

神奈川工科大学

新物性化合物合成研究所

研究報告

第 3 号

2025 年度

研究推進機構

目次

- ・ バイオマス由来化合物と二酸化炭素との付加反応で得られる分子合成

森川浩

- ・ モデル燃料からの吸着脱硫の検討

村山美乃

- ・ ヒダントインの新しい誘導化法の開発

山口淳一

バイオマス由来化合物と二酸化炭素との付加反応で得られる分子合成

研究者名：新物性化合物合成研究所 森川浩

1. 研究の目的

化学製品の原料として広く用いられる石油は、長い年数をかけて作られる資源である。そのため、石油を使用しない持続的に得られる原料を使用した化学物質やエネルギーの研究が行われている。その一つとして、バイオマスや廃資源を有効活用した新反応開発や材料開発が求められている。

2. 研究の必要性及び従来の研究

ここでは、植物に広く含まれるテルペン系化合物に着目した。テルペン類は様々な構造を有しており、また化学修飾容易な官能基を有しており、反応系及び材料開発にとって都合がよい。豊富な炭素源としての二酸化炭素、テルペン類のシトロネロールを原料として、反応性の五員環カーボナート（以下 5CC）を有するポリメタクリレート合成を目指した。これまでに、リモネンを基本骨格として 5CC を合成してきており、その知見を他のテルペン類に発展させることを意図した（図 1、参考文献 1, 2）。

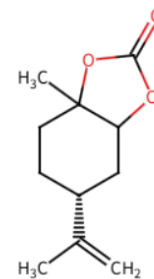


図 1. リモネン 5CC

3. 期待される効果

様々なテルペン類を二酸化炭素と反応できうる系を開発すること、それによって多機能な材料系を開発できることに通じる。

4. 研究の経過及び結果・評価

神奈川工科大学 E4 棟 101 室に設置してあるフーリエ変換核磁気共鳴装置（NMR, 機種 JEOL JNM-ECA 400 spectrometer）による NMR 測定によって、目的化合物の同定を行い、さらに純度や混合物も評価した。

・エポキシ化

市販品シトロネロールを使用してエポキシ化シトロネロール CNO の合成を試みた（図 2）。

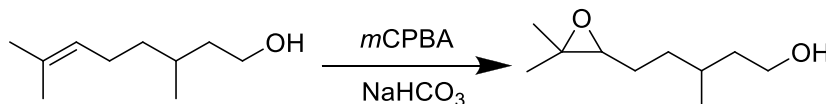


図 2. エポキシ化シトロネロールの合成

まず、1 L ナスフラスコにシトロネロール 20.0019 g (127.996 mmol) とジクロロメ

タン約 200 mL、炭酸水素ナトリウム 40.1589 g (478.082 mmol) を加え、氷浴で冷やしながら攪拌した。これに *m*CPBA 31.6112 g (77%含有分、141.048 mmol) をジクロロメタン約 200 mL で溶かした溶液を約 1 時間かけて加え、氷浴から外してさらに約 1 時間、室温で攪拌した。

TLC 上で原料の消失を確認した後、反応液に飽和亜硫酸ナトリウム水溶液約 50 mL と飽和炭酸水素ナトリウム水溶液約 400 mL を同時に加え分液し、有機層を分取した。その後、水層をジクロロメタン約 200 mL で再度抽出した。2 回の分液で得た有機層を合わせ、飽和食塩水約 300 mL を加え分液し、得た有機層を再度水約 300 mL を加え分液した。得られた有機層に無水硫酸マグネシウムを加え乾燥し、ひだ折ろ過をした後、ろ液を濃縮し、ポンプ乾燥をすることで無色透明な液体として 21.224 g (123.21 mmol、収率 96 mol%) のエポキシ化シトロネロール CNO が得られた。

