

固体酸触媒を用いたラズベリーケトンの合成と生成機構の検討

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 日大大学院総合科学 八嶋 建明

1. 緒言

香料は、食品や化粧品などに添加されたり、その薬効特性によりアロマセラピーで使われるなど、現代では生活上幅広い分野で必要不可欠なものになっている。通常の香料合成は多段階での反応であり、環境負荷の面や収率の向上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も注目されている。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。具体的には温度、時間、反応物量比、触媒量、および触媒の酸強度が生成物や収率、選択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、含浸法により調製したタングステナ-ジルコニア、およびゼオライトとして H- β 型、H-ZSM-5、H-MCM-22、H-Y 型を用いた。これらの

触媒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、1 時間、500℃で焼成した。

実験には、フラスコ還流反応器を用いた。まず、反応器に所定量のフェノールと 4-ヒドロキシ-2-ブタノン(1:1 の場合各 10.6mmol)、および触媒を充填し、反応器を密閉した。反応条件は、反応温度 50-200℃、反応時間 3-24h とした。反応は、密閉した反応器を大気圧下所定の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させた。その後、回収した生成物から触媒を分離し、液相を GC-MS および GC-FID により分析を行った。

3. 結果および考察

まず、触媒に H- β 型ゼオライト¹⁾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、主に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。

次に硫酸化ジルコニアを触媒に用い、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

Synthesis of raspberry ketone over solid acid catalyst and study of the reaction mechanism

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

ドロキシ-2-ブタノンの物質質量比 1:1, 触媒量 0.1 g, 反応温度 150 °C, 反応時間 3h の条件下で合成を行った結果, 収率 21%と比較的高い値を示した。この時の反応温度および反応時間を最適条件と定めた。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だと考えられる。上記の最適条件下で, 触媒量 0.1-1g とし触媒量依存について検討を行った。結果を Fig.1 に示す。結果より, 触媒量 0.3g 使用時に最高収率 47%を得た。

触媒に H- β 型ゼオライトを用いた場合について, 反応温度 150°Cで反応時間と触媒量の検討を行った。反応時間 12h, 触媒量 0.7g の時に収率 21%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, 1:1-5:1 とフェノールの比率が増加しても 4-ヒドロキシ-2-ブタノンを基準とするラズベリーケトンの収率に影響はなかった。このことからフェノールを過剰にしても反応に影響しないことが示唆された。

次にタングステナ-ジルコニアを触媒に用い, 物質質量比 1:1, 反応温度 150 °C, 反応時間 3h の条件下で焼成温度, 触媒量, W/Zr 比率を変化させて最適反応条件の検討を行った。焼成温度 700°Cと 800°Cでは, 800°C時に高い収率を示した。触媒量の影響は, 焼成温度 700°C, 800°C共に 0.5g 時に高い収率を示した。W/Zr 比率の影響は, 焼成温度 700°C, 800°C共に W/Zr 比率 0.4 の時に高い収率を示した。焼成温度 800°C, 触媒量 0.5g, W/Zr 比率 0.4 の条件時に最高

収率 31%を示した。結果を Fig.2 に示す。

触媒に H-ZSM-5, H-MCM-22 および H-Y 型ゼオライトを用い, 物質質量比 1:1, 反応温度 150 °C, 反応時間 3h, 触媒量 0.7g の条件下で合成を行った。収率は各々 17%, 23%, 18%を示した。主な副生成物である酪酸フェニルの生成割合が減少していないことから, 分子ふるい効果は認められなかった。

以上の結果より, ラズベリーケトンの合成には硫酸化ジルコニアが最適であった。これは硫酸化ジルコニアが超強酸点を有することから, 強い酸点が本反応に適しているためだと考えられる。

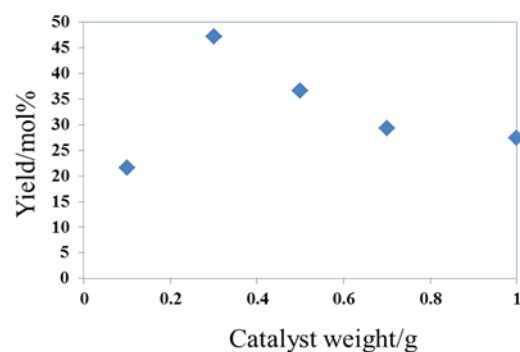


Fig.1. Effect of catalyst amount on the yield of raspberry ketone over sulfated zirconia.

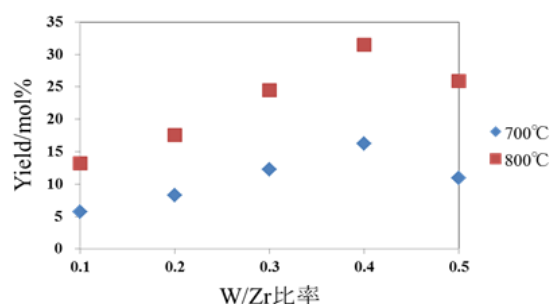


Fig.2. Effect of the ratio of tungsten and zirconium on the yield of raspberry ketone.

参考文献

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