

氏 名	諸 岡 紗 以 子
学位(専攻分野)	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	理 博 第 3289 号
学位授与の日付	平 成 20 年 3 月 24 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・亜臨界水中におけるアルデヒドの不均化および炭素－炭素結合生成 反応の速度論と経路選択の研究

論文調査委員	(主 査) 教 授 中 原 勝 教 授 宗 林 由 樹 准教授 松 林 伸 幸
--------	--

論 文 内 容 の 要 旨

本論文では、糖・セルロースの重要な構成要素であるアルデヒドが超・亜臨界水中でどのような反応を示すかを、温度・濃度・(水)密度・反応時間を変数とするNMR測定によって解明した。新規に見出した反応は、無触媒で同種のアルデヒドの酸化還元によりアルコールとカルボン酸を生じる自己不均化、ギ酸がアルデヒドをアルコールへと還元する交差不均化、酸触媒のみでアルデヒドとギ酸からヒドロキシカルボン酸を生じる炭素－炭素結合生成反応である。これらの反応の速度論的解析を行い、反応機構を提示した。また、複数の反応経路が存在する水熱反応において、速度論と平衡論に基づく定量的な反応経路選択法を提示・実証した。

無触媒条件下でのアルデヒドの特徴的な水熱反応は、不均化である。カルボン酸であると同時にアルデヒドでもあるギ酸との交差不均化反応が、自己不均化より大きな反応速度定数を持つことを明らかにし、無触媒水熱反応によって、アルデヒドが還元され、アルコールが60%-80%の収率で得られることを示した。水熱不均化反応は、無触媒で進行する点で、強塩基触媒を必要とする常温常圧でのCannizzaro反応と対照的である。水密度を自由に換えられる超臨界水中において、自己・交差不均化の反応速度定数の密度依存性を決定し、水熱不均化がCannizzaro型の反応機構とは異なる機構で進行することを見出した。自己不均化ではジオール（アルデヒドの水和体）とアルデヒドが6員環を構成する反応機構を、交差不均化ではギ酸とアルデヒドが6員環を構成する反応機構を提案し、高精度量子化学計算と分子動力学シミュレーションによる自由エネルギー解析によって検討した。

酸性水熱条件下において新規に見出された反応は、アルデヒドとギ酸の間の炭素－炭素結合生成である。有機溶媒や金属触媒なしで、ヒドロキシカルボン酸が得られることを見出した。この反応により、ホルムアルデヒドとギ酸からグリコール酸が、アセトアルデヒドとギ酸から乳酸が得られる。クリーンな炭素－炭素結合生成法であり、ヒドロキシカルボン酸はアミノ化によるアミノ酸への変換の前駆体なので、化学進化の過程に対応するプロセスでもある。¹³C置換化合物を用いた実験から、生成物であるヒドロキシカルボン酸のカルボキシル基はギ酸のカルボキシル基に由来することを明らかにした。また、C1およびC2アルデヒドの炭素－炭素結合生成反応に共通して、酸濃度の反応次数が1次であることを示し、アルデヒドとギ酸の水熱炭素－炭素結合生成反応の機構として、アルデヒド、プロトン、ギ酸が6員環を構成するモデルを提案した。 α -水素を有するアルデヒドの場合、常温常圧では、アルドール縮合が酸性条件で進行する。炭素－炭素結合生成反応の速度定数が、アルドール縮合の速度定数より強く温度依存することを見出し、高温条件で炭素－炭素結合生成を主反応とすることが可能であることを示した。

水熱アルデヒド反応によるアルコール生成または炭素－炭素結合生成の制御の鍵は、反応経路選択法の確立にある。これらの反応とアルドール縮合やギ酸分解のような副反応について、速度定数の温度依存性を決定し、反応速度式に基づいて、経路選択のための反応物濃度・温度・サンプル充填率の条件設定を系統的に行った。アルコール生成およびヒドロキシカルボン酸生成を、それぞれ、主反応とする条件を見出し、60%-90%の高収率を達成した。

論文審査の結果の要旨

学位論文は、ホルムアルデヒド、ギ酸、アセトアルデヒドの超臨界・亜臨界水中の反応に関する論文を基礎として構成されている。NMRの解析能力を最大限に発揮することで、複数の新反応経路を明らかにし、反応経路選択法を確立したことは、大きな成果である。アルデヒドとギ酸の水熱反応の経路・機構・速度・平衡が精密に解析されており、模範的な反応物理化学的研究である。超臨界水反応の基礎論の観点のみならず、グリーンケミストリーへの展開可能性の点からも価値の高い内容であると認められる。反応速度式に立脚した系統的な経路選択法の確立は、多彩な反応を示す超臨界水の化学に新局面を拓く研究内容である。

申請者は、NMR法によって反応解析を行い、液相のみならず気相をも測定することで、反応に含まれる化学種の漏れない定量分析を成功させている。これによって、アルデヒドの新規水熱反応経路を明らかにしている。無触媒条件で見出された不均化反応は、超臨界・亜臨界水内での特徴的な反応である。触媒を必要としない点で、強塩基触媒を必要とする常温常圧でのCannizzaro反応と対照的である。超臨界・亜臨界水での新しい反応機構の存在を示すものであり、速度定数の温度・密度依存性の実験的決定・高精度量子化学計算・分子動力学シミュレーションを総合的に運用することで、6員環型の遷移状態を提示するに至っている。また、ギ酸との交差不均化の速度定数は、自己不均化の速度定数より2-3桁大きいことを見出し、ギ酸のもつ強力なアルデヒド還元能を証明している。これに基づいて、無触媒水熱条件下でアルコールを高収率で生成できることを実証している。

酸性条件で新たに見出された反応は、アルデヒドとギ酸からヒドロキシカルボン酸を生じる炭素-炭素結合生成反応である。有機溶媒や金属触媒を必要とせず、温和な高温酸性条件のみを必要とする点で画期的な発見である。クリーンな炭素-炭素結合生成法として重要なだけでなく、星間物質とアミノ酸を結ぶ化学進化に熱水の関与があったことを示唆する結果である。 α -水素を有するアルデヒドの場合、常温常圧では、アルドール縮合が酸性条件で進行することが知られてきた。綿密な温度依存性の解析によって、炭素-炭素結合生成反応の速度定数が、アルドール縮合の速度定数より強く温度依存することを明らかにし、高温条件で炭素-炭素結合生成が主反応となることを見出している。競争反応の重みが、温度上昇によってクロスオーバーすることを示すものであり、アルデヒド反応論の新地平を拓くに至っている。

本研究で見出したアルデヒド水熱反応は、現行のアルコール生成あるいはヒドロキシカルボン酸生成に代わる環境調和型の手法として期待される。見出した反応の速度論的解析を遂行し、これに基づいた反応物濃度・温度・サンプル充填率の制御によって、アルコール生成あるいはヒドロキシカルボン酸生成を高収率で選択することに成功している。試行錯誤によるのではなく、反応速度式の数学的解析から導出された経路選択法であり、多彩な反応が引き起こされる超臨界水反応の系統的制御にむけた一里塚と認められる。

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して認める。また、論文内容とそれに関した事項について試問を行った結果、合格と認めた。