得られたエポキシ化シトロネロールの ^1H NMR を以下図 3 に記載した。

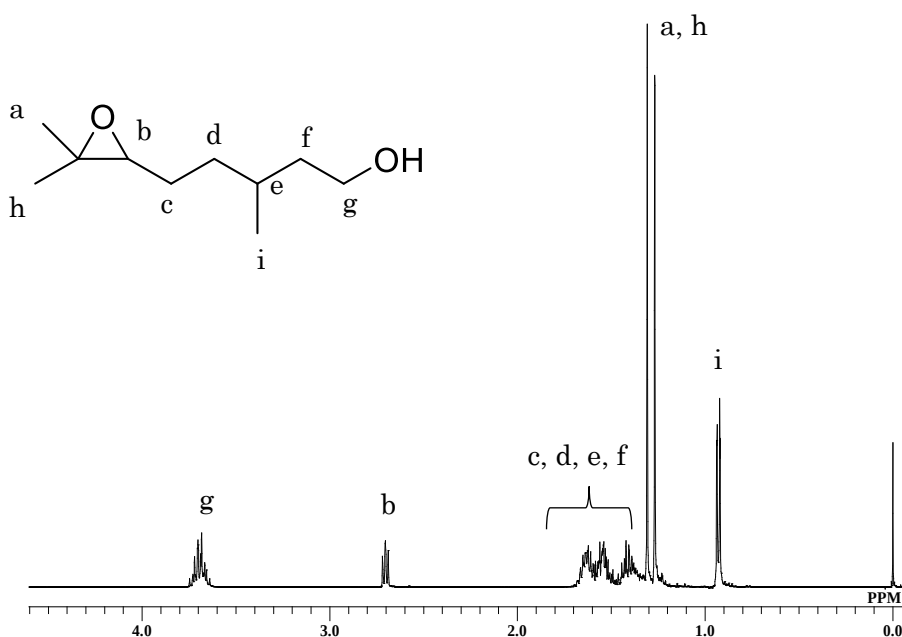


図 3. エポキシ化シトロネロール CNO の ^1H NMR スペクトル (in CDCl_3)

得られた CNO には、TLC 上、不純物のスポットがわずかに見られたが目的物のスポットが非常に濃く見られ、図 3 の結果で不純物を示すピークが見られなかったことから、十分に純度が高かった。

何度か合成した中でシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製を行い目的物 CNO のスポットだけを収集したこともあるが、NMR 測定で違いがなかったため、それ以降は精製操作を行わないで次の合成に使用した。

・二酸化炭素との反応（5CC 化）

前項エポキシ化シトロネロール CNO を二酸化炭素と反応させて、シトロネロール 5CC の合成を試みた（図 4）

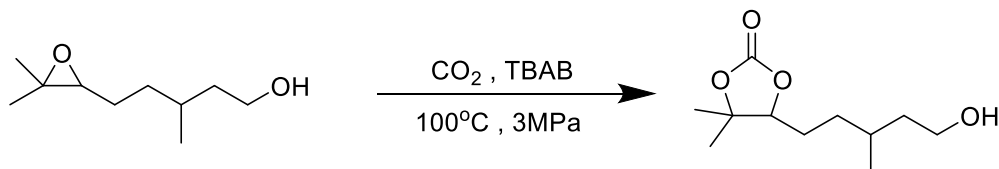


図 4. エポキシ化シトロネロール CNO と二酸化炭素の反応

200 mL オートクレーブに CNO 27.0039 g (156.762 mmol) と触媒テトラブチルアンモニウムブロミド TBAB 10.0927 g (31.3078 mmol)、ドライアイス約 14 g を加え密封した後、 100°C のオイルバスに入れ、圧力が 3 MPa になるように適宜圧力を抜き調整し、5 日間加熱撹拌をした。空冷後、オートクレーブ外側を水、氷水の順につけて 30 分冷ましてから圧力を抜き、反応液の一部抜き取り、NMR を測定した。その結果を下図 5 のチャートに示す。

