

## ホルモース反応の反応速度モデルの構築

○鹿又喬平、井上博愛、伊藤真人

創価大学工学部環境共生工学科 (〒192-8577 東京都八王子市丹木町 1-236)

## 【緒言】

ホルモース反応はホルムアルデヒド(1)の塩基性水溶液を加熱し、C<sub>2</sub>~C<sub>7</sub>糖の混合物を生じる反応であり、炭素資源の利用という観点から多くの研究がなされてきた。反応は1の消失がほとんど見られない初期の誘導期と、それに続く糖生成期からなる1 (図1)。また反応初期に生成するC<sub>2</sub>、C<sub>3</sub>糖(2~4)などを予め添加すると誘導期が消失する<sup>1</sup>。これは、(i) 1の自己縮合反応によりグリコールアルデヒド(2)を生成する反応が2~4などによる自己触媒反応であるためか<sup>1</sup>、(ii)反応初期に微量に存在する2~4などと1とのアルドール反応で生成した糖が、逆アルドール反応で2分子の2~4を再生する(図2経路cなど)ため<sup>2</sup>、糖生成期に1が急速に減少するようになるのではないかと考えられている。しかし反応初期のこれらの生成物の経時変化は、最近家永らおよび坂本らにより報告されているのみである<sup>3</sup>。

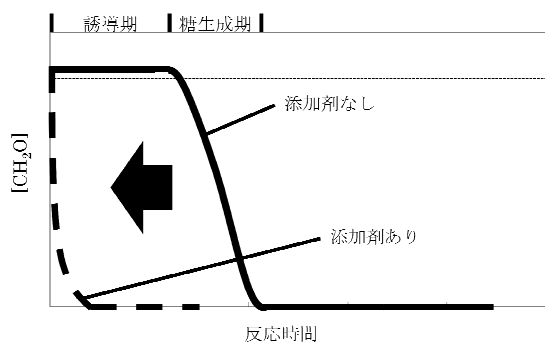


図1 ホルムアルデヒド(1)の経時変化の例

本研究では、ホルムアルデヒドと生成物の反応初期の濃度変化を井上らの反応モデル<sup>4</sup>を用いて計算し、実験結果と比較することを目的として検討を行った。

## 【方法】

井上らが提案した反応モデルでは、アルドール反応および逆アルドール反応、カルボニル転位反応で生成可能な糖異性体46種類すべてを

考えている(図2)。すなわち2~6などと1とのアルドール反応(図3aなど)、カルボニル転位反応(図3bなど)、逆アルドール反応(図3cなど)を考慮した。各反応は、反応物に対して1次であるとして速度式を立てた(図3)。

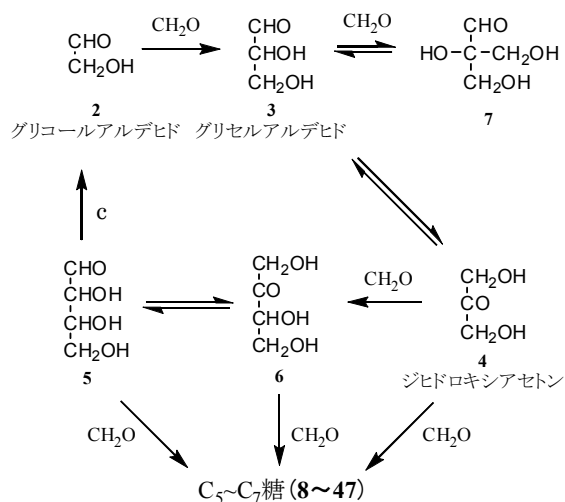


図2 ホルモース反応の反応経路

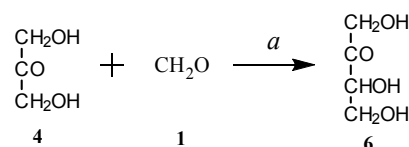
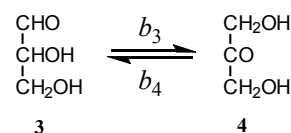
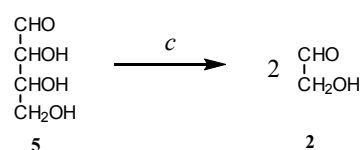
(a) アルドール反応  $\frac{d[6]}{dt} = a [4][1]$ (b) カルボニル転位  $\frac{d[4]}{dt} = b_3 [3] - b_4 [4]$ (c) 逆アルドール反応  $\frac{d[5]}{dt} = -c [5]$ 

図3 各反応と速度式の例

得られた速度式を組み合わせることで生成物ごとに物質収支をとり、**1** および各生成物の濃度の経時変化を表す 47 元連立微分方程式を得た。

速度定数は反応の種類ごとに等しいとし、*Mathematica* を用いてこの微分方程式の数値解を求めた。計算には組み込み関数の *NDSolve* を使い、*Manipulate* を用いて速度定数を種々に変えながら、生成物の濃度変化を炭素数ごとに直鎖糖と分枝糖に分けて計算した。

