

高温高压条件の水-エタノール混合溶媒を用いたβ-ピネンからリモネンの合成

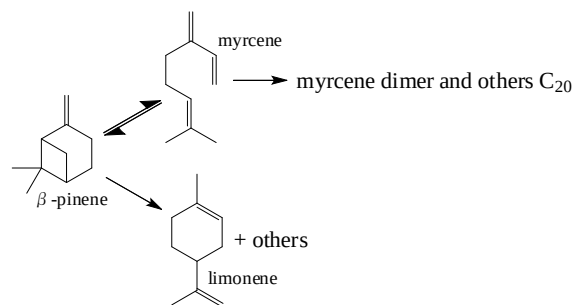
日大生産工(院)○齋田 康平, 日大生産工 佐藤 敏幸, 岡田 昌樹, 日秋 俊彦
日大・理工 岩村 秀

【緒言】

有機合成反応において、目的生成物を高収率で得るために必要不可欠である酸・塩基触媒は、地球環境に対しては高負荷となる。さらに、生産プロセスにおいて、酸・塩基触媒の除去や中和などの処理工程が必要になり、複雑なプロセスとなっている。そのため、環境面や安全面を十分に考慮した新たな有機合成法の確立と新規合成法への移行が急務となっている。

そこで近年、高温高压条件の水（以下、高温高压水）を反応場とする有機合成反応が着目されている。高温高压水は、温度と圧力の操作のみで誘電率が大幅に変化させることができ、水が各種有機化合物に高い溶解性を示す。また同様に、イオン積を大幅に変化させることができ、酸・塩基触媒を添加することなく自発的に化学反応が進行する可能性を持つ。既に我々は、高温高压水を用いて回分法によりα-およびβ-ピネンからリモネンの無触媒有機合成を行っており、無触媒有機合成の実用化に向けて開発した流通式反応装置を用いて回分法と同様の温度圧力条件で実験を行い、本有機反応プロセスへの有用性を立証した¹⁾。しかし、β-ピネンを原料とした場合、直鎖の炭化水素副生成物の生成にともなうリモネンの収率減少やポリマーの生成にともなう流路閉塞が確認された。さらに、常温常圧条件においてピネンは水に不溶であるため、再現性が困難といった課題を持つ。

そこで本研究では、直鎖の炭化水素副生成物の抑制を目的に、本有機反応プロセスに最適な誘電率、イオン積を有する高温高压水の温度圧力条件を検討し、β-ピネンからリモネンの合成を行った。さらに、その温度圧力条件において、流路閉塞の防止や再現性の向上を目的に、β-ピネンをエタノールに溶解させた原料溶液と高温高压水を用いてβ-ピネンからリモネンの合成を行い、本有機反応プロセスへの有用性について検証を行った。



Scheme 1 β-ピネンの反応機構

【実験】

実験は、本研究室で開発したマイクロリアクターを反応部に組込んだ流通式反応装置を用いた。本装置は、送液部、予熱部、反応部、冷却部および回収部から構成される。原料溶液の送液には、HPLC 用無脈流ポンプを、高温高压水となる超純水の送液には、高流量ポンプをそれぞれ用いた。配管には、SUS316 製 1/8 inch チューブ (o.d. 3.18 mm, i.d. 1.74 mm), 1/16 inch チューブ (o.d. 1.59 mm, i.d. 0.50 mm) および SUS316 製高温高压継手を使用した。予熱部および反応部には 1/16 inch チューブを使用し、長さはそれぞれ 1 m および 10 m とした。予熱部および反応部における流体の加熱には金属塩浴融浴を用いた。また、原料溶液および高温高压水の混合には流路内径 1.3 mm の T 字継手を用いた。所定の滞在時間経過後の反応液は、コンデンサを用いて間接冷却し、背圧弁出口から直接流出させることで回収した。反応系内の圧力はコンデンサ直後に取り付けられている背圧弁により調節した。また、各試料の流量は原料:水=1:300 とし、滞在時間はその総流量を変化させることにより滞在時間を決定した。

回収した反応液からジクロロメタンを用いて有機成分を抽出回収した。また、β-ピネンをエタノールに溶解させた場合は、あらかじめ 0.5 M の混合溶液を調製して実験を行った。回収した有機成分の定性分析は GC-MS、定量分析は GC-FID により行った。

Synthesis of Limonene from β-Pinene using Water-Ethanol mixture solvent under high temperature and high pressure.

Kohei SAIDA, Toshiyuki SATO, Masaki OKADA, Toshihiko HIAKI, Hiizu IWAMURA.

