

未利用資源であるピネンからリモネンの合成 -反応時間による影響-

日大生産工(院) ○間賀部 耕佑 日大生産工 佐藤 敏幸, 古川 茂樹

1. 緒言

多くのモノテルペン化合物は、香料や電子材料、溶剤、殺虫剤、洗浄剤など幅広い分野で用いられている。代表的な成分の一つであるリモネンは、毒物及び劇物法の指定がなく、前述した分野に加えアロマセラピーなどにも利用される生物由来の不斉資源である。2010年には、日本国内の食品香料業界で21.5 t、諸外国では米国61.6 t、EU各国で117.6 t使用されており、価格も原料価格ベースで比較すると、過去10年間で2.5倍近く高騰していることから、今後大量使用が予想される。

一般的なりモネンの製造は、オレンジオイルからリモネンを抽出する方法で得られている。しかし、ブラジルにおけるオレンジオイルの不作や天候などの影響を受けるため安定供給が困難な市場であり、日本は原料を輸入に頼らざるを得ない現状であることから新たな原料確保にむけた研究が行われている。

近年、廃棄バイオマス資源の一つであるピネンからリモネンの合成が多く報告されているが、本プロセスは高濃度の有機溶媒や酸、塩基(または金属)触媒が用いられており、環境汚染の原因となる可能性やエネルギー消費が課題¹⁾になっている。そのため、安定した原料供給が可能で環境面や安全面を考慮し、持続可能な産業基盤の構築にむけて新たな有機合成プロセスが求められている。

そこで本研究室では、環境溶媒である水の特性に注目した。水の誘電率およびイオン積の温度圧力依存性を図1および2にそれぞれ示す。水の誘電率は、20℃で80を示すが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。一方、イオン積は250℃付近で常温常圧時から1000倍ほど大きい極大となるため酸・塩基添加無しで H_3O^+ 及び OH^- が触媒となる反応が促進されることが期待できる。既に先行研究の結果より、水を

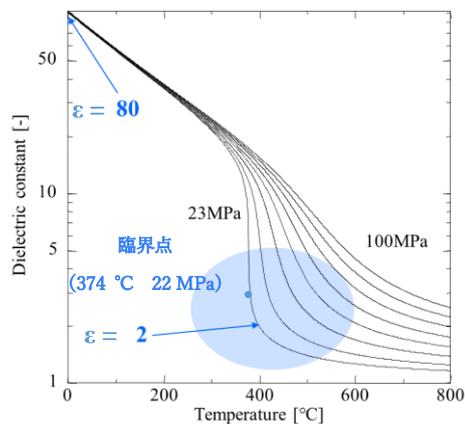


図1 誘電率の温度圧力依存性

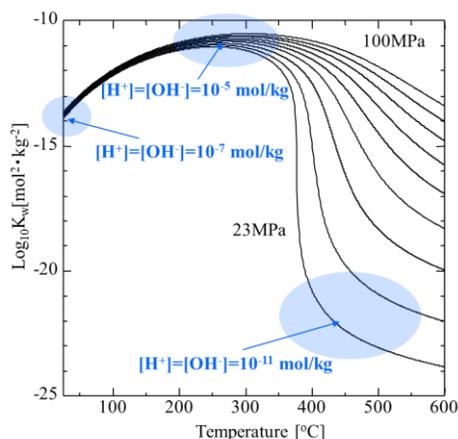


図2 イオン積の温度圧力依存性

反応溶媒として用いることで α -および β -ピネンからリモネンの合成に高収率で成功^{2,3)}している。

本研究では、反応溶媒として高温高圧水を用いた流通法により、原料であるピネンと不純物の未利用混合溶液からリモネンの合成条件について検討し、リモネン収率に及ぼす温度および反応時間の影響について調査した。

Synthesizing Limonene from Unused Resource of Pinene
-Based on The Effects of Reaction Time-

