

バイオマス未利用資源のピネンから有用なテルペン類を合成する新規プロセスの開発

日大生産工(院) 間賀部 耕佑 日大生産工 佐藤 敏幸・日秋 俊彦

1. 緒言

多くの有機化学反応は有機溶媒の中で酸、塩基または金属触媒を用いて行われるため、反応後に溶媒の留去及び触媒の後処理等が必要となる。反応溶媒は、工業的には回収・リサイクルされるが、微量でも大気中に放出されると環境汚染の原因となるだけでなく、資源とエネルギーの浪費になっている¹⁾。そのため、環境面や安全面を十分に考慮した新たな有機合成法の確立と新規合成法の移行が急務となっている。

水の臨界点は 373.95 °C, 22.06 MPa であり、臨界点近傍では水の物性に次のような大きな変化が生じる¹⁾。①密度は臨界点近辺では 0.13 g/cm³ となり、常温常圧の水の約 10 分の 1 に減少する。②水の分極を強める水素結合が温度の上昇とともに切断され、20°C で 80 を示す比誘電率は、臨界点近傍では常温の有機溶媒並みに低下するため有機化合物との相溶性が向上する(図 1)。③水のイオン解離は吸熱反応であることから、高温になるほど解離が進むが、温度の上昇とともに誘電率が下がるので、イオン解離に不利となり、250°C 近辺のイオン積は常温常圧のそれより 1000 倍ほど大きい極大値 ($K_w = 1 \times 10^{-11} (\text{mol}^2/\text{kg}^2)$) となる(図 2)。すなわち、この温度圧力領域では酸・塩基を添加しなくても、 H_3O^+ 及び OH^- が触媒となる反応が促進される。このように、水は温度と圧力を変化させるだけで物理的・化学的性質を変えることができ、触媒機能を持った安全な反応溶媒となる。

本研究で有機合成反応の対象としているのはモノテルペン類である。主に松柏類の精油に多く含まれるピネンは、製紙工場の廃液や粗硫酸テレピン油などの副産物として大量に得られるが、廃棄されるか燃焼に使われている未利用資源である。当研究室での既往の研究で、高温高压水を用いて回分法と流通式でそれぞれ α -および β -ピネンからリモネンの合成に

成功している^{2,3)}。

そこで本研究は、流通式水熱合成装置を設計し、リモネン、 α -ターピネオールの需要が高まっている中、松脂から付加価値のある有機化合物を合成した後にできる副生成物のピネンを用いて、リモネンおよび α -ターピネオールの合成を試みた。

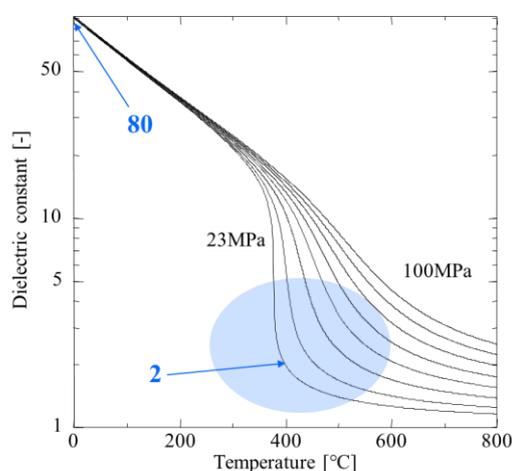


図 1 水の誘電率の温度圧力依存性

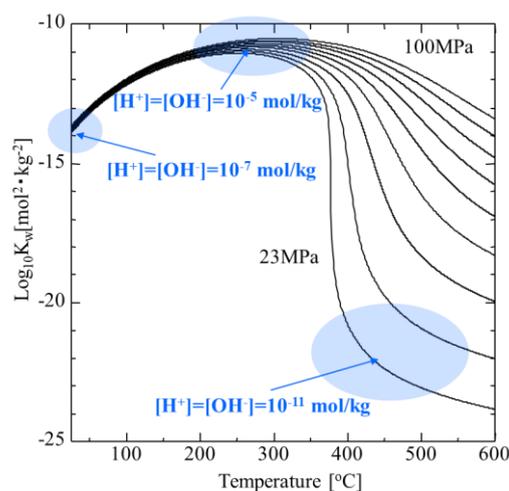


図 2 水のイオン積の温度圧力依存性

2. 実験

本研究で新規に作製した流通式装置の概略

Development of New Chemical Process for Synthesizing Useful Terpenes from Unused Biomass Resource of Pinene