【結果および考察】

ピネンに熱を加えることで異性化反応が起こり、リモネンが生成する²⁾ことは一般的に知られているが、ピネンからリモネンの反応スキームはラジカル反応とイオン化反応の2種類が存在³⁾し、熱による反応ではラジカル反応、高温高压水による反応ではイオン化反応がそれぞれ主な反応スキームであると考えられている。しかし、熱による反応では、イオン化反応と比較して熱分解に伴う直鎖の炭化水素副生成物が多量に生成してしまう。特に、 β -ピネンを原料とした場合、転化したピネンのほとんどは直鎖の炭化水素副生成物ミルセンが生成する。これまでの実験は、回分法の反応条件⁴⁾を基に反応温度 370 °C、反応圧力 21 MPaで行ってきた。しかし、370 °Cにおける水のイオン積は 1.0×10^{-13} 程度であり最大ではないことから、 β -ピネンの熱分解によりミルセンが生成するため、リモネンの収率が減少してしまったことが考えられる。そこで、イオン積が最大である温度圧力条件であればミルセンをさらに抑制し、リモネンの収率が增加するのではないかと考えた。しかし、イオン積が極大値 1.0×10^{-11} を示すのは 250 °Cのときであるが、誘電率が約 30 とメタノールとほぼ同じ誘電率である。 β -ピネンはエタノールによく溶解するが、メタノールにはあまり溶解しない。よって、300 °C、21 MPaの条件であればエタノールとほぼ同じ誘電率であり、イオン積も 250 °Cと比較してあまり差が無いことから、300 °C、21 MPaの条件下で実験を行った。

その結果を図2に示す。結果より、滞在時間 1.67 sのときリモネンの最大収率 35 %、ミルセンの最大収率 1.8 %が得られた。370 °C、21 MPaのとき、リモネンおよびミルセンの最大収率が滞在時間 1.33 sでそれぞれ 21 %および 8.2 %であったため、リモネンの最大収率が 10 %以上増加することが明らかになった。これは、イオン積の高い条件で反応を行ったことでより多くの β -ピネンがイオン化反応を進行させることが可能となり、熱分解により生成するミルセンを抑制できたためであると考えられる。さらに、ミルセンを抑制したことでその後のミルセンダイマーの生成も同様に抑制したと考えられることから、ミルセンの収率が減少した分がリモネンの収率増加に繋がったと考えられる。以上の結果から、本有機反応プロセスの最適条件を 300 °C、21 MPaとし、 β -ピネンをあらかじめエタノールに溶解させた原料溶液からリモネンの合成を行った。

その結果を図3に示す。結果より、滞在時間 2.22 s

のときリモネンの最大収率 21 %、ミルセンの最大収率 1.8 %が得られ、高温高压水での反応と比較して収率が約 10 %減少することが明らかになった。これは、エタノールを混合させたことによるイオン積の低下や、新たな副生成物の生成が考えられるが、正確な原因については明らかになっていない。しかし、エタノール混合溶媒でのミルセンの生成は高温高压水での反応と同様に抑制でき、流路閉塞の防止や再現性も向上していることから、工業的な生産に適した反応プロセスにするために、今後反応機構の詳細な検討が必要不可欠である。

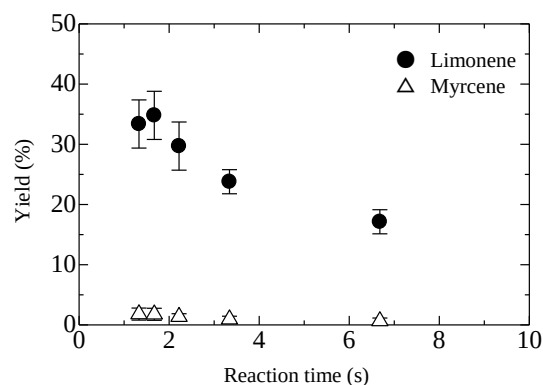


図2 300 °C、21 MPaにおける
リモネンおよびミルセンの収率

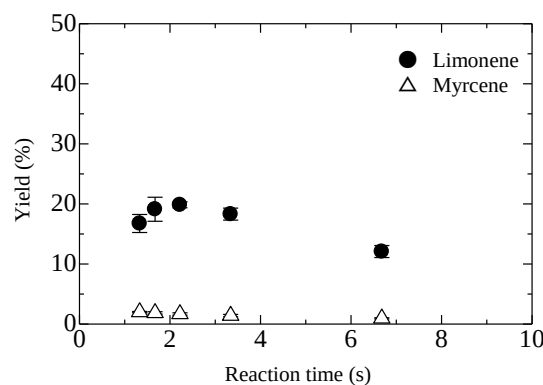


図3 水-エタノール混合溶媒における
リモネンおよびミルセンの収率

【参考文献】

- 1) 三浦裕彦, 平成 23 年度日本大学修士論文.
- 2) M. B. Kolichski et al., *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2007, 80, 92-100.
- 3) A. Ermakova et al., *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2008, 82, 62-67.
- 4) 川原友美, 平成 20 年度日本大学修士論文.