

天然由来化学資源の有用物質への化学変換に関する研究(3)

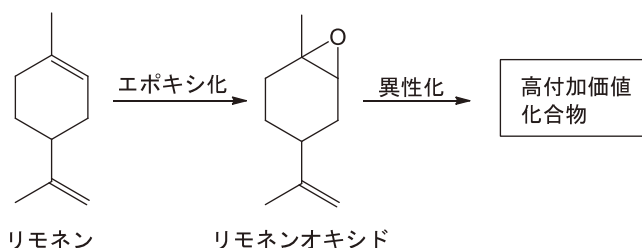
ものづくり基盤技術課 山崎茂一

1. 緒言

植物由来の化学物質は、石油や石炭などの化石資源に代わる、再生可能な有機資源として期待され、その有効利用を目指した研究が活発に進められている。リモネンは柑橘類の皮から大量に得られる化学物質であるが、現状、溶剤や接着剤原料などとして利用されるに止まり、有効利用されているとは言い難い。本研究では、リモネンを化学変換することにより高付加価値化することを検討した。

一昨年度の報告で、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボランが、 α -ピネンオキシドを速やかに異性化しカンフォレンアルデヒドへ変換する有効な触媒として働くことを見出し報告した。[1]

今回はこの触媒を用いて、リモネンをエポキシ化して得られるリモネンオキシドの異性化による高付加価値化(Scheme 1)について検討したので、その結果を報告する。



Scheme 1

2. 実験

cis 体と *trans* 体のリモネンオキシドを、市販の *cis/trans* 混合物から、文献記載の方法で得た。[2]

異性化反応は、リモネンオキシドを溶媒に溶かし、所定の温度で攪拌しているところに、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボランの溶液を滴下する方法で行った。反応率および生成物の収率はガスクロマトグラフ分析により求めた。

3. 結果と考察

トリス(ペンタフルオロフェニル)ボランは様々な反応を触媒することが知られているが、エポキシドのカルボニル化合物への転位反応を促進することが20年以上前に石原、山本らによって報告されている。[3] しかしながら、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボランのリモネンオキシドへの適用例はこれまで報告されていない。

まず、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボランをルイス酸触媒としてリモネンオキシドの *cis/trans* 混合物に 50°C で作用させたところ、数種類の化合物の混合物が得られた。反応の経時変化を調べたところ、*cis*-リモネンオキシドの異性化がスムーズに進行するのにに対し、*trans*-リモネンオキシドの反応は遅く、生成物も異なっていることがわかった。そこで、市販されているリモネンオキシドの *cis/trans* 混合物から、文献記載の速度論的光学分割法を用いて、*cis* 体および *trans* 体 (Figure 1) の高純度品を得、*cis* 体および *trans* 体のそれぞれの異性化反応について検討した。

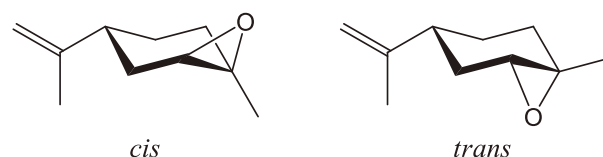
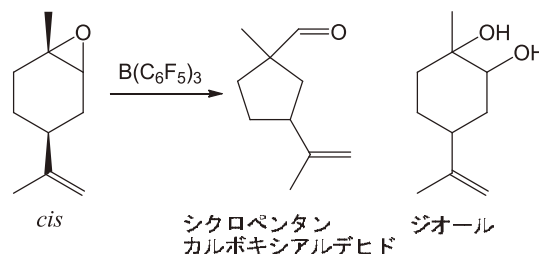


Figure 1 (R)-(+)-リモネンオキシド

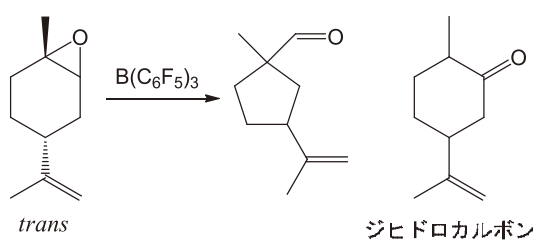
cis-リモネンオキシドに対し 0.2 mol% のトリス(ペンタフルオロフェニル)ボランを触媒とし、トルエン中 50°C で反応を行ったところ、30 分以内にリモネンオキシドは消失し、シクロペンタンカルボキシアルデヒドが 73% の収率で得られた。副生成物としてエポキシドが開環したジオールが確認できたが (Scheme 2)、その他にガスクロマトグラム上に同定に至らなかったピークがいくつか存在した。溶媒としてジクロロメタンを用いた場合には、反応は室温で進行するものの、シクロペンタンカルボキシアルデヒドの収率は 38% に低下した。