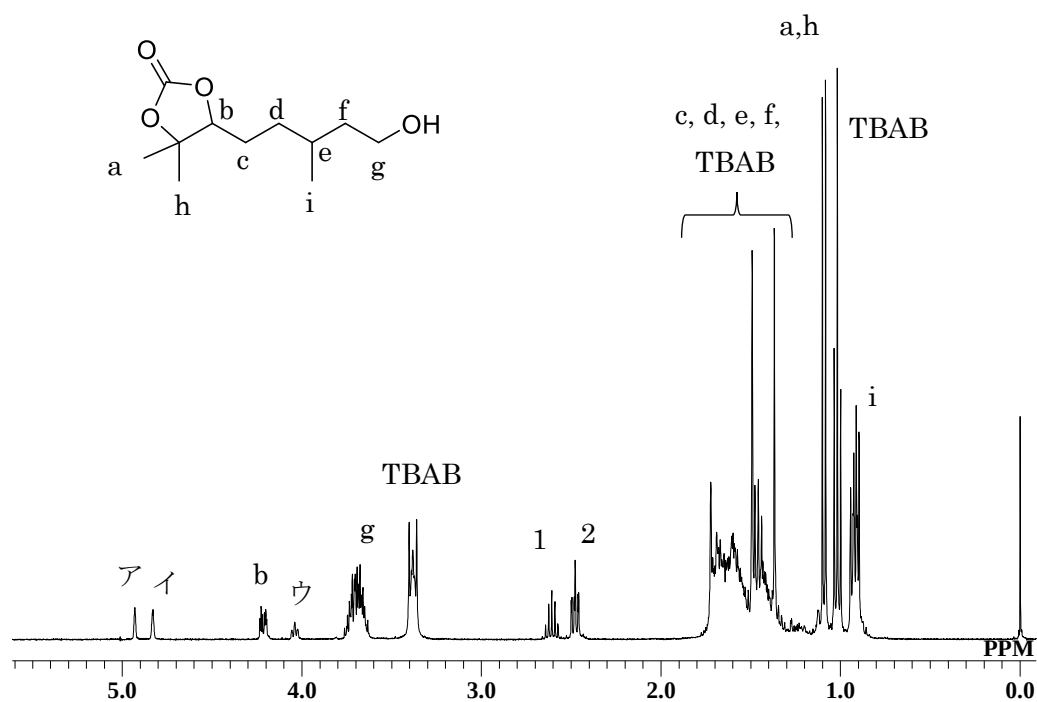
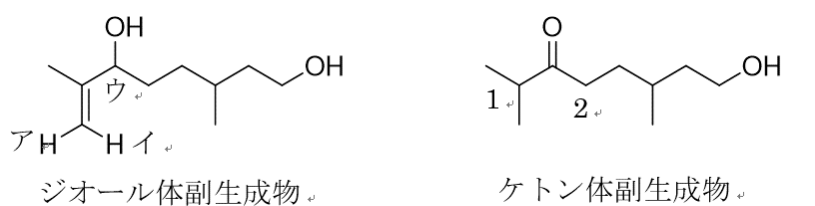


図 5. 反応液の ^1H NMR スペクトル (in CDCl_3)

エポキシド CNO の ^1H NMR スペクトルでは約 2.7 ppm に存在したピークが、上記スペクトルでは消失し、原料の消費率（反応率）がほぼ 100 %であることがわかる。

一方で 4.2 ppm に五員環カーボナートのピークが観測されたことからシトロネロール 5CC が生成していた。

他方、系中には、下記の構造（図 6）で示される副生成物も発生していた。詳細に NMR 解析を行い、各ピークの帰属と面積比から、反応液中での組成率（モル換算）としてシトロネロール 5CC 40%、ジオール体副生成物 21%、ケトン体副生成物 39 % を見積もった。この反応では、4 割程度 5CC が生成すること、他方、選択性が 4 割程度にとどまることが分かった。



この混合物をシリカゲルクロマトグラフィーで精製を行ったが、シトロネロール 5CC、ジオール体副生成物、ケトン体副生成物の組成は大きく変わらなかった。つまり、シトロネロール 5CC を単独で得ることはできなかった。

