

水を反応溶媒とした新規化学合成に関する研究

高温高圧水を利用した新規有機反応の提案

—高温高圧水中における α -及び β -ピネンの反応—

日 秋 俊 彦 (応用分子化学科)

1. 緒言

種々の有機化合物は化石資源を原料として合成されるが、近年、化石資源の枯渇が危惧されており、化石資源に替わる原料として、バイオマス資源を用いた有機化合物の新規合成法の開発が求められている。現行の有機合成においてもバイオマス資源を原料とした有機化合物の合成は行われているが、目的生成物を高収率で得るために、有機溶媒や高濃度の酸・塩基触媒が不可欠となっている。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必要となるために、高コストになる原因となっている。このような現状から、最近では、高温高圧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¹⁾、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^{2,3)}。

本研究では、杜松類の精油に多く含まれ、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 -及び β -ピネンの有効利用法の検討を目的とし、高温高圧水中での α -及び β -ピネンを原料とする有用有機化合物への変換反応の検討を行った。

2. 実験

2.1 実験装置

実験には、回分式反応器(SUS316製、内容積 10 cm³)を用いた。反応器は 1/2” のステン

レスチューブに Swagelok 社製キャップ及び 1/2”-1/16”異型ユニオンと 1/16”プラグを使用した。

2.2 実験手順

反応温度は 250~400 °Cとし、反応器内には 400 °Cの時の圧力が純水換算で 30 MPa になるよう、純水を 3.574 g 仕込んだ。なお、純水は、溶存酸素の影響を受けないよう脱気して使用した。

原料のピネンは 0.270 g とし、水/ピネン物質量比が 100 となるようにした。反応器への充填は、空気中の酸素の影響を除いた条件で実験を行う際には、反応器内をアルゴン(Ar)で置換したのち密封し、Ar 置換をしない空気中の酸素を含んだ条件の時との比較も行った。密封した反応器は、あらかじめ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、反応器を冷水にて急速冷却することで反応を停止させた。反応物質はヘキサンで抽出し有機相を回収した。

2.3 分析

実験で得られた反応物質は、島津製作所社製ガスクロマトグラフ質量分析装置 GCMS-QP2010 (GC-MS)を用いて定性分析を行った、特定された化合物の定量分析にはガスクロマトグラフ分析装置 GC-2010 (GC-FID)を用い、分離カラムは、 α -ピネンを原料にした時

には、HP-INNOWax (長さ 30 m, 内径 0.25 mm, 膜厚 0.25 μm) を用い、 β -ピネンを原料にしたときのサンプル分析には、DB-1701(長さ 30 m, 内径 0.25 mm, 膜厚 0.25 μm)を用いた。

3. 結果及び考察

3.1 定性分析結果

生成物を GC-MS により同定した結果、原料が 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。また、Ar 置換を行わない(空気共存下) 条件ではシメンが多く生成していることを確認した。その他副生成物は、 α -ピネンの反応では炭素数 10(C_{10})のみの単分子反応による生成物が得られ、 β -ピネンの反応では C_{10} の物質以外に炭素数 20(C_{20})二分子反応による生成物が得られた。また β -ピネンの反応でのみミルセンが得られた。

3.2 α -ピネンの反応

α -ピネンを原料とし、Ar 置換を行った条件での各温度におけるリモネン収率の経時変化を Fig. 1 に示す。リモネン収率は 400 $^{\circ}\text{C}$, 1 min 及び 30 $^{\circ}\text{C}$, 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 $^{\circ}\text{C}$ 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 でも 19%と低かった。原料の転化率は 400 $^{\circ}\text{C}$ のとき反応時間 1 min (Fig. 2), 300 $^{\circ}\text{C}$ のとき 10 min の時点で、ほぼ 100%であった。一方で、250 $^{\circ}\text{C}$ では反応時間が 30 min 経過後も原料の転化率は 60%程度であった。

