

[別紙 2]

論文審査の結果の要旨

申請者氏名 ファンズイフン (Phan Duy Hung)

グリコシドの酸加水分解反応は 19 世紀末から研究されており、20 世紀半ばにはその機構が確立され、これが現在でも普遍的に受け入れられている。これによれば、一般的な条件の下で加水分解反応を行う場合には、プロトン活量のみが実質的な反応速度決定因子となる。この事実のためと推測されるが、驚くべきことに 100 年以上の長い研究の歴史において、酸の種類の変換による反応への影響、すなわち、酸のカウンターアニオンの役割について注目する研究は、全く行われてこなかった。酸のカウンターアニオンはその種類によって求核性が大きく異なるため、この種類は様々な化学反応において、常に反応速度に影響を及ぼす因子となり得る。これらのことを背景として本研究では、グリコシドの酸加水分解反応におけるカウンターアニオンの役割について詳しく調べ、カウンターアニオンの反応への直接的な関与を提案することを目的とした。

グリコシドモデル化合物のメチル α - および β -D- グルコピラノシド (MGP) を、同濃度 (0.2 mol/l) の HCl、HBr または H₂SO₄ 水溶液中 85°C で酸加水分解反応に供すると、これらの分解速度は HBr > HCl = H₂SO₄ の順であった。この結果および上記の機構から、HBr を用いるとプロトン活量が高くなる可能性が考えられた。85°C におけるこれら 3 つの酸水溶液のプロトン活量を検討するため、プロトン活量のみが反応速度決定因子であるピナコール転移 (酸性下におけるピナコールのピナコロンへの変換) を基準の化学反応として用い、ピナコールの消失速度からこれらのプロトン活量を見積もった。その結果、ピナコールの消失はどの酸を用いた場合もほぼ同速度であったため、3 つの酸水溶液のプロトン活量がほぼ同程度であることが示唆された。したがって、HBr を用いると MGP の加水分解が速いという結果は、未知機構の存在を示唆すると考えられた。この未知機構として、MGP の酸加水分解反応の律速段階である MGP の共役酸からのメタノール脱離段階において、Br⁻ が脱離のアシストをして反応に直接的に関与することが合理的であることを、提案した。

74% 1,4-ジオキサン水溶液中、上記と同条件下で MGP の加水分解反応を行うと、3 つの酸のどれを用いても水溶液中よりも MGP の分解が速く、その速度は HBr \geq HCl \gg H₂SO₄ の順であった。反応系のプロトン活量を見積もるため、74% 1,4-ジオキサン水溶液中において HCl、H₂SO₄ および CH₃SO₃H を酸として用いた場合のピナコール転移の速度を比較したところ、H₂SO₄ > CH₃SO₃H \approx HCl の順であった。この結果から、74% 1,4-ジオキサン水溶液中では少なくとも一部の H₂SO₄ 分子が二塩基酸として働くため、H₂SO₄ 反応系のプロトン活量が高いことが示唆された。なお、HBr のプロトン活量は、HCl とは大きく異ならないと考えた。したがって、HCl および HBr を H₂SO₄ と比較すると、前二者ではプロトン活量が低いにもかかわらず MGP の分解がかなり速く、これら 2 つの酸には MGP の酸加水

分解速度を加速する要因が存在することが示唆された。そして、この要因が Cl^- と Br^- の反応への直接的な関与であることを提案した。また、82% 1,4-ジオキサン水溶液中で同じ反応を行ったところ同じ傾向の結果が得られたが、MGP の分解は 74% 中よりもかなり速く、 Cl^- と Br^- の反応への直接的な関与の程度も、74% 中よりもかなり大きいことが示唆された。

HCl、HBr または H_2SO_4 水溶液に KCl、KBr または KHSO_4 をそれぞれ加え、カウンターアニオンの濃度を増加させて同様の反応を行うと、前 2 者において MGP の酸加水分解が加速された。一方、これらの塩を添加した 3 つの水溶液中におけるピナコールの消失は、ほぼ同速度であったため、塩の添加によって反応速度決定因子(この場合はプロトン活量と溶媒解離力)は影響を受けないと考えられた。したがって、 Cl^- と Br^- の反応への直接的な関与が示唆された。塩の添加により、水溶液中において Cl^- が反応へ直接的に関与することが観測可能となった。

74% および 82% 1,4-ジオキサン水溶液中、同様に塩を加えて反応を行うと同じ傾向の結果が得られたが、1,4-ジオキサン含量が高い程 Cl^- と Br^- の反応への直接的な関与の程度が大きくなることが示唆された。

このように本研究では、グリコシド化合物である MGP の酸加水分解反応に、酸のカウンターアニオンである Cl^- と Br^- が直接的に関与し得ることを示した。したがって審査委員一同は、本論文が博士(農学)の学位論文として価値あるものと認めた。