

# [研究ノート] リモネンジオールと炭酸ジメチルとの 反応挙動の評価

森川浩<sup>1</sup>・原澤慎樹<sup>1</sup>・藤村陽<sup>2</sup>・本九町卓<sup>3</sup>

1 工学部応用化学学科

2 基礎・教養教育センター

3 長崎大学大学院工学研究科

## Study on the reaction behavior of limonenediols and dimethyl carbonate

Hiroshi MORIKAWA<sup>1</sup>, Yoshiki HARASAWA<sup>1</sup>, Yo FUJIMURA<sup>2</sup>, Suguru MOTOKUCHO<sup>3</sup>

### Abstract

To develop biomass-derived chemicals, reaction behavior of dimethyl carbonate (DMC) with four types of limonene-1,2-diol (LMdiol) was studied in the presence of catalysts such as 4-dimethylaminopyridine. Each of the reaction was carried out without any addition of organic solvents at 90°C for 6-48 hours, in which the feed molar ratio of LMdiol : DMC : catalyst was fixed to 1.0 : 2.0 : 0.2. In all cases, the reactions produced no polymeric products, poly(limonene carbonate). The <sup>1</sup>H NMR spectroscopic analysis revealed that the reaction products were dependent on the stereochemical configuration at two hydroxy groups of starting LMdiols, resulting in formation of the corresponding fused five-membered cyclic carbonates, monoalcohol-monocarbonate, and *trans*-limonene oxide.

Keywords: Biomass, Limonene, Diol, Carbonate, Reaction behaviour

### 1. はじめに

循環型社会構築のため、未利用資源の活用・廃資源活用・炭素循環の点から、天然資源であるバイオマスを原料とした高分子の開発が強く求められている。バイオマスを原料とした高分子材料の多くは、縮合系高分子であることから分解性を有することが多く(その程度は化学構造に因って変化する)、海洋プラスチックごみの残存などの環境汚染を解決しうる可能性を秘めている。昨今では、株式会社カネカが上市した植物由来ポリエステルが海洋分解性を有することから、社会的に大きな注目を集めている<sup>1)</sup>。

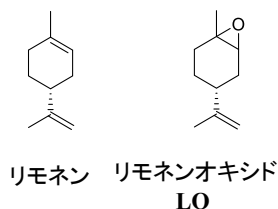


図 1. (R)-(+)-リモネンとリモネンオキシド LO

このような中、我々は、バイオマス由来高分子に展開できる天然資源として、(R)-(+)-リモネンやその誘導体(図 1)について研究を進めている。リモネンは可食原料でなく、柑橘類から大量にでる廃棄物のため、利用可能な天然資源として有望である<sup>2)</sup>。また、その誘導体は、生物活性であること、高分子の原料となりうることから、誘導化や化学

修飾は多くの科学者の興味を集めている。

これまでの報告例として、森長らはリモネンモノオキシド LO (図 1) を二量化させ、一分子内に 2 個のエポキシ部位を有する化合物などを合成している<sup>3)</sup>。これらエポキシ体をアミン類と反応(硬化)させると透明な樹脂が得られ、最大 14 MPa のせん断接着強度を有していたと報告している。また、Schimpf らは、リモネンのジオキシド体から五員環状カーボネート体(5CC 体, 図 2) を合成している<sup>4)</sup>。カーボネート類 5CC をアミンと反応させることで、イソシアネートを使わずにポリウレタンが合成可能であるため、5CC は工業的にも重要な鍵物質である。実際に、Schimpf らも、リモネンジカーボネートからのリモネン由来ポリウレタン(図 2) の合成を報告している。

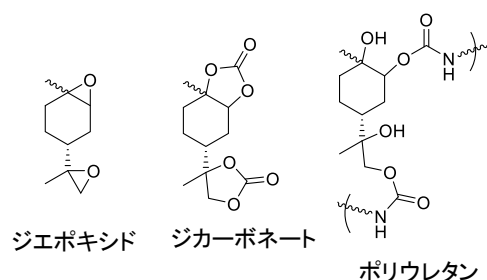


図 2. リモネン由来の各化合物

エポキシ化合物は、二酸化炭素 CO<sub>2</sub> とも特定条件下で反応する<sup>5),6)</sup>。主な生成物は共重合体のポリカーボネー

トか5CCであるが、どちらができるかは反応条件や触媒に大きく依存する。リモネンモノオキシド LO と CO<sub>2</sub> に対して、特殊な金属錯体を触媒として用いると、共重合体であるリモネン由来ポリカーボネート PLC が得られる<sup>7)</sup>。一方で、我々の研究結果より、汎用な第四級アンモニウム塩を高濃度で用いると、リモネン由来の5員環環状モノカーボネート LM5CC (図3) が得られる<sup>8)</sup>。

