

## 高温高压水中における $\alpha$ -ピネンの反応

日大生産工(院) ○大岩 雅典

日大生産工 日秋 俊彦

日大理工 岩村 秀

### 1. 背景

現在の有機合成では、目的生成物を高収率で得るため、有機物を溶解させ反応場を均一相とすることや反応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<sup>1)2)</sup>。しかし、これらの中には環境に高い負荷を与える物質も多く、さらに、反応過程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<sup>3)4)</sup>。

本研究では、杜松に多く含まれ、製紙産業の廃液中にも多く含まれるバイオマス資源  $\alpha$ -ピネンの有効利用法の検討を目的とし、高温高压水中での  $\alpha$ -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。

### 2. 実験

実験には、回分式反応器 (SUS316 製、内容積 10

cm<sup>3</sup>) を用いた。反応温度は 400°C とし、このとき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。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 g 仕込んだ。その後、400°C に設定した金属熔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) 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。分離カラムは DB-5 (内径 0.25 mm, 膜厚 0.25  $\mu$ m, 長さ 30 m) を使用した。



図 1 SUS316 製 回分式反応器

### 3. 結果

回収液中の主生成物について GC-MS により同定した結果、リモネンおよびシメンであることを確認した。また、GC-FID による定量的結果、反応時間 1 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。リモネンの収率は反応時間 1 min で最大の 41 % となった後、時間の経過とともに減少し、3 min で 15 %、30 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 min で 23% となった。

Reaction of  $\alpha$  - Pinene in Hot-Compressed Water  
at 673 K and 30 MPa without Additives  
Masanori OIWA, Toshihiko HIAKI, and Hiizu IWAMURA

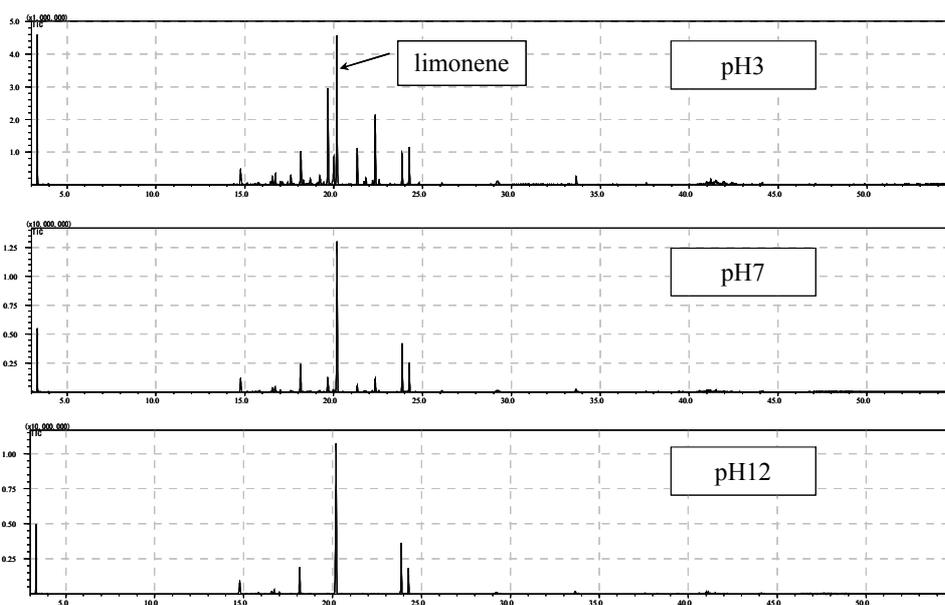


図2. 溶媒のpH値の違いによる生成物の変化

また前記の条件に加えて回分容器内の空気をアルゴンで置換し、酸素を排除した条件で実験を行った。その結果、400 °C, 30 minにおいてシメンの収率はアルゴン置換した場合は3%であったのに対して空気共存下の場合は23%であった。このことから、酸素が脱水素反応の役割を果たしシメンが生成していると考えられる。

この一連の反応において、高温高压水の酸・塩基触媒効果がどの程度影響を与えているかを調査するため、反応溶媒である純水のpH値を1~14に変化させ実験を行った。(塩酸、水酸化ナトリウムを用いてpH値を調整) GC-FIDで定量した結果を図2に示す。pH値が大きいほどリモネンの収率は上がり、また副生成物の生成も抑えられることが分かった。この結果より、ピネンからリモネンへの反応は塩基が大きな役割を果たしており、逆に酸は反応を阻害していると考えられる。

同様に、高温高压水の誘電率の変化の影響を調査するため反応溶媒をアルコールに代え実験を行った結果、誘電率が小さい溶媒ほどリモネンの収率は上がることが分かった。

以上の結果より、ピネンからリモネンへの反応において、高温高压水の特徴が非常に有効に働いていると確認された。

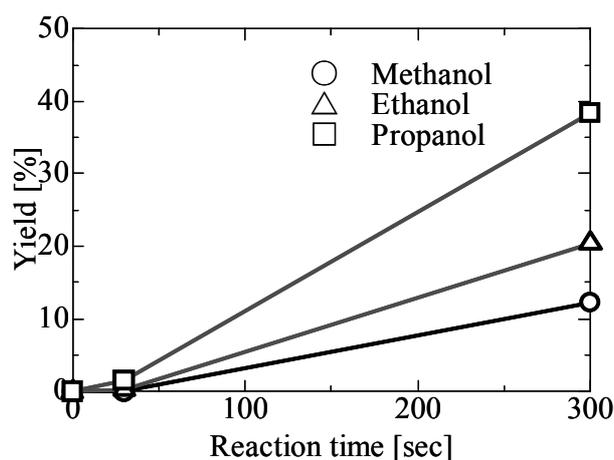


図3. 300°C9MPaにおける各アルコール溶媒でのリモネンの収率

【参考文献】

- 1) V. P. Wystrach, et al, *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 5786 (1957)
- 2) W. J. Kirkpatrick, *U. S. Patent*, Pat. No. 2393915
- 3) T. M. Aida, et al, *J. Supercrit. Fluid.*, 40, 381 (2007)
- 4) 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, 70 (2001)