また、Ar 置換を行わない(空気共存下) の条件での結果を Fig. 3 に示す。Fig. 2 に示した Ar 置換を行った条件の結果と比較すると、400 $^{\circ}\text{C}$, 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。また、Ar 置換した場合にはほとんど生成していないシメンが、空気共存下では 30 min で最高の 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、

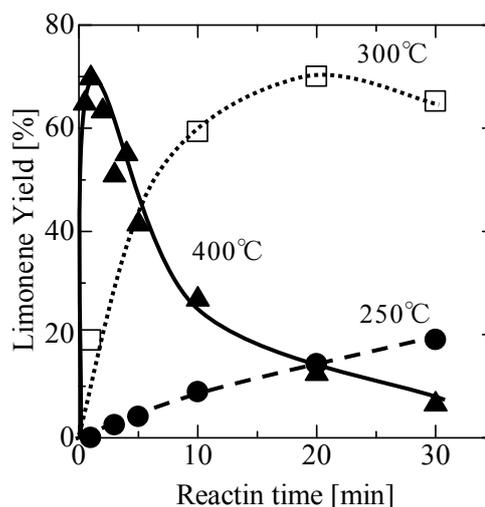


Fig. 1 Yields of limonene from α -pinene at each reaction time under an Ar atmosphere.

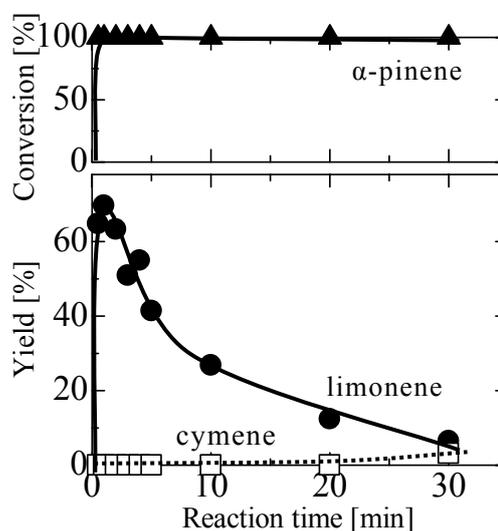


Fig. 2 Yields of various products from α -pinene at 400 $^{\circ}\text{C}$, 30 MPa under Ar.

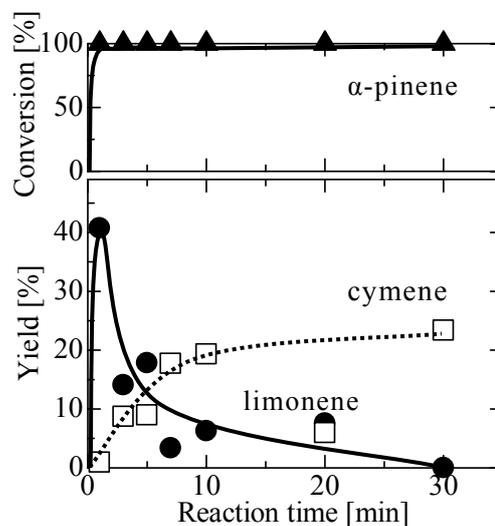


Fig. 3 Yields of various products from α -pinene at 400 $^{\circ}\text{C}$, 30 MPa without exclusion of air