5. 今後の計画

上で得られたシトロネロール 5CC の混合物をそのままさらに反応させて別物質（シトロネロール 5CC のメタクリレートモノマー）とし、その段階で精製を試み、単離を試みていく。

6. 研究成果の発表

まとまった段階で発表予定。

参考文献

1. Systematic synthetic study of four diastereomerically distinct limonene-1,2-diols and their corresponding cyclic carbonates, H. Morikawa, J. Yamaguchi, S. Sugimura, M. Minamoto, Y. Gorou, H. Morinaga, S. Motokucho, *Beilstein J. Org. Chem.* **2019**, 15, 130–136.
2. Two Diastereomers of d-Limonene-Derived Cyclic Carbonates from d-Limonene Oxide and Carbon Dioxide with a Tetrabutylammonium Chloride Catalyst, H. Morikawa, M. Minamoto, Y. Gorou, J. Yamaguchi, H. Morinaga, S. Motokucho, *Bull. Chem. Soc. Jp*, **2018**, 91(1), 92–94.

モデル燃料からの吸着脱硫の検討

研究者名：村山 美乃

1. 研究の目的

化石燃料に数%程度含まれる硫黄化合物は、環境汚染、石油精製プロセスや燃料電池における触媒被毒の原因となるため、サルファーフリー燃料として供給することが望ましく、硫黄濃度を 10ppm 以下にまで低減する水素化脱硫法が用いられている。しかし、水素化脱硫法ではジベンゾチオフェン(DBT)などの難脱硫性芳香族硫黄化合物を除去するために、高温高压の反応条件と多量の水素消費をとらなう。そこで、本研究では大気圧、室温という温和な条件下で硫黄濃度を 10ppm 以下に低減する脱硫法の開発を目的として、金属ナノ粒子を担持したチタニア上への DBT などの難脱硫性芳香族硫黄化合物の吸着性能を評価した。

2. 研究の経過及び結果・評価

硝酸銀水溶液を種々のチタニアに担持量が 1 wt%となるように含浸したのち、空気下で乾燥 (70° C)、焼成 (300° C) し、チタニア担持銀ナノ粒子 (1 wt% Ag/TiO₂) を調製した。次に、5 vol% トルエン含有シクロヘキサンに DBT (分子量 184.3) を 100 mg/L となるように溶解し、モデル燃料とした。以上のようにして調製したモデル燃料 2.5 mL と 1 wt% Ag/TiO₂ を 71.7 mg をスクリュウキャップ付き試験管に入れて懸濁させ (Ag/S モル比=5)、暗所、室温下で 70 時間攪拌した。その後、遠心分離によって上澄み液を分離し、ガスクロマトグラフによって DBT 濃度変化を分析した。

モデル燃料中の DBT 濃度について、ガスクロマトグラムピーク面積を内部標準 (トリデカン) を用いて規格化し、1 wt% Ag/TiO₂ との接触前後で比較した。担体に使用したチタニアの結晶系、比表面積と DBT 減少率の相関をみると、比表面積がより大きいアナターゼ型のチタニアで DBT 減少率が高くなる傾向が見られた。

3. 今後の計画

今後は、担持された金属ナノ粒子の脱硫への効果を検討する。

ヒダントインの新しい誘導化法の開発

研究者名：新物性化合物合成研究所 山口淳一

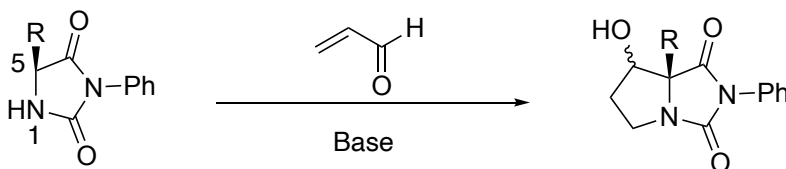
1. 研究の目的

ヒダントインは生物活性を示すものが多く、新しい構造の化合物が求められている。ヒダントイン誘導体合成による手法は多く知られている。一方、ヒダントイン環を誘導化する手法は余り知られていない。今回、温和な条件下でヒダントインを誘導化する手法を開発し、新しいヒダントイン誘導体を合成する目的で研究に着手した。