### 【結果】

まず、 $C_1 \sim C_4$  糖の濃度変化を再現できる速度定数の組み合わせを探索した。ジヒドロキシアセトン(**4**)を添加剤とした場合に、実験結果と最もよく一致した計算結果を図 4a に示す。 $C_2$  から  $C_5$  直鎖糖と  $C_7$  糖では計算値と実験結果は概ね一致しているが、**1** の消失がやや遅く、 $C_5$ 、 $C_6$  分枝糖の濃度が小さい。

次に、グリセルアルデヒド(**3**)を添加剤とした場合について計算すると、 $C_4$  分枝糖(**7**)の濃度が実験値よりもはるかに大きくなった。そこ

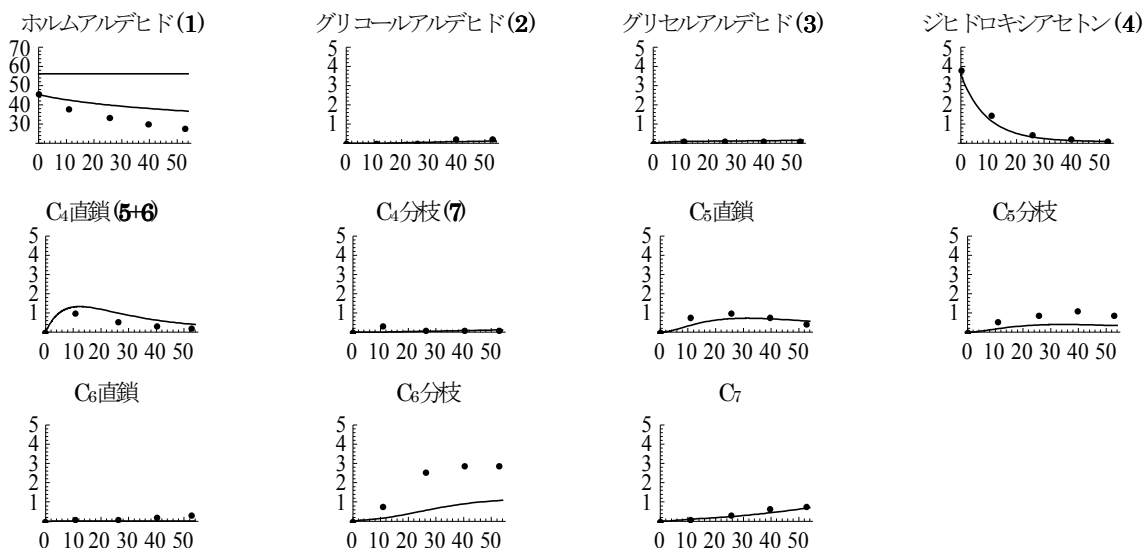
で **3** と **4** のカルボニル転位反応の平衡が **4** に偏っていると仮定した ( $b_4 = 0$ )。計算結果を図 4b に示す。 $C_4$  分枝糖の濃度が依然として大きく、また **4** を添加した場合と同様に  $C_6$  分枝糖の濃度が小さい傾向が見られた。

井上らは、 $C_5$ 、 $C_6$  糖はフラノース環やピラノース環を形成するために消失する反応が遅くなると仮定すると、これらの計算値が実験結果に近づくことを報告している<sup>4</sup>。そこで  $C_5$ 、 $C_6$  糖の消失する反応が遅いとした時に計算結果がどのように変わるかを検討した。グリコールアルデヒド(**2**)を添加した場合の計算結果も合わせて報告する。

### 【文献】

- [1] 重政、「有機資源の化学」p. 101、化学同人(1981).
- [2] Socha et al., *J. Catal.*, **67**, 207 (1981); Simonov et al., *Kinet. Catal.*, **48**, 261 (2007).
- [3] 家永ら、日化第 86 春季年会、2PA-003; 坂本ら、日化第 88 春季年会、3PB-032.
- [4] Inoue et al., *J. Chem. Eng. Jpn.*, **25**, 480 (1992).

(a) ジヒドロキシアセトンを添加した場合 (縦軸: 濃度/ $\text{mmol L}^{-1}$ 、横軸: 時間/s)



(b) グリセルアルデヒドを添加した場合 (縦軸: 濃度/ $\text{mmol L}^{-1}$ 、横軸: 時間/s)

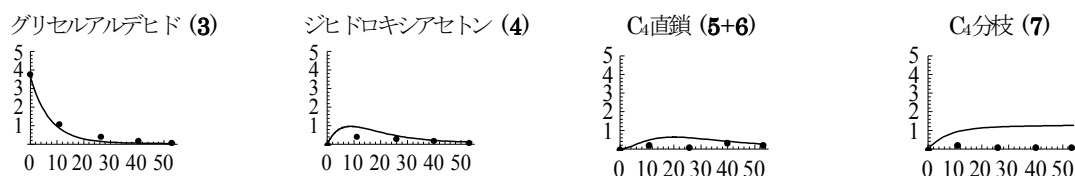


図 4 計算値と実験値の比較 ( $a = 0.0015 \text{ L}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $b = 0.085 \text{ s}^{-1}$ ,  $c = 0.02 \text{ s}^{-1}$ )