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. 4)。

3.3 β -ピネンの反応

β -ピネンを原料とし，Ar 置換を行った条件下での各温度のリモネン収率の経時変化を Fig. 5 に示す。370 °C，1 min のときリモネン収率は最大 15 % であった。一方で 400 °C では 1 min，300 °C では 10 min のときリモネン収率は最大の 11 % となった。370 及び 400 °C のときはその後時間の経過と共に収率は減少した。一方，300 °C のときは顕著な減少はみられなかった。250 °C のときリモネン収率は時間の経過とともに増加し 30 min で最高の 5 % となった。原料転化率は，400 °C のとき反応時間 1 min，370 °C のとき 3 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 経過後も原料の転化率は 40 % 程度であった。これらの結果は， α -ピネンを原料としたときに得られたリモネンの最高収率 70 % を大きく下回った。これは α -ピネンを反応させたときに見られなかった副生成物，特に C₂₀ の炭化水素群が多く生成しているためだと考えている。その他副生成物として， α -ピネンから反応させたときには見られなかったミルセンが 370 °C，1 min のとき約 14 % とリモネンと同等の量生成していることがわかった (Fig. 6)。ミルセンは β -ピネンを熱分解したときに生成する物質である。次に高温高压水中でのミルセン以降の反応経路を明らかにすることを試みた。ミルセンを原料とし，反応温度 370 °C で実験を行った結果を Fig. 7 に示す。ミルセンからリモネンが 1 min で約 6 % 生成していることがわかる。また β -ピネンが反応初期で約 1 % 程度生成したもののその後消失した。また，リモネン及び β -ピネン以外に，C₂₀ の炭化水素というような二分子反応による生成物が数多く生成

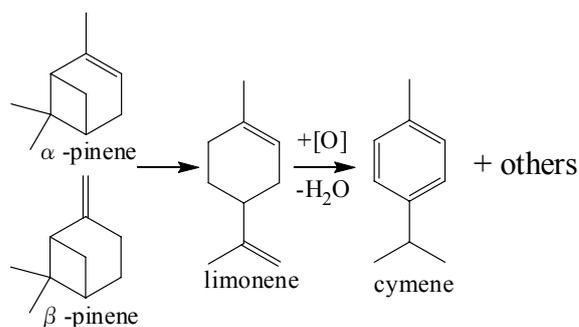


Fig. 4 The reactions of pinenes

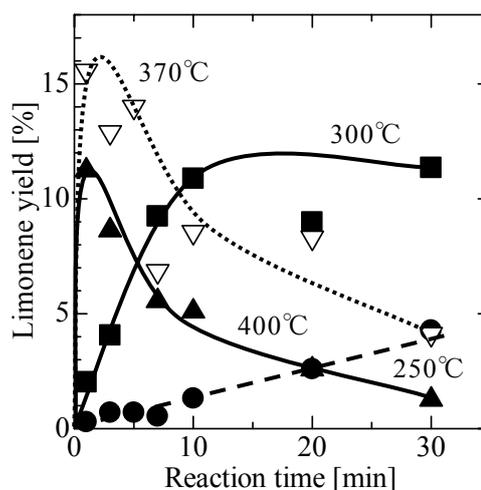


Fig. 5 Yields of various products from β -pinene at each reaction time under an Ar atmosphere.

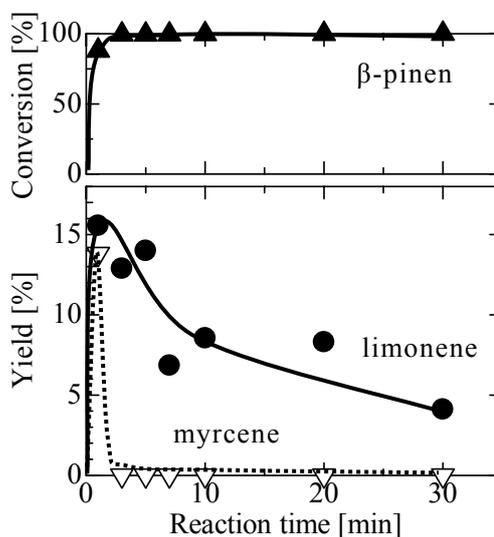


Fig. 6 Yields of various products from β -pinene at 370 °C, 21 MPa under Ar.