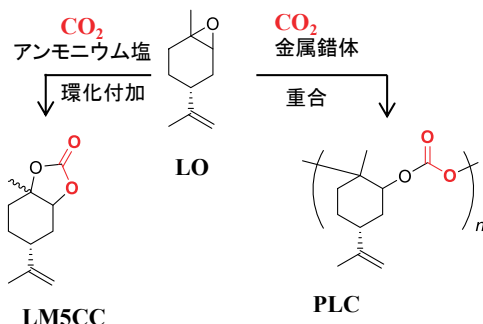


図3. リモネンオキシド LO と CO<sub>2</sub> との反応

一連の研究の中で、LM5CC の異性体 (図4) のうち、4 種を系統的に合成できることを近年報告した<sup>8),9)</sup>。具体的には、LO の *trans* 体からは LM5CC-1 のみが得られ、LO の *cis* 体からは LM5CC-4 のみが得られた。2 種のリモネン由来ジオール LMdiol とトリホスゲンを反応させると、LM5CC-1 及び-4 とは立体構造の異なる LM5CC-2 と LM5CC-3 を合成できた。これら化合物の作り分けは、リモネン誘導体の合成という点で意義のある結果であり、本報<sup>9)</sup>が初の報告となる。

以上のように、リモネン誘導体の応用には、種々の化合物を反応させ、その反応挙動を評価することが重要である。本論文では、立体構造の異なる 4 種の LMdiol を炭酸ジメチル DMC とそれぞれ反応させ、その反応挙動を評価した (図5)。主な生成物として、PLC や LM5CC などが予測され、4 種の LMdiol の立体構造に応じて生成物が異なるか否かに着目した。

## 2. 実験装置および測定方法

試薬：DMC (東京化成) は、市販品をそのまま用いた。4-dimethylaminopyridine (DMAP) などのその他の試薬も市販品をそのまま用いた。

機器：核磁気共鳴スペクトル (NMR) 測定では、JEOL JNM-ECA 400 NMR (<sup>1</sup>H: 400 MHz) を用いた。テトラメチルシランを含む CDCl<sub>3</sub> を溶媒として、室温 (約 23°C) で測定した。

誘導体の合成：既報<sup>9)</sup>に従い、4 種の LMdiol (図5) を合成した。

DMC との反応の評価 (典型例)：LMdiol-2 425 mg (2.50 mmol) と DMC 449 mg (4.99 mmol) の入った試験管に、0.50 mmol の触媒 (Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Ti(OPr)<sub>4</sub>, DMAP のいずれか) を加えた。フタをして、攪拌しながら 90°C で 24 時間反応させた。空冷後、反応液を一部採取し、<sup>1</sup>H NMR 測定を行った。NMR スペクトル内の特徴的なピークの面積比から、生成率を見積もった。

## 3. 実験結果と考察

### 3.1. LMdiol-2 (代表例) と DMC の反応

ジオールとして、まず LMdiol-2 を選択した。ジオール: DMC: Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (触媒) = 1.0:2.0:0.2 のモル比で反応させ

