

環状化学反応ネットワークにおけるホルムアルデヒドから糖の合成反応の制御

(阪大院基礎工¹・阪大太陽エネ²・東京電機大理工³) ○田畑 裕¹・西島 弘晃¹・原田 隆史²・向山 義治^{2,3}・中西 周次^{1,2}

Control of sugar synthesis reaction from formaldehyde in cyclic chemical reaction network (¹Graduate School of Engineering Science, Osaka University, ²Research Center for Solar Energy Chemistry, Osaka University, ³School of Science and Engineering, Tokyo Denki University) ○Hiro Tabata¹, Hiroaki Nishijima¹, Takashi Harada², Yoshiharu Mukoyama^{2,3}, Shuji Nakanishi^{1,2}

Formose reaction is a series of reactions to produce sugars from formaldehyde under basic conditions, and has attracted attentions from the viewpoints of upgrading reactions of small organic molecules. However, complex parasitic reactions inevitably proceed aside from sugar formation, which makes this reaction be useless for synthetic chemistry. In this study, we investigated the requirements by both numerical and experimental approaches to proceed the reaction even under the acidic conditions where competitive side reactions can be effectively suppressed. Numerical analyses based on a simplified model revealed that the activation of the retro-aldol reaction forms an autocatalytic reaction cycle and significantly improves the reaction efficiency. Furthermore, it was confirmed experimentally that the Formose reaction proceeded in acidic solutions by using molybdenum oxide that serve as a catalyst for retro-aldol reaction.

Keywords : Autocatalytic reaction, Aldol reaction, Formose reaction, Chemical reaction network

ホルムアルデヒド水溶液を適切な触媒存在下、塩基性条件で加熱すると糖類が生成することが知られている。この反応はホルモース反応と呼ばれ、有機物のアップグレードや生命の起源等の観点から関心が持たれている。しかし、競合反応や生成物の分解で数十種類にも及ぶ物質が非選択的に得られることが、この反応の解析や合成化学的な応用を困難にしていた。そこで本研究では、こうした副反応の進行が一定程度抑制される酸性領域においてホルモース反応が進行するための条件について、数理解析と実験の両面から検討を行った。酸性領域ではホルムアルデヒドの縮合反応が極めて遅いことに起因して、有意な速度で反応が進行しない。しかし、双子分子を生成するレトロアルドール反応（炭素鎖切断反応；図1）を活性化すれば、自己触媒反応サイクルが形成され、目的反応の速度が向上するとの着想を得た。この方策の実現可能性は数理解析によって示され（図2）、また実験においても、レトロアルドール反応活性を持つ酸化モリブデンを触媒として系に加えることで、酸性領域でホルモース反応が進行することが確認された。

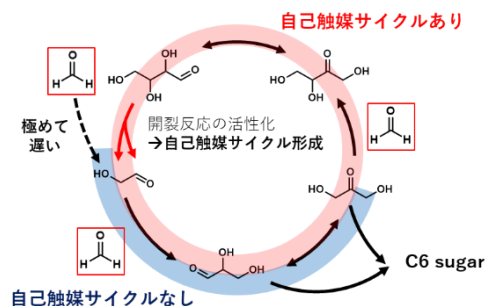


図1 ホルモース反応回路

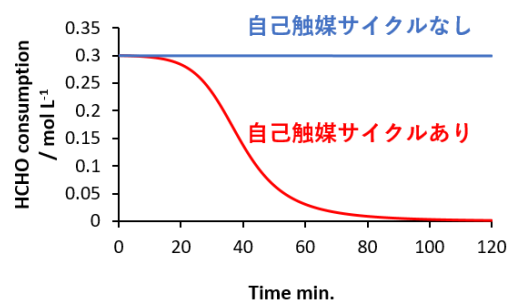


図2 基質消費量の時間変化