2. 研究の必要性及び従来の研究

これまでに、4-ニトロフェニルクロロギ酸を用いるヒダントイン誘導体の合成法を開発している。¹⁾ 今回、この手法で合成したヒダントイン誘導体群を誘導化しさらに新規化合物へと導く手法を開発した。

本実験では、塩基触媒条件下で α , β -不飽和アルデヒドを作用することにより、ヒダントインの1位が共役付加した後、カルボニル基がヒダントイン5位と反応することにより新たな2環性ヒダントインへの誘導化法を検討した(式1)。



式1. 反応のアウトライン

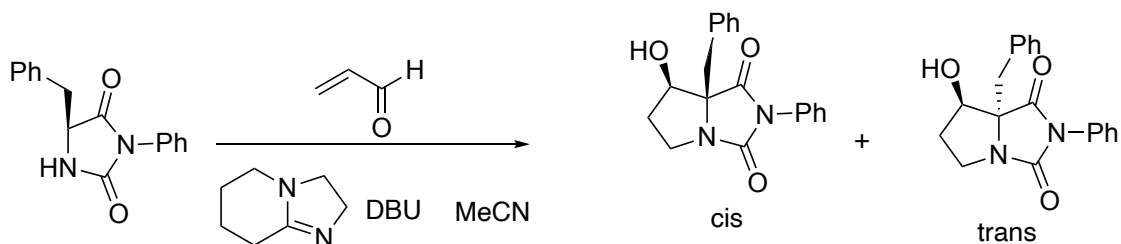
3. 期待される効果

新しい生物活性を見いだすためには新しい化合物が必要である。2環性ヒダントインの合成例は少なく、本手法は望み通りの化合物を合成するテンプレートとなる可能性がある。

4. 研究の経過及び結果・評価

・反応の条件検討

反応は、塩基触媒下フェニルアラニンから誘導されるヒダントインにアクロレインを作用した。その結果、室温にて反応は進行し2環性ヒダントイン誘導体を得た。塩基として炭酸カリウムなどの無機塩あるいはDBNなどの有機アミン塩基いずれも反応は進行することが分かった。その中で、DBNが収率よく進行し、取り扱いも簡便なことがわかった。溶媒についても、DMFやDMSOなどの溶媒を試したところ沸点が低く取り扱いが簡便なアセトニトリルが最もよいと判断し、今後の反応溶媒として用いることとした(式2)。



式 2. 反応のアウトライン

これらの化合物は新規化合物であり、本学設置の核磁気共鳴 (NMR) スペクトルと高分解能質量分析 (LC-HRMS) スペクトルを用いて構造を確認した。

・ 立体化学の決定

2 環性ヒダントインは *cis* 体と *trans* 体のジアステレオマーの存在が考えられ、実際 NMR により 2 つのジアステレオマーが混在することも分かった。分離・精製は PTLC を用いていたが、慎重に分離・精製条件を検討したところ、2 つのジアステレオマーの分離に成功した。それぞれの立体化学は NMR の核オーバーハウザー効果を利用した NOESY によって確定することができた。すなわち、ベンジル基のメチレンプロトンとヒドロキシ基の根本の炭素にある水素原子と NOE を観測できるものを *trans* 体、観測できないものを *cis* 体と決定した。

5. 今後の計画

合成した化合物の立体化学の決定と基質依存性の解明。

6. 研究成果の発表

日本薬学会年会にてポスター発表済み。進捗に応じてさらに発表予定。

参考文献

1. A Facile Method for Preparation of Optically Active Hydantoin, J. Yamaguchi, M. Harada, T. Kondo, T. Noda, and T. Suyama, *Chem. Lett.*, **32**, 372 (2003).