ISSN 2186-5647
－日本大学生産工学部第46回学術講演会講演概要（2013-12-7）－

4-23

原始生体膜成分の前駆体と想定され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高温高圧水中における合成

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

1. 緒言

“深海の熱水噴出孔における生命誕生説”では，超臨界状態[1)]に達する高温高圧水中で，アミノ酸や生体膜状物質の合成[2)]が鍵となったとされる。本研究は，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生成を実証することを目的とする。具体的には，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，高温高圧水中におけるプリンス反応の最適条件の検討を行い，その結果を基にイソブテンおよびホルムアルデヒドを用いたプレニルアルコールおよびイソプレニルアルコールの合成を行った。次に，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を行い，熱水噴出孔周辺で生体膜状物質ができる反応条件を解明する。

2. 実験

2.1 スチレンを用いた最適条件の検討

水，スチレンおよびパラホルムアルデヒド(ホルムアルデヒド源)を物質量比 400:1:15 で仕込んだ SUS316 製回分式反応器(内容積 10 cm^3)を金属溶融塩浴に浸し，反応温度 150, 250, 350 および 400 ℃，反応時間 5, 10, 30, 60 および 120 min で反応させた。得られた生成物をジクロロメタンで抽出回収し，GC/MS および GC/FID で定性定量分析を行った。

2.2 イソブテンを用いたプリンス反応

反応器に水，ドライアイスアセトンで液化したイソブテンおよびパラホルムアルデヒドを物質量比 100:1:15 で仕込み, 2.1 で得られた結果に基づいた条件で反応を行った。

2.3 プレニルアルコールへの異性化反応

反応器に水およびイソプレニルアルコールを物質量比 100:1 で仕込み，反応温度 250 ℃，反応時間 5, 10, 15, 30 および 60 min で反応させた。

2.4 プレニルアルコールおよびイソプレニルアルコールの二量化反応

反応器に水，プレニルアルコールおよびイソプレニルアルコールを物質量比 100:1:1 で仕込み，反応温度 250 ℃，反応時間 5, 10, 15, 30 および 60 min で反応させた。

3. 結果および考察

3.1 スチレンを用いた最適条件の検討

反応時間を 30 min に固定した場合，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 ℃とした。次に，最適反応時間の検討を行った。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。また，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-ジオキサン生成後，シンナミルアルコールが生成すると推定される。以上の結果から，スチレンのプリンス反応における最

Synthesis of Prenyl Alcohol and Isoprenyl Alcohol Assumed to Be Precursors of a Primitive Biomembrane Component in Pressurized Hot Water

Koudai MATSUMOTO, Toshiyuki SATO, Masaki OKADA, Masakazu MATSUMOTO, Hiizu IWAMURA and Toshihiko HIAKI

適反応条件を反応温度 250 ℃, 反応時間 10 min とした。

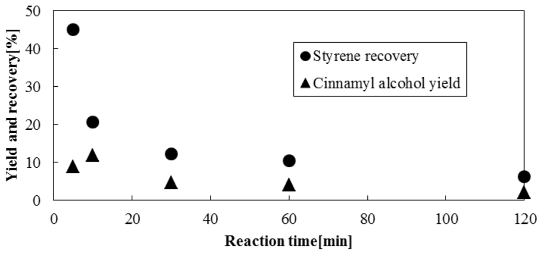

図 1　250 ℃におけるスチレン転換率および シンナミルアルコール収率の経時変化

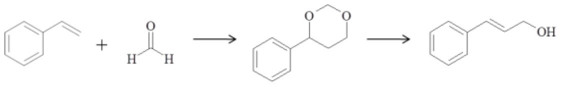

図 2　シンナミルアルコールの推定合成経路

3.2 イソブテンを用いたプリンス反応

結果を図 3 に示す。反応温度 250 ℃, 反応時間 10, 15, 30 および 60 min において, イソプレニルアルコールの生成を確認し, 反応時間 15 min で最大収率 1.1%を示した。イソプレニルアルコールと共に 4,4-ジメチル-1,3-ジオキサンの生成を確認したことから, スチレンと同様に 1,3-ジオキサンを中間体とする合成経路を辿ることが示唆されたが, 生成されると予想したプレニルアルコールは確認できなかった。図 4 にイソプレニルアルコールの推定合成経路を示す。

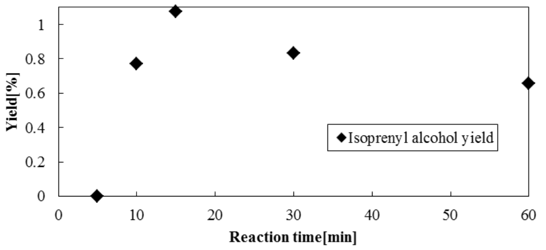

図 3　イソプレニルアルコール収率の経時変化

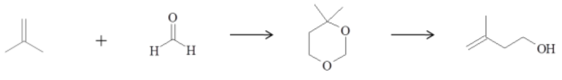

図 4　イソプレニルアルコールの推定合成経路

3.3 プレニルアルコールへの異性化反応

結果を図 5 に示す。反応温度 250 ℃, 反応時間 5, 10 および 15 min において, プレニルアルコールの生成を確認し, 反応時間 5 min において最大収率 1.3%を示した。このことから, 高温高圧水中においてイソプレニルアルコールからプレニルアルコールへの異性化が起こっていることが明らかになった。

これらの結果から, 高温高圧水中でイソブテンとパラホルムアルデヒドからプレニルアルコールが生成することを確認し, 熱水噴出孔における生命誕生説を強く示唆することができた。

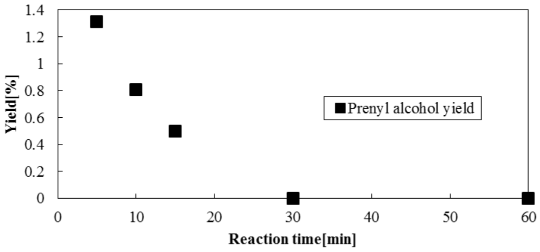

図 5　プレニルアルコール収率の経時変化

3.4 プレニルアルコールおよびイソプレニルアルコールの二量化反応

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推測されるが, 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 H_3O^+の作用により環化して環式のモノテルペンを形成したためと考えている。以上の結果より, 目的生成物を得るためには短時間反応が重要であることが示唆された。

4. 謝辞

終始有益なご指導をいただいた Strasbourg 大学中谷陽一名誉教授に感謝いたします。

5. 参考文献

1) (社)化学工学会超臨界流体部会編, 超臨界流体入門, 丸善株式会社, (2008), 4, 5, 7, 13.

2) G. Ourisson, and Y. Nakatani, *Chemistry & Biology*, 1994, 1(1), 11-23.