

氏 名	なが い やす はる 永 井 康 晴
学位(専攻分野)	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	理 博 第 2939 号
学位授与の日付	平 成 17 年 5 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研 究 科 ・ 専 攻	理 学 研 究 科 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	超臨界水中におけるエーテルの無触媒反応の機構と速度論研究

論文調査委員 (主 査)
教 授 中 原 勝 教 授 宗 林 由 樹 教 授 島 川 祐 一

論 文 内 容 の 要 旨

本論文では、有機分子の官能基として重要なエーテル結合が超臨界水中においてどのような反応を示すかを、温度、濃度、超臨界水密度、時間を変数として、NMR 測定により解明した。鎖状分子のエーテル結合は、アルデヒドとアルカンを生成する proton-transferred fragmentation 反応を無触媒で引き起こすことを新たに見出した。反応メカニズムの特徴は、ラジカルではなく、一方の炭素鎖の酸素に結合するメチレンプロトンが他方の炭素鎖のメチレン炭素に移動して炭素-酸素結合を開裂させることにある。本研究は、これまで広く受け入れられてきた、エーテルの超臨界水反応は加水分解のみによるという定説を覆した。加水分解反応も競争的關係にあるが、新規の proton-transferred fragmentation が主反応であり、生成したアルデヒドが二種類の無触媒不均化反応によりアルコールを生成する。生成物の点では加水分解反応と共通点を有するが、反応メカニズムは本質的に異なることを明らかにした。全反応経路を広い超臨界水密度範囲で速度論的に解明し、反応経路・生成物の制御を可能にした。

エーテルの超臨界反応制御の鍵は proton-transferred fragmentation にある。エーテル結合の開裂反応によって生成したアルデヒドは、炭素数が一つ少ないアルカンと一酸化炭素を発生する proton-transferred decarbonylation を起こすと同時に二種類の無触媒不均化反応を引き起こす。それらは、同じアルデヒド同士の自己不均化反応及びアルデヒドと一酸化炭素と水から生成するギ酸との交差型不均化反応であり、アルコールと酸を生成する。生成するアルコールは、ジメチルエーテルの場合メタノールで、ジエチルエーテルの場合エタノールである。このように、エーテルの超臨界水反応におけるアルコール生成は、加水分解に加えてアルデヒド中間体を經由した複数の反応経路によることを明らかにした。また、生成したカルボン酸は、超臨界水中において安定に存在し、加水分解反応に対して自己触媒作用を及ぼすことを示した。ジメチルエーテルは、例外的にこの自己触媒作用を持たない。この場合、自己不均化反応によって生成するカルボン酸がアルデヒド構造を持つギ酸であり、アルデヒドでもあるギ酸が交差不均化反応、脱カルボニル化反応によって瞬時に消費されるためである。

超臨界水は、エーテルの反応に対して溶媒としてだけでなく、反応物としても寄与する。溶媒としての超臨界水は、競争的に進行する反応の経路選択の制御に有効であることを示した。超臨界水の密度を上昇させることによって、proton-transferred fragmentation は減速し、反対に加水分解は劇的に加速される。反応の減速は、プロトン移動を引き起こすための非調和的振動を水分子が阻害するためであり、反応の加速は、水和効果によってイオンの反応の遷移状態が安定化されるためであるとした。これまで、超臨界水による反応の加速効果は、水の自己解離によって生成した水素イオン、もしくは水酸化物イオンが触媒として働き、一般的な酸・塩基触媒と同じメカニズムが考えられてきた。本論文では、無触媒反応の速度定数に対する水素イオンの寄与を定量的に求め、超臨界水から超臨界水に至るまで寄与は小さいことを示し、中性の水分子そのものによる遷移状態への水和効果こそが反応の driving force であると結論した。

論文審査の結果の要旨

学位論文は、ジエチルエーテル、ジメチルエーテル、アセトアルデヒドおよびテトラヒドロフランに関する論文を基礎として構成されている。特に、鎖状エーテルおよび環状エーテルの超臨界水中での反応を、NMR の解析能力・特徴を最大限に発揮して、大きな研究成果を得ている。エーテルの超臨界水反応の経路、機構、速度に関する反応物理化学的研究が精密で、鋭角的に行われており、官能基別超臨界水反応研究の模範的な例として貴重である。反応基礎論の観点のみならず、グリーンケミストリー・技術への応用への発展可能性の点からも高い価値の内容が含まれていると判断した。申請論文では、「エーテルの超臨界水反応は加水分解による」との定説を覆す新反応機構が発見されており、超臨界水有機反応に関する独創的な研究内容である。

申請者の反応解析は、分子の構造解析と定量分析を同時に可能にする NMR 法によっており、生成物が液相のみならず気相に分布することによる反応過程の完全解析の困難を見事に克服している。反応に含まれるすべての化学種を同定・定量し、水素と炭素の NMR による元素分析を実現し、時々刻々質量保存則を検証した速度論的解析方法を成功させている。この定量的新手法によって、加水分解によるものとされてきたエーテルの超臨界水反応の機構に関する定説を覆し、プロトン移動を伴ったエーテル結合開裂反応 (proton-transferred fragmentation) が主反応経路であることを発見している。従来説では加水分解だけによりアルコールが生成するとの単純な反応経路が信じられていたが、発見された proton-transferred fragmentation 機構により、エーテルはまず炭化水素とアルデヒドに分解することが証明された。生成したアルデヒドは、proton-transferred decarbonylation と平行して、二種類の不均化反応を無触媒で起こし、不均化によってアルコールが大量に生成することを新たに見出している。

本論文は、エーテルの超臨界水反応機構の一般性を確かめており、炭素鎖の長さや構造の違いによる反応経路の相違点も明確にしている。何故超臨界水において新反応が誘起されるか、という一般的問題についても解答を示している。中性の超臨界水分子による強い電気的雙極子場が常温常圧水のような高いスクリーニング効果によって打ち消されることなく、反応分子の極性遷移状態に対する水和を促進する効果があることを実験的に明らかにしている。加水分解仮説を否定しただけでなく、多くの高温反応に対するラジカル反応機構説への反例を明確に示している。生成物分布の広がりをもたらさない非ラジカル機構は、新しい超臨界水反応研究の流れを作る可能性を有すると認められる。

以上の審査結果から、本論文は博士（理学）の学位論文として価値あるものと認める。また、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。