

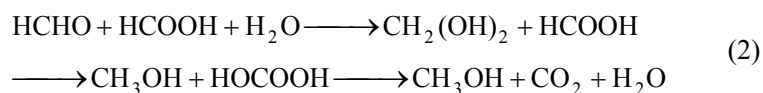
新しい水熱 C1 化学：ホルムアルデヒドとギ酸による 炭素—炭素結合生成反応および不均化反応

(京都大学化学研究所) ○諸岡紗以子, 若井千尋, 松林伸幸, 中原勝

【序論】これまで、炭素原子 1 つを有する有機化合物を扱う C1 化学の主な目的は、CO と H₂ からより炭素数の多い化合物を得るための、高い収率と反応選択性を持つ金属触媒の開拓にあった。これに対して、本研究では金属触媒を用いず、安価で環境負荷のない新たな有機反応溶媒として熱水を用いる。C1 化合物の中でも工業的・実験的に重要な役割を担う C1 アルデヒド（ホルムアルデヒド、ギ酸）に焦点を当てた。水熱有機反応は、原始の海中における化学進化の重要な要素であると考えられ、単純な有機化合物の水熱反応を理解することは、有機合成による環境負荷の軽減のみならず原始地球における化学進化の過程を解明する糸口を与えることを意味する。本研究では、C1 アルデヒドが熱水中で C-C 結合生成反応と二種の不均化反応を起こすことを見出し、これらの反応について反応速度定数及び反応次数を決定した。また、この速度定数に基づき、反応物の単純な濃度調節によって反応の定量的な制御が可能であることを実証した。

【実験】外径 3 mm の石英管に 1,3,5-トリオキサン（ホルムアルデヒド三量体、以後トリオキサンと呼ぶ）と水（H₂O）を封入し、反応温度（225 °C）に安定させておいた電気炉中に入れて反応させた。サンプルの気相はアルゴン置換されている。反応後は空冷により室温まで冷却し、サンプルを開封せずに室温で NMR 観測を行った。サンプルの気液両相について測定を行い、反応前後でマスバランスの欠損がないことを確認した上で、反応物と生成物の分析を行なった。トリオキサン水溶液に塩酸や過剰量のギ酸を添加し、その効果を調査した。また、¹³C 置換ホルマリリンや重水素化したギ酸（DCOOH）を用いて反応における炭素原子及び水素原子の挙動を明らかにした。

【結果と考察】C1 アルデヒドの水熱反応の結果を Fig. 1 に示す。メタノールとギ酸の生成から、酸性・中性水熱条件下において、ホルムアルデヒド同士の酸化還元反応である自己不均化（eq 1）と、ギ酸がホルムアルデヒドを還元し、自身が CO₂ となる交差不均化（eq 2）を起こすことが明らかになった。また、これら水熱不均化反応は、中性条件のみならず酸性条件下でも進行するこ



とを見出した。常温常圧下におけるアルデヒドの不均化反応である、従来型の Cannizzaro 反応が強塩基触媒を必要とするのと非常に対照的である。交差不均化におけるギ酸の水素の挙動に関して、通常ホルムアルデヒドと重水素化したギ酸（DCOOH）を反応させた結果、重水素化したメタノール（CDH₂OH）が主要生成物として得られた。従って、ギ酸がカルボニル炭素に結合している水素を直接ホルムアルデヒドへ与えることで、ホルムアルデヒドをメタノールへと還元していることが明らかになった。

自己・交差不均化の生成物に加えて、酸性水熱条件下では C2 化合物であるグリコール酸が生じ、

ホルムアルデヒドとギ酸が C-C 結合を生成することを見出した (eq 3)。これは、熱水中における

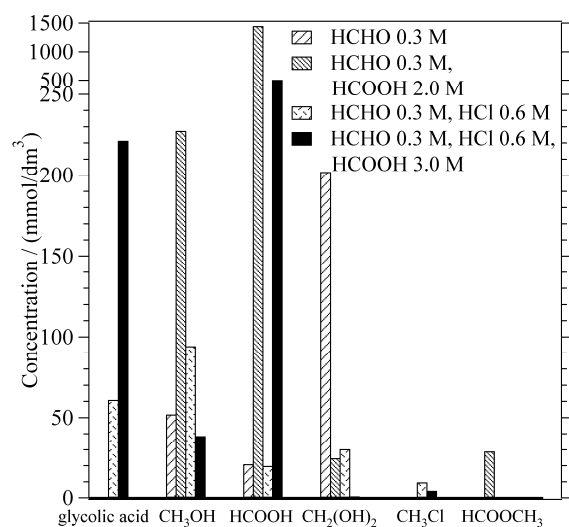


Fig. 1. Concentrations of reactant and product after 2 h of reaction at 225 °C.