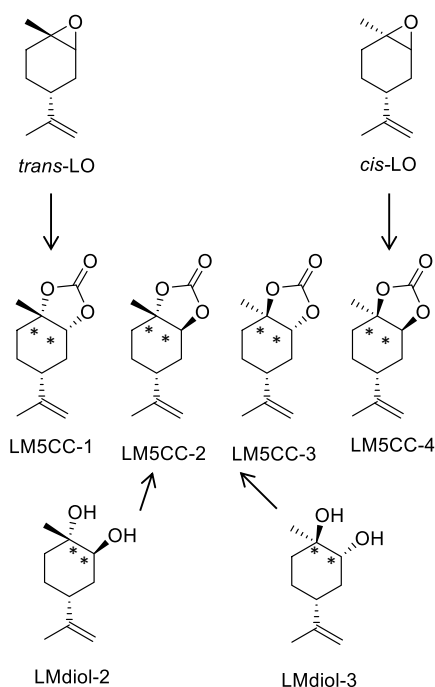


図4. 4 種の LM5CC の合成

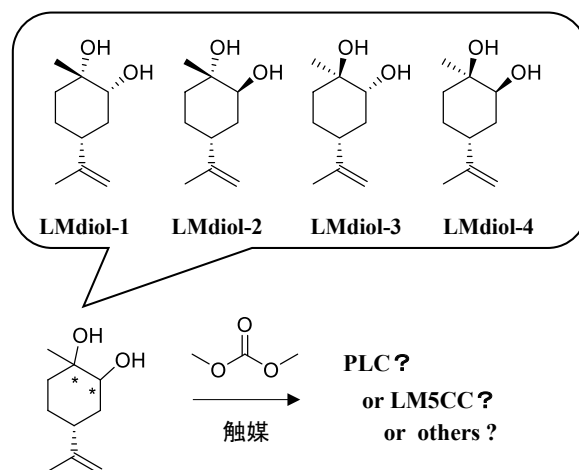
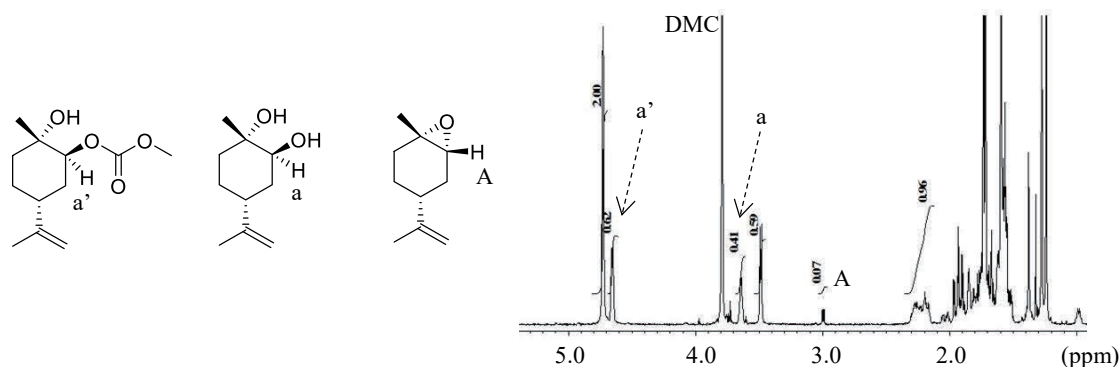


図5. 4 種の LMdiol と DMC との反応

た。室温では反応しなかったもので、90°C で 24 時間反応させた。反応後の試料について、代表的な <sup>1</sup>H NMR スペクトルを図6に示す。図6から、下記の4つのことが分かった。

- (i) 3.65 ppm 付近にピーク a が観測されることから、未反応の原料 LMdiol-2 がある。
- (ii) 既報<sup>7)</sup>に従うと、5.1 ppm 付近にピークが見られないことから、高分子 PLC は全く生成していない。
- (iii) 既報<sup>9)</sup>に従うと、4.2 ppm 付近にピークがないことから、LM5CC-2 は生成していない。
- (iv) 原料に加え、二つの特徴的なピーク (a' と A) が、4.65 ppm と 3.0 ppm 付近に新たに観測された。

既知化合物と TLC を重ねうちすること、さらに既報<sup>7),9)</sup>とケミカルシフトを比較することにより、4.65 ppm にピーク a' を示す物質は、1 つのヒドロキシ基が炭酸エステル化した化合物 LMOH-CC (図7) であることが、3.0 ppm に

図 6. 反応液の  $^1\text{H}$  NMR スペクトルと化合物との対応

ピーク A を示す物質は、*trans*-LO (図 7) だと分かった。

図 6 の詳細な解析の結果、モル比 LMdiol-2 : LMOH-CC : *trans*-LO = 43 : 50 : 7 と見積もった。つまり、原料は半分以上反応するが、一部 LO になることが分かった。

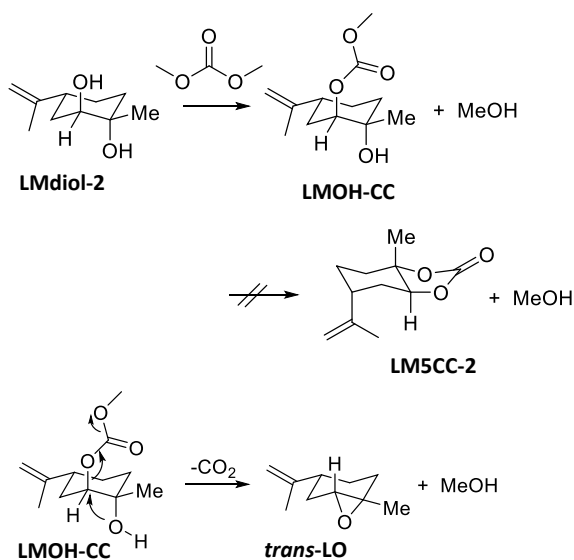


図 7. LMdiol-2 からの反応経路

まず、LMdiol-2 が DMC と反応して LMOH-CC が生成し、その後、分子内反応によって *trans*-LO が生成したと考えられる (図 7)。LMdiol-2 の二つのヒドロキシ基の特徴的な立体配置 (diaxial configuration) を反映して、LMOH-CC から LM5CC-2 は生成が困難であること、かつ *trans*-LO が生成しやすいことが分かる。実際に、反応温度を  $150^\circ\text{C}$  にあげて同じ反応を行うと、*trans*-LO の割合は、約 47% に顕著に増加した。