Scheme 2 *cis*-リモネンオキシドの異性化

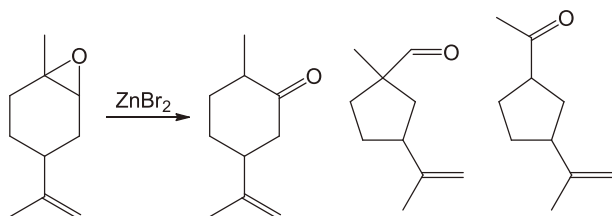
つぎに、*trans*-リモネンオキシドの異性化反応について検討した。*trans*-リモネンオキシドに対し 1 mol% と *cis* 体の場合の 5 倍量のトリス(ペンタフルオロフェニル)ボランを触媒として用い、トルエン中 50°C で反応を行ったと

ころ、2時間の反応で90%の *trans*-リモネンオキシドが反応し、シクロペンタンカルボキシアルデヒドが12%の収率で得られた。また、ガスクロマトグラム上、シクロペンタンカルボキシアルデヒドに近接した位置に最大ピークが存在するが、このピークの分子量はガスクロマトグラフ質量分析により152で、シクロペンタンカルボキシアルデヒドのマスマスペクトルと類似したマスマスペクトルを示すことから、シクロペンタンカルボキシアルデヒドの立体異性体ではないかと推定しているが、確認はできていない。そのほかにも、少量のジヒドロカルボンの生成が確認できた (Scheme 3)。



Scheme 3 *trans*-リモネンオキシドの異性化

均一系のルイス酸触媒によるリモネンオキシドの異性化反応としては、臭化亜鉛 ($ZnBr_2$) を用いた反応が報告されているが、[4] その生成物はジヒドロカルボンが59%と最も多く、次いでシクロペンタンカルボキシアルデヒドが30%、5員環ケトンが10%であり、本報告とはかなり異なっている (Scheme 4)。



Scheme 4 $ZnBr_2$ によるリモネンオキシドの異性化

キーワード：再生可能有機資源、リモネンオキシド、異性化、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン

Tris(pentafluorophenyl)boran-Promoted Isomerization of Limonene Oxide

Shigekazu YAMAZAKI

Lewis acid-catalyzed isomerization of limonene oxide has been investigated. Tris(pentafluorophenyl)boran is known as an efficient Lewis-acid catalyst for the rearrangement of epoxides. We present here tris(pentafluorophenyl)boran as an efficient Lewis acid catalyst for the isomerization of *cis*-limonene oxide to give cyclopentanecarboxaldehyde in high selectivity. The catalytic activity is high, and with 0.2 mol% catalyst *cis*-limonene oxide could be converted to the aldehyde in 73% selectivity at 50°C within 30min. On the other hand, the isomerization of *trans*-limonene oxide is slow and the products are not same with those of *cis*-limonene oxide isomerization.

リモネンオキシドの *cis* 体と *trans* 体で反応性に違いがあり、生成物も異なることが、固体触媒 ($SiO_2-Al_2O_3$) を用いた反応で報告されている。[5] この触媒を用いた場合、*cis* 体の反応は速く、主生成物としてシクロペンタンカルボキシアルデヒドを70%以上の収率で与え、一方 *trans* 体の反応は遅く、ジヒドロカルボンが主生成物として70%の収率で得られている。トリス(ペンタフルオロフェニル)ボランを触媒とした本報告の反応と比較すると、*cis* 体の反応が速くシクロペンタンカルボキシアルデヒドが主生成物となる点と *trans* 体の反応が遅い点は一致しているが、*trans* 体の生成物には違いが見られる。

4. まとめ

トリス(ペンタフルオロフェニル)ボランが、リモネンオキシドの異性化反応を触媒し、シクロペンタンカルボキシアルデヒドを主生成物として与えることを見出した。リモネンオキシドの *cis* 体と *trans* 体で反応性に大きな差が見られ、生成物も大きく異なっていることがわかった。

「参考文献」

- [1] 山崎, 富山県工業技術センター研究報告, **2017**, 31, 46.
- [2] B. Singaram et al. *Tetrahedron: Asymmetry*, **2002**, 13, 2359.
- [3] K. Ishihara, N. Hanaki, H. Yamamoto, *Synlett*, **1995**, 721.
- [4] R.L. Settine et al. *J. Org. Chem.* **1964**, 29, 616.
- [5] N. Ravasio et al. *Top. Catal.* **2004**, 27, 157.