Kosuke MAKABE, Toshiyuki SATO and Toshihiko HIAKI

図を図 3 に示す。装置は、試料導入部、反応部および生成物回収部に大別される。主な装置構成は、試料および水の導入部に日本分光社製高圧力ポンプ PU-4180 を用い、予熱および反応管の加熱にはヒートテック社製チューブヒータを用いている。また、反応管の下流側には反応を停止するためのチラーユニットによる冷却部があり、反応圧力を制御するテスコム社製背圧弁を経て、生成物を回収する。配管および反応管は SUS316 製の 1/16 inch 管 (o.d. 1.59 mm, i.d. 0.50 mm) を用い、配管途中には熱電対および圧力測定プローブを備えている。予熱部、反応部共に配管長は 10 m である。

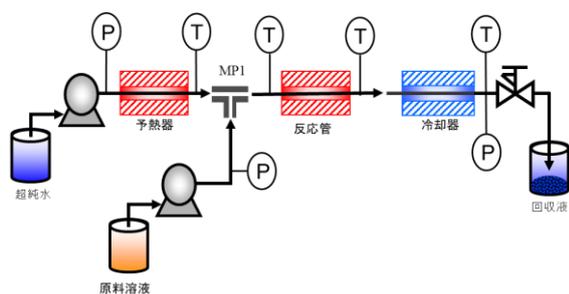


図 3 流通式水熱合成装置の概略図

実験で用いた試薬は市販特級品の α -ピネンである。得られた合成物はヘキサンを用いて有機成分を抽出したのち、硫酸ナトリウムを加え 20 分脱水し、ろ過回収した。回収した有機成分の定性および定量分析は、GC-MS および GC-FID によりそれぞれ行った。分析の際には内標準物質として 1-ペンタノール 0.05 mol とヘキサン 20 ml を加えた。ピネンは、粘性が高く高圧力ポンプによる供給が難しいということと、水に難溶性であり亜臨界領域で相溶性を持たせるためにエタノールを 2.00 mol/L の濃度になるように添加している。反応溶液は水：原料の物質質量比を 1：100 となるよう流量を調整した。

3. 結果および考察

当研究室で行われた既往の研究⁴⁾を参考に、 α -ピネンを原料として合成実験を行った。反応条件は、圧力 30 MPa および反応時間 20 秒を一定とし、温度を 200°C、250°C、300°C、350°C とした。実験結果を図 2 に示す。

反応温度 200 °C および 250 °C では、原料のピネンの転化率が 50% 程度あるものの、本研究で目的としているリモネンおよび α -ターピネオールはわずかししか認められなかった。一方、300 °C および 350 °C ではピネンの

転化率が 90% を超え、リモネンと α -ターピネオールの収率も上昇した。このことから、ピネンの反応を促進させる温度帯は 300°C 以上であり、検討した反応範囲では 350°C が転化率および各成分の収率から有効な反応条件であることが示唆される。今後、データの再現性を確認するために実験を重ねていき、反応機構の解明を行う。また、どの温度条件でも物質収支を満足しないことから、大部分が未定量の化合物へ転化しているの、主たる合成物の同定もおこなっていく。

また、実際の工業プロセスで求められるのは、余剰のピネンであり、異性体混合物と不純物の混合溶液である。本研究では、市販の試薬で基礎データを取得した後、共同研究の企業から市場に存在する混合物を提供していただき、実プロセスへの適応に向けた実験を行う。

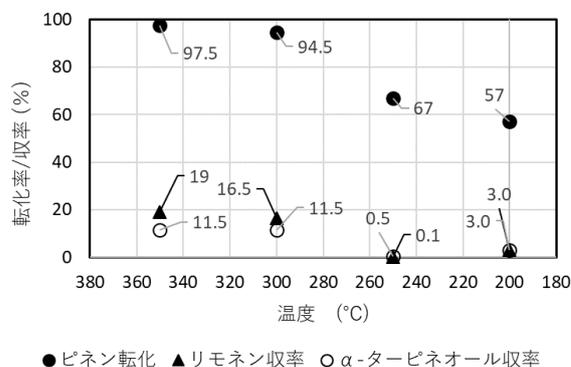


図 4 ピネンの添加率および生成物の収率

謝辞

本研究は、科学技術振興機構 (JST) 研究成果展開事業 A-STEP (VP30218088659) の助成を受けて研究を行いました。また、試薬および反応原料は日本薬品香料株式会社より提供いただきました。ここに、謝意を表します。

参考文献

- 1) 岩村秀, “物質環境科学 I 物質の構造・性質・変化・循環”, 放送大学教育振興会, (2002).
- 2) Kawahara, T. et. al., *Organic Process Research & Developments*, **17** (12), 1485–1491 (2013).
- 3) 「シメン及びリモネンの合成方法」日秋俊彦 他, 特許出願 2007-303244、特許登録第 5331966 号 (2013 年 8 月 9 日)
- 4) 三浦裕彦 平成 23 年度日本大学修士論文