化学進化にあたり、新たな C-C 結合を作り出すのに有機溶媒や金属触媒を必要としない画期的な反応である。また、グリコール酸の水酸基をアミノ化することでグリシンが得られる。アミノ酸へ至る化学進化の過程としても重要であり、反応機構の解明が待たれる。この反応では二種の C1 化合物から C-C 結合生成を経て C2 化合物が生成する。それぞれの反応物の炭素が生成物であるグリコール酸のどちらの炭素を構成しているのかを明らかにすることは、反応機構を解明する手がかりとして有用である。そこで、ホルムアルデヒドを ¹³C でラベルし、通常のギ酸との間に C-C 結合を生じさせた。その結果 HO¹³CH₂¹²COOH が得られ、グリコール酸のメチレン炭素はホルムアルデヒドから、カルボニル炭素はギ酸から供給されることが明らかになった。Fig. 2 に二種の副反応を含めた C1 アルデヒド水熱反応経路を示す。

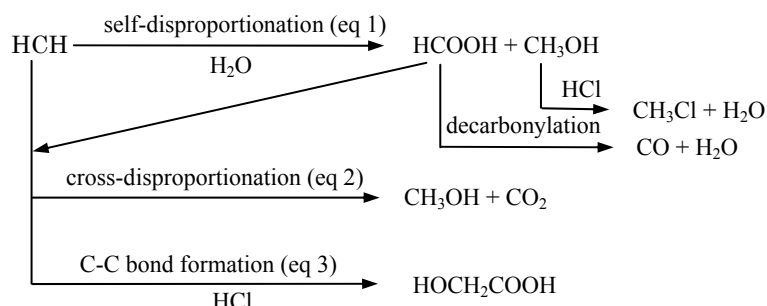


Fig. 2. The pathways of the hydrothermal reaction of C1 aldehydes at 225 °C.

以上の定性的解析に加え、主要反応経路 (eq 1-3) の速度論的解析を行い、それぞれの反応の速度定数及び反応次数を決定した。225 °C における自己不均化 (eq 1) と C-C 結合生成反応 (eq 3) の速度定数は、それぞれ $2 \times 10^{-4} + 2 \times 10^{-3} [\text{H}^+] \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ 及び $2 \times 10^{-3} [\text{H}^+] \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ であった。

どちらも酸濃度 $[\text{H}^+]$ に比例する項を持ち、酸の触媒作用を受けることが明らかになった。但し、前者は中性条件であっても進行し、後者はある程度の酸濃度を必要とする点で異なる。また、中性条件下では交差不均化 (eq 2) の速度定数は $1.3 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ と、自己不均化 (eq 1) の速度定数 ($1.6 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) の約 10 倍であることが明らかになった。ホルムアルデヒド自身よりもホルムアルデヒドの酸化体であるギ酸の方が強い還元力を持つことは非常に興味深い。自己不均化と異なり、交差不均化は酸によって抑制されることも明らかになった。ここで決定した自己・交差不均化及び C-C 結合生成反応の速度定数から、反応物の単純な濃度調節によって生成物分布を自在に制御できることを示した (Refs. 1, 2)。例えば、0.3 M ホルムアルデヒドおよび 0.6 M 塩酸に対して、グリコール酸生成を主反応とするために 1.0 M 以上のギ酸が必要であることを定量的に明らかにし、これを実証した (Fig. 1)。

【参考文献】 [1] S. Morooka, C. Wakai, N. Matubayasi, and M. Nakahara, *J. Phys. Chem. A*, **109**, 6610 (2005).

[2] S. Morooka, C. Wakai, N. Matubayasi, and M. Nakahara, *Chem. Lett.*, **33**, 624 (2004).