

氏 名	重 政 好 弘 しげ まさ よし ひろ
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	論 工 博 第 1057 号
学位授与の日付	昭 和 53 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	New Aspects of the Formose Reaction (ホルモース反応に関する研究)

論文調査委員 (主査) 教 授 松 浦 輝 男 教 授 田 伏 岩 夫 教 授 庄 野 達 哉

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、ホルムアルデヒドの塩基触媒縮合によって糖類の混合物を与える反応いわゆるホルモース反応について研究した結果をまとめたもので、序章と本論8章からなる。

序章では、本研究の背景としてホルモース反応の従来の結果を概観し、本研究で得られた成果について総括している。

第1章では、水酸化カルシウムを用いる水溶液中のホルモース反応を系の酸化還元電位 (ORP) の変化を測定することにより追跡し、電位の最低点と最高点がそれぞれホルモース反応の誘導期と糖生成期の終末点において観測されることを見出している。この方法を利用して反応に対する基礎的な因子として攪拌および酸素の効果を調べ、これらの条件を変えることによって誘導期の長さや生成糖の収率に影響があることを観察している。

第2章では、上記 ORP による反応の詳細な解析を行ない、ホルモース反応に影響を与える種々の因子を評価している。即ち、誘導期と糖生成期の反応速度および糖収率が、ホルムアルデヒドの濃度、水酸化カルシウム触媒の使用量と粒径、および基質と触媒の比などの違いによって大きく影響をうけることを見出し、これらの結果に基づいてバッチ反応系において高い糖収率を得るために必要な条件を提示している。

第3章では、ギ酸カルシウム—水酸化カリウム系を触媒に用いることにより、従来水酸化カルシウムなどを用いた不均一系ホルモース反応が、均一系でも全く同様に進行することを見出している。この均一系ホルモース反応の pH 依存性および動力学的研究から、誘導期においては CaOH^+ が主たる触媒種であり、糖生成期においては CaOH^+ 以外に Ca(OH)_2 も触媒種として重要であることを示している。

第4章は選択的ホルモース反応に関する結果である。水酸化カルシウムを触媒とするホルモース反応の誘導期の終末点において、溶解カルシウムをシュウ酸塩やリン酸塩などの種々の難溶性塩として析出させるか、あるいは EDTA のようなキレート剤で不活性化したのちホルモース反応を続行すると、3

種の分岐糖アルコール、即ち2—ヒドロキシグリセロール、2,4—ビス（ヒドロキシメチル）—1,2,3,4,5—ペンタンペントール、および3—ヒドロキシメチル—1,2,3,4,5—ペンタンペントールのジアステレオマー混合物が選択的に生成する。この際マグネシウムや鉄の水酸化物を添加しても同じ生成物が選択的に生ずるが、 $\text{Pb}_2\text{O}(\text{OH})_2$ を加えると異なる選択的生成物が得られる。さらに、これらの反応でpHやカルシウム除去の時間などの因子が生成物の良好な選択性を与えることに重要であることを示している。

第5章では、炭酸ナトリウムのような塩基の存在下ホルムアルデヒド水溶液を紫外光照射したとき、比較的少量の糖類の混合物とともに主生成物としてペンタエリトリールと2—ヒドロキシメチルグリセロールが生成することを見出している。この光ホルモース反応についてさらに検討を加え、合理的な機構を提案している。

第6章と第7章では、従来研究の少ない有機溶媒中のホルモース反応を水溶液中の場合と比較検討している。まず、メタノール—水混合溶媒中酸化カルシウムを触媒とした場合、ホルムアルデヒドの消費速度がメタノール含量の増加とともに減少し、メタノール中では糖収率がホルムアルデヒド濃度の増加とともに高くなることを見出している。またメタノール溶媒中の糖生成分布は水溶液中のホルモース反応とかなり異なるが、本質的には非選択性であると述べている。

第7章では、種々の有機溶媒およびそれらと水との混合溶媒中のホルモース反応を検討し、非プロトン性溶媒中では反応が殆んど起らないが、アルコール水系溶媒中では反応の誘導期が溶媒の極性パラメーターであるZ値と相関関係がある。即ち極性の高いほど誘導期が短くなることを見出している。またメタノール中と90%メタノール中の反応の比較などから、ホルムアルデヒドの溶媒和、溶媒の極性、溶媒による副反応の促進と阻害などの溶媒効果を指摘している。

論文審査の結果の要旨

ホルムアルデヒド塩基触媒により縮合して糖類の複雑な混合物を生成する反応はホルモース反応として古くから知られていて、前生物的糖合成や将来の食糧問題に関連して関心を持たれているが、約30種の糖類が非選択的に生成するという事実から予想されるように、反応が極めて複雑なため解析が難かしく合成化学的な応用に大きな障害があった。本論文の著者は、新しい解析法を導入してホルモース反応を詳細に研究し、いくつかの重要な基礎的知見を得ている。その主なる成果はつぎのようにまとめられる。

1. 水酸化カルシウムを触媒とする水溶液中のホルモース反応について、反応中の系の酸化還元電位の変化を追跡し、観測される電位の最低点と最高点がそれぞれ反応の誘導期と糖生成期の終末点に一致することを見出した。この方法は複雑な操作を要する従来の解析法に比して極めて簡便であって、著者はこの方法を駆使してホルモース反応に影響を与える種々の因子を検討し、それらの結果から高い糖収率を得るために必要な反応条件を設定した。

2. 従来主として用いられてきた難溶性の水酸化カルシウムの代りに、ギ酸塩などの水溶性カルシウム塩—水酸化カリウム系の触媒を用いた均一系ホルモース反応が不均一系の場合と同様に起こることを見出した。この反応の動力学的研究結果に基づいて、ホルモース反応の主たる触媒種が誘導期において

は CaOH^+ ，糖生成期においては CaOH^+ と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ であることを明らかにした。

3. 水酸化カルシウムを用いるホルモース反応の誘導期の終末点において，溶解カルシウムイオンを難溶性塩あるいはキレートとして不活性化した後反応を続行すると，3種の分岐糖アルコール，即ち2—ヒドロキシグリセロール，2,4—ビス（ヒドロキシメチル）—1,2,3,4,5—ペンタンペントールおよび3—ヒドロキシメチル—1,2,3,4,5—ペンタンペントールが選択的に生成することを見出した。これは，ホルモース反応の研究における高選択性反応として初めての例である。

4. このほか，紫外光照射下に行なったホルモース反応で，ペンタエリトリトールと2—ヒドロキシメチルグリセロールがかなりの選択性で得られることを見出し，また種々のアルコール溶媒およびアルコール—水系溶媒中のホルモース反応が溶媒の極性によって支配されることなどを明らかにした。

以上を要するに，本論文はその複雑性のため未解決の問題が多かったホルモース反応に対し，反応の解析法，触媒種の解明，選択的反応の開発など種々の観点からアプローチを行ない，ホルモース反応の研究発展と実用化に貢献する重要な知見を得たもので，学術上，實際上寄与するところが少なくない。

よって，本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。