

固体酸触媒を用いたラズベリーケトンの合成

日大生産工(院) ○新庄 浩司

日大生産工 佐藤 敏幸 岡田 昌樹 日秋 俊彦 日大総研大学院 八嶋 建明

1. 緒言

日常生活に用いられている香料は、食品に使われているフレーバーやフレグランス、また、アロマテラピーに使用されているなど幅広い分野で使用されており、必要不可欠なものになっている。しかし、通常の香料合成は多段階での反応であり、反応後の酸や塩基の処理にコストがかかるため、環境負荷の面においても改善が求められている。近年、需要が高くなっている香料には、リモネン、ジャスミンアルデヒドおよびラズベリーケトンなどがあり、中でもラズベリーケトンは脂肪燃焼効果を持つことから医薬品として注目されている。しかし、ラズベリーケトン合成に関する既往の研究では、反応時間が長いという問題点がある。そこで本研究では、高温状態下、固体酸触媒を用い、フェノールおよび4-ヒドロキシ-2-ブタノンからラズベリーケトンの合成法を検討した。具体的には反応温度、反応時間、触媒量、および圧力効果が生成物や収率にどのような影響を与えるか検討を行った。

2. 実験

固体酸触媒として、触媒学会標準触媒である硫酸化ジルコニア、H- β 型ゼオライトおよび含浸法により調製したタングステナ-ジルコニアを用いた。タングステナ-ジルコニアの

キャラクタリゼーションは、XRDにより行った。全ての触媒は、反応に使用する前に前処理として窒素存在下、500 °Cで焼成した。

実験には、SUS316 製回分式反応器(内容積:10 cm³)およびフラスコ還流反応器を用いた。原料にフェノールおよび4-ヒドロキシ-2-ブタノン、溶媒として超臨界CO₂、触媒に硫酸化ジルコニア、H- β 型ゼオライトおよびタングステナ-ジルコニアを使用した。フェノールと4-ヒドロキシ-2-ブタノンの物質質量比は1:1~5:1、触媒量は0.1~0.5 gの範囲で行った。反応条件は、反応温度120~200 °C、反応時間2~24 hとした。回分式反応器を用いる方法は、反応器に所定量の原料、溶媒および触媒を反応器に充填し、反応器を密閉した。反応は、密閉した反応器を設定温度に保持されたオイルバスに投入することで開始した。所定時間経過後、オイルバスから反応器を取り出し、冷水浴に浸すことで冷却し反応を停止した。フラスコ還流反応器を用いる方法は、所定量の原料および触媒を入れ、大気圧下所定の温度に設定したオイルバスに浸すことで反応を開始し、所定時間経過後オイルバスからフラスコを取り出すことで反応を停止した。その後、両者ともに回収反応液を固液分離し、液相をGC-MSおよび

Synthesis of raspberry ketone over solid acid catalyst

Koji SHINJO, Toshiyuki SATO, Masaki OKADA, Toshihiko HIAKI
and Tatsuaki YASHIMA

GC-FID により分析を行った。

3. 結果および考察

まず、触媒に硫酸化ジルコニアを用い合成を行った結果、ラズベリーケトンの生成が確認できた。副生成物としては、フェノールの水酸基と4-ヒドロキシ-2-ブタノンが反応して生成する酪酸フェニルが確認できた。H- β 型ゼオライトを用いた時には、加圧回分式反応器を用いた場合、超臨界CO₂存在下でのみ、ラズベリーケトンの生成が確認できた。また、触媒量を増加すると、大幅に収率が増加した。

次に硫酸化ジルコニアを触媒に用い、反応器に SUS316 製回分式反応器を用いて反応温度および反応時間を変化させて最適反応条件の検討を行った。フェノールと4-ヒドロキシ-2-ブタノンのモル比 1:1、触媒量 0.1 g、反応温度 150 °C、反応時間 3 h の条件下で合成を行った結果、収率 19%と比較的高い値を示した。このときの反応温度および反応時間を最適条件と決めた。反応時間が長いと副生成物が増加する傾向が示唆された。これは異性化やブタノンによる更なる芳香環へのアルキル化が進んだため、もしくは一度生成したラズベリーケトンが分解しているため

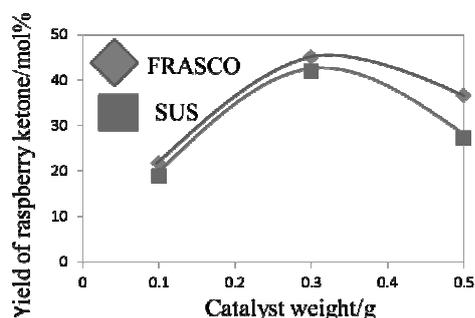


Fig.1 Effect of catalyst amount over sulfated zirconia on the yield of raspberry ketone.

だと考えられる。上記の最適条件下で、触媒量 0.1, 0.3, 0.5 g とし触媒量依存について検討を行った。その結果、触媒量 0.3 g 使用時に最高収率 42%を得た。また、溶媒として用いた超臨界CO₂の効果はあまり認められなかった。触媒に H- β 型ゼオライトを用いた場合は、触媒量 0.5 g の時収率 15%を得た。また、上記の最高収率を得た時の反応条件下で、フェノールと4-ヒドロキシ-2-ブタノンの物質質量比が収率に与える影響について検討を行った。その結果、1:1~1:5 と原料比率が増加しても収率に影響が出なかった。このことからフェノールが過剰すぎると反応が進行しないことが示唆された。

次に上記の最適反応条件で反応器をフラスコ還流反応器に変え、攪拌効果を検討した。触媒に硫酸化ジルコニアを用いた場合は攪拌効果が認められ収率 45%を達成した。また、H- β 型ゼオライトを用いた場合は攪拌効果見られなかった。結果を SUS316 製回分式反応器で行った場合も含め Fig.1, 2 に示す。

今後は、タングステナ-ジルコニア触媒を中心に、反応時間、反応温度、触媒量の最適条件を検討していく。

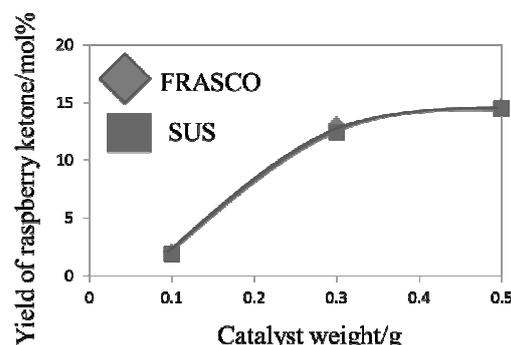


Fig.2 Effect of catalyst amount over H-beta zeolite on the yield of raspberry ketone.

参考文献

- 1) Kanakkampalayam Krishnan Cheralathan, et al, Applied Catalysis A: General 241(2003) 247-260