触媒を  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Ti}(\text{OPr})_4$ , DMAP に変えて反応させたとき

表 1. 種々の触媒を用いたときの LMdiol-2 と DMC の反応 <sup>a</sup> の結果

触媒	存在モル比 <sup>b</sup> (原料 LMdiol-2 : LMOH-CC : <i>trans</i> -LO)
DMAP	57 : 30 : 13
$\text{Ti}(\text{OPr})_4$	95 : 5 : 0
$\text{K}_2\text{CO}_3$	96 : 4 : 0
$\text{Cs}_2\text{CO}_3$	43 : 50 : 7

<sup>a</sup> at  $90^\circ\text{C}$  for 24 h, and feed molar ratio of LMdiol-2 : DMC : catalyst = 1.0 : 2.0 : 0.2. <sup>b</sup> determined by  $^1\text{H}$  NMR analysis.

の結果を、 $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  を用いたときの結果と合わせて表 1 に示す。 $\text{K}_2\text{CO}_3$  と  $\text{Ti}(\text{OPr})_4$  ではほとんど反応が進行しないこと、DMAP と  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  では半分程度反応が進行し、1 割前後の *trans*-LO が生成することが分かった。いずれの場合も高分子 PLC や LM5CC-2 は生成しなかった。

### 3. 2. 他の LMdiol と DMC の反応

DMAP を触媒として、LMdiol-2 以外のジオール 3 種 LMdiol-1, -3, -4 と DMC も、それぞれ反応させた (図 5)。

表 2. 4 種の LMdiol と DMC の反応 <sup>a</sup> の結果

原料 diol	Reaction time (h)	存在モル比 <sup>b</sup> (LMdiol : LMOH-CC : <i>trans</i> -LO : LM5CC)
LMdiol-1	24	0 : 0 : 0 : 100 <sup>c</sup>
LMdiol-2	24	57 <sup>c</sup> : 30 <sup>f</sup> : 13 : 0
LMdiol-3	48	40 <sup>e</sup> : 60 <sup>f</sup> : 0 : 0
LMdiol-4	6	0 : 0 : 0 : 100 <sup>d</sup>

<sup>a</sup> at  $90^\circ\text{C}$ , and feed molar ratio of LMdiol : DMC : DMAP = 1.0 : 2.0 : 0.2. <sup>b</sup> determined by  $^1\text{H}$  NMR analysis. <sup>c</sup> LM5CC-1. <sup>d</sup> LM5CC-4. <sup>e</sup> remaining starting diol. <sup>f</sup> the corresponding methylcarbonate with same configuration as the starting diol

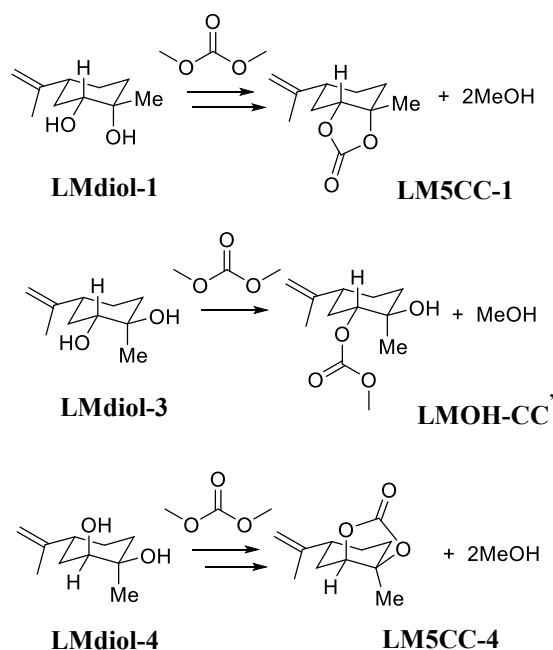


図 8. LMdiol-1, -3, -4 の各反応と主生成物

前述の 3.1 項同様に、反応条件としてジオール: DMC: DMAP = 1.0 : 2.0 : 0.2 のモル比で、反応温度を 90°C とした。その結果を表 2 に示す。

