で進行しにくいことが示唆された。②イソブテン使用時と同様の条件でのスチレンの反応では，反応温度 250 ℃においてのみプリンス反応による生成物であるシンナミルアルコールの生成を確認した。これは，250 ℃において水のイオン積が最大になるためであると考えられる。このことから，最適反応温度を 250 ℃と決定した。次に，反応温度 250 ℃，反応時間 5, 10, 30, 60 および 120 min で実験を行った。結果を図 1 に示す。反応温度 250 ℃では，10 min で最大収率 13.5%を示したのに対して，30 min

The Reaction of Prenyl Alcohol and Isoprenyl Alcohol in Pressurized Hot Water

Koudai MATSUMOTO, Toshihiko HIAKI, Masaki OKADA, Toshiyuki SATOU and Hiizu IWAMURA

経過後では収率が 5.2%まで低下した。これは，生成したシンナミルアルコールが更に反応し，1-プロペニルベンゼンなどに転換したためであると考えられる。また，反応時間 5 min では 10 min 以降のときと比べてスチレンの転換率が大きく低下した。これは，回分式反応管の昇温に時間が掛かるためと説明できる。さらに，反応時間 5 min ではシンナミルアルコールよりも 4-フェニル-1,3-ジオキサンの収率が高いことが分かった。このことから，本反応は，図 2 に示すように 4-フェニル-1,3-ジオキサンが生成した後，シンナミルアルコールが生成すると推定される。これらの結果から，スチレンのプリンス反応における最適条件は，反応温度 250 ℃，反応時間 10 min であることが分かった。この結果を基に原料をスチレンからイソブテン，α-メチルスチレン，2-メチル-1-ヘキセンに変え，反応温度 250 ℃，反応時間 10 min で実験を行った。その結果，イソブテンでは，目的生成物は確認されなかったが，α-メチルスチレン，2-メチル-1-ヘキセンにおいては非常に少量ではあるがプリンス反応による生成物を確認した。この結果から，スチレンと比べてイソブテン，α-メチルスチレンおよび 2-メチル-1-ヘキセンのプリンス反応が進行しにくいことが示唆され，これらの物質から目的物質を得るためには，スチレンを用いた反応の収率を大幅に向上させる必要があると考えられる。

③プレニルおよびイソプレニルアルコールを用いた実験では，各温度においてリモネンやシメンなどの環式のモノテルペンの生成を確認した。このことから，プレニルおよびイソプレニルアルコールの二量化が起こっていることが明らかになったが，生体膜成分の前駆体となる非環式のモノテルペノイドは確認できなかった。これは，反応初期に生成した非環式のモノテルペノイドが環化して環式のモノテルペンを形成したためと考えられる。そこで，原料溶液の急速昇温が可能な流通式反応装置 [2)]を用いて短時間における反応を行った。反応温度 250 および 400 ℃，滞在時間 30 s で実験を行った結果，回分法で生成を確認したリモネンやシメンのような環式のモノテルペンの生成は確認できず，非環式のモノテルペノイドや環式のモノテルペノイドが少量生成していることがわかった。この結果から，プレニルおよびイソプレニルアルコールの反応では，反応初期に非環式のモノテルペノイドが生成し，その後，環式のモノテルペンが生成していることが示唆され，目的生成物を得るためには短時間で反応を行う必要があると考えられる。

これらの結果から，今後は，短時間でより効率的に反応が進行する前生物的条件において使用可能な触媒の検討を行っていく予定である。

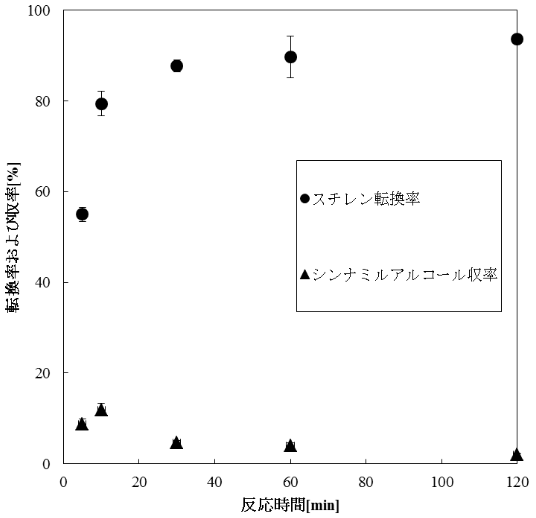

図 1　250 ℃におけるスチレン転換率およびシンナミルアルコール収率の経時変化

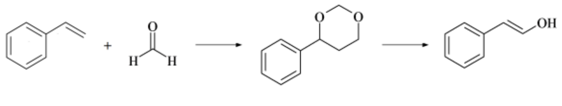

図 2　シンナミルアルコールの推定合成経路

【参考文献】

1) G. Ourisson, and Y. Nakatani, Chemistry & Biology, 1994, Vol 1 No 1, pp11-23.

2) 三浦裕彦，日本大学修士論文，2012.