されていた。このことは， β -ピネンの反応においてミルセンを経由した C₂₀ の炭化水素を生成する経路の存在を示唆している。

これらの結果より、 β -ピネンを原料としたときの高温高压水中での反応経路は Fig. 8 のように表すことが出来る。 β -ピネンはミルセンやリモネンを生成するほか、 C_{10} 、 C_{20} の炭化水素といった副生成物を数多く生成する。ミルセンは、 β -ピネンに戻りながら環化してリモネンとなるものや、ミルセンダイマーをはじめとする多種の C_{20} 副生成物を生成していくと考えている。なお、この C_{20} 種のなかには、ピネンより得られるカルボカチオンが β -ピネンの環外二重結合に付加して生じる β -ピネンダイマーが含まれる可能性もある。

4. 結言

本研究では、高温高压水中でバイオマス資源である α -及び β -ピネンを原料に有用有機化合物への変換反応の可能性を検討した。その結果、 α -ピネンからリモネンを約 70 % と高い収率で得られることがわかった。また空気を共存させることにより空気中の酸素脱水素反応を誘発しシメンを生成することもわかった。一方で、 β -ピネンからもリモネンが得られることがわかったものの、副反応の進行により収率は 15 % 程度と低かった。これは、 β -ピネンの反応のときのみ生成するミルセンが高温高压水中で反応をするとミルセンダイマーや β -ピネンダイマーをはじめとする C_{20} の副生成物を多く生成することにより、 α -ピネンと比較して生成物が分散していることが原因と考えている。

本研究で得られたリモネンは洗剤や接着剤などの身近な製品や溶媒、種々の有機物の出発物質⁴⁾として、シメンは製薬産業での殺菌剤や、殺虫剤などの農薬や、調味料などの中間体として⁵⁾利用される有機化合物であり、今後さらなる収率の向上が進めば実用化も大いに期待できると考えている。

なお、本研究成果の一部は、「シメンおよびリモネンの合成方法」(特願 2007-303244)として特許出願に至っている。

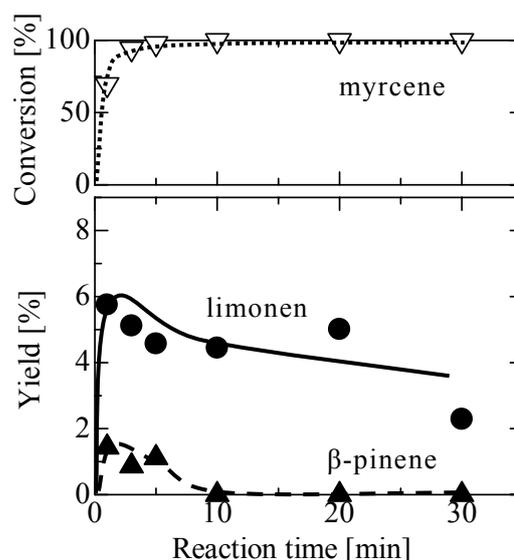


Fig. 7 Yields of various products from myrcene at 370 °C, 21 MPa under Ar.

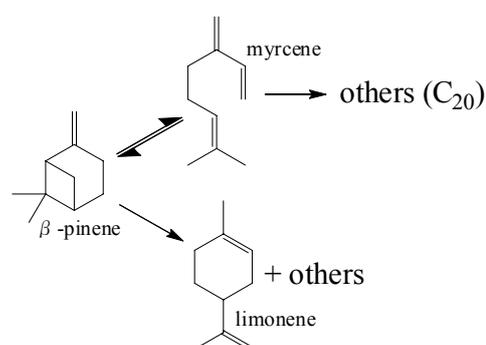


Fig. 8 The reactions of β -pinene.

5. 参考文献

- 1) 佐古猛, 超臨界流体-環境浄化とリサイクル・高効率合成の展開, アグネ承風社, (2001), pp. 70-71
- 2) M. Sasaki, M. Furukawa, K. Minami, T. Adschiri, K. Arai, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41, (2002), pp. 6642-6649
- 3) T. M. Aida, Y. Sato, M. Watanabe, K. Tajima, T. Nonaka, H. Hattori, K. Arai, *J. Supercrit. Fluids*, 40, (2007), pp. 381-388
- 4) 日本国特許庁, 特許公表 2004-534520
- 5) J. Cejka, G.A. Kapustin, B. Wichtetlova, *Appl. Catal. A. Gen.*, 108, (1995), pp. 187.