Kosuke MAKABE, Toshiyuki SATO and Shigeki FURUKAWA

2. 実験

本研究で使用した流通式装置の概略図を図3に示す。本装置は、原料導入部、予熱部、反応部、冷却部および生成物回収部から構成される。まず、高圧ポンプを用いて原料および水を反応部に送液し、予熱部および反応部に設置したチューブヒータにより加熱した。所定の反応時間経過後、冷却器を通過させることで反応液を冷却し反応を停止させ、背圧弁を通して生成物を回収した。反応時間は、高圧ポンプの流量を変えることにより調整した。また、実験で用いた原料となる試薬は、共同研究を行っている企業から提供を受け、市場に存在するピネンと不純物の未利用混合溶液(α -ピネン 90%)を用いた。原料であるピネンは、粘性が高く高圧ポンプによる送液が困難であることから、水に難溶性で亜臨界領域における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た。

得られた生成物は、ジクロロメタンを用いて有機成分を抽出後無水硫酸マグネシウムを加え5分脱水した。回収した有機成分の定性定量分析は、GC-MS および GC-FID によりそれぞれ行った。分析では、内標準物質として1-ペンタノール約 0.05 mol を得られた生成物に加えて行った。原料溶液は、水：原料の物質質量比 1：100 で送液した。

3. 結果および考察

実験は、温度条件 300 および 350 °C、反応圧力 30 MPa とし、反応時間を 0.5 から 40 s で行った。結果を図4に示す。結果より、反応温度が高い条件においてリモネンの収率が高い傾向を示した。それぞれの温度条件における最高収率は、300 °C、0.7sの時、収率41%、350 °C、20 sの時、収率63%であった。

温度条件 300 および 350 °Cを抜粋した理由は、双方の温度においてリモネンの合成が確認できたためである。反応時間 20 s、反応圧力 30 MPa とし、反応温度を 200、250、300 および 350 °Cで実験を行った結果を図5に示す。

反応温度 350 °Cの条件では、反応時間の増加により収率が増加する傾向を示した。300 °Cにおいて反応時間 5~20 s では他の成分への反応促進、40 s では合成したリモネンがさらに反応し転化したと考えられ、反応の条件設定により反応場において多段階反応が進行していると考えている。

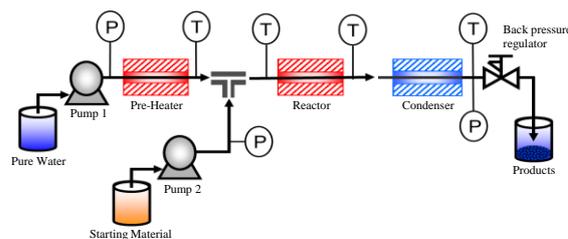


図3 流通式水熱合成装置の概略図

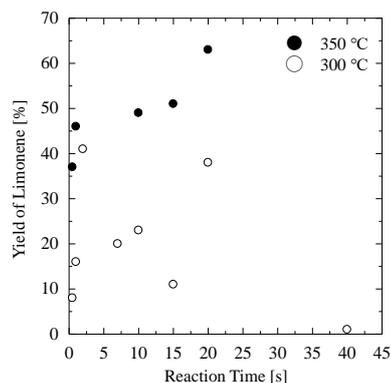


図4 各反応時間におけるリモネンの収率

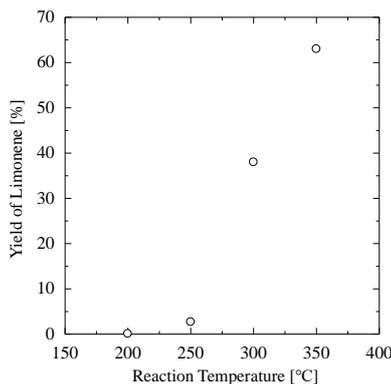


図5 各反応温度におけるリモネンの収率

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)の助成を受けて実施しました。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)