表 2 より、高分子 PLC はいずれの場合も生成せず、LMdiol-1 と -4 では、対応する 5CC が定量的に生成することが分かった(図 8)。生成物の 5CC 体が安定であるため、5CC からの逆反応は起こらず、原料のジオールもモノアルコール体もすべて消費されたと考えられる。一方で、LMdiol-2 と -3 を比較すると、いずれも 5CC 体は全く生成しなかった。両者とも、原料ジオールの半分程度は消費された。LMdiol-2 の方ではヒドロキシ基が *diaxial* の位置に配置する(図 7) ため、*trans*-LO を生成しやすいと考えられる。反応式左辺の原料ジオールと、右辺のモノアルコール体(LMOH-CC, LMOH-CC') とメタノールの混合物の平衡反応のため、原料が半分程度残存していると思われる。ただし、二つのヒドロキシ基の立体配置を考慮すると、LMdiol-3 では 5CC 体を生成可能な立体配置だが、実際には全く生成しなかった。この点を今後明らかにしていく必要がある。

#### 4. まとめ

リモネン誘導体の反応性を評価するため、4 種のリモネン由来ジオール LMdiol と炭酸ジメチルを反応させた。DMAP などの触媒存在下、室温では反応せず、90°C では反応が進んだ。いずれのジオールの場合も、生成物としてリモネン由来の高分子(ポリカーボネート)は全く生成しなかった。また、二つのヒドロキシ基の立体的な配置を反映して、5 員環環状カーボネートやモノカーボネートモノオール、リモネンオキシドを与えた。

以上の結果から、バイオマスに由来する機能性物質創製に向けて、リモネン誘導体の基礎的な知見が得られた。

#### 参考文献

- [1] 佐藤俊輔、有川尚志、小林新吾、藤木哲也、松本圭司：微生物による生分解性ポリマーPHBH製造法の開発、*生化学工学会誌*, **97**(2), 66, (2019).
- [2] Rosaria Ciriminna, Monica Lomeli-Rodriguez, Piera Demma Carà, Jose A. Lopez-Sanchez, Mario Pagliaro: Limonene: a versatile chemical of the bioeconomy, *Chem. Commun.*, **50**, 15288, (2014).
- [3] Hisatoyo Morinaga, Natsumi Ogawa, Mayu Sakamoto, Hiroshi Morikawa: Crosslinking network of bio-based bis-functional epoxides derived from *trans*-limonene oxide, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **57**(24), 2466, (2019).
- [4] Vitalij Schimpf, Benjamin S. Ritter, Philippe Weis, Karsten Parison, Rolf Mülhaupt: High Purity Limonene Dicarboxylate as Versatile Building Block for Sustainable Non-Isocyanate Polyhydroxyurethane Thermosets and Thermoplastics, *Macromolecules*, **50**(3), 944, (2017).
- [5] Suguru Motokucho, Yuya Takenouchi, Rumi Satoh, Hiroshi Morikawa, Hisayuki Nakatani: Novel Polyurethane-Catalyzed Cyclic Carbonate Synthesis Using CO<sub>2</sub> and Epoxide, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **8**(11), 4337, (2020).
- [6] Suguru Motokucho, Hiroshi Morikawa: Poly(hydroxyl-urethane): catalytic applicability for the cyclic carbonate synthesis from epoxides and CO<sub>2</sub>, *Chem. Commun.*, in press, (2020).
- [7] Leticia Peña Carrodegua, Joan González-Fabra, Fernando Castro-Gómez, Carles Bo, Arjan W. Kleij: Al<sup>III</sup>-Catalysed Formation of Poly(limonene)carbonate: DFT Analysis of the Origin of Stereoregularity, *Chem. Eur. J.*, **21**(16), 6115, (2015).
- [8] Hiroshi Morikawa, Jun-ichi Yamaguchi, Shun-ichi Sugimura, Masato Minamoto, Yuuta Gorou, Hisatoyo Morinaga, Suguru Motokucho: Systematic synthetic study of four diastereomerically distinct limonene-1,2-diols and their corresponding cyclic carbonates, *Beilstein J. Org. Chem.*, **15**, 130, (2019).
- [9] Hiroshi Morikawa, Masato Minamoto, Yuuta Gorou, Jun-ichi Yamaguchi, Hisatoyo Morinaga, Suguru Motokucho: Two Diastereomers of *d*-Limonene-Derived Cyclic Carbonates from *d*-Limonene Oxide and Carbon Dioxide with a Tetrabutylammonium Chloride Catalyst, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **91**(1), 92, (2018).