



Title	Controlling Selectivity through Elucidation of the Global Structure of the Formose Reaction Network
Author(s)	西島, 弘晃
Citation	大阪大学, 2026, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/105542
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

論 文 内 容 の 要 旨

氏 名 （ 西 島 弘 晃 ）	
論文題名	Controlling Selectivity through Elucidation of the Global Structure of the Formose Reaction Network (ホルモース反応ネットワークの全体構造解明を通じた選択性制御)
論文内容の要旨	
CO₂を資源として活用する技術の開発は、持続可能な社会の実現に向けた重要な課題である。CO₂還元により得られるホルムアルデヒドを原料として非酵素的に糖を生成するホルモース反応は、新たな炭素固定・資源化経路として注目されている。この反応は、アルドール反応やレトロアルドール反応、異性化反応などが相互に連結した化学反応ネットワーク（CRN）を形成しており、生命起源や代謝経路の理解という観点からも研究されてきた。しかし、その構造が極めて複雑であるため、原料の多くが副生成物へ変換され、目的の糖を選択的に得ることが困難であるという本質的な課題を抱えている。そこで本研究では、分析化学・数理科学・触媒化学の視点を統合したアプローチにより、この複雑な反応系の理解と制御に取り組んだ。 本研究では、まずネットワーク構造の全体像を把握、次いで選択性制御の原理を解明した。高分解能質量分析データに基づくvan Krevelen図およびKendrick質量欠損プロットを用いた解析により、NaOH触媒下では生成物の組成空間が等方的に拡大する一方、Ca(OH)₂触媒下では反応後期に脱水型副反応が優勢となることを明らかにした。また、データ駆動型アルゴリズムを開発し、理論的には10²²を超える膨大な経路の組み合わせから、ネットワークに内在する22個の最小自己触媒サイクルを体系的に抽出することに成功した。触媒設計の観点からは、タングステン酸ナトリウム触媒がリボースを選択的に生成することを見出し、密度汎関数理論計算によりその遷移状態安定化機構を解明した。さらに、γ-Al₂O₃とリン酸バッファーを併用した複数触媒系において、異なるサブネットワークの相乗効果によりグルコース生成量が約10倍に増大することを実証した。 本論文では、以上の結果を基に、複雑なCRNの理解・制御可能性、およびC1炭素資源からの糖合成経路としてのホルモース反応の活用に向けた今後の展望について述べている。	

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (西 島 弘 晃)			
	(職)	氏 名	
論文審査担当者	主 査	教 授	中西 周次
	副 査	教 授	久木 一朗
	副 査	教 授	水垣 共雄
	副 査	特任教授	長谷 陽子 (附属太陽エネルギー化学研究センター)

論文審査の結果の要旨

CO₂を資源として活用する技術の開発は、持続可能な社会の実現に向けた重要な課題である。CO₂の還元によって得られるホルムアルデヒド (HCHO) を原料とし、非酵素的に糖を生成するホルモース反応は、新たな炭素固定・資源化経路として注目されている。一方で、ホルモース反応ネットワークはその構造が極めて複雑であるため、原料の多くが分岐鎖を持つ糖や副生成物（糖アルコールや糖カルボン酸など）へと変換されてしまうという本質的な課題を抱えている。本学位論文では、ホルモース反応ネットワークを「C1炭素資源からの糖合成経路」として活用することを見据え、分析化学・数理科学・触媒化学の視点を統合したアプローチによって、複雑な反応系の理解と制御を目指した研究が展開されている。

第一章では、CO₂資源化の重要性とホルモース反応の活用可能性を概説すると共に、CRNとしての複雑さに起因する課題を提示し、本研究の目的が述べられている。

第二章では、ホルモース反応ネットワークにおける組成動態の包括的可視化に関する研究がまとめられている。ホルモース反応ネットワークでは、原料の大部分が単糖組成を持たない生成物（一般にタールと総称される）へと変換されることが知られている。しかし、タールを含む全体的な生成物の実態や時間的发展は十分に解明されていなかった。本章では、高分解能質量分析データをもとに、個々の化合物の構造同定を行うことなく、反応系全体にわたる生成物組成の動態を可視化することに成功している。

第三章では、実験データと数理的手法を統合したデータ駆動型アプローチを導入し、理論的には10²²を超えると見積もられる膨大な反応経路の組み合わせを、現実的な計算時間で取り扱い可能な規模へと段階的に縮約し、ホルモース反応ネットワークに内在する22個の最小自己触媒サイクルを抽出するに至っている。

第四章では、タングステン酸ナトリウム (Na₂WO₄) を触媒として用いることで、従来の塩基触媒条件とは異なり、キシロースよりもリボースが優先的に生成することが見出された。密度汎関数理論 (DFT) 計算により、タングステン酸イオンが多点相互作用を通じて関与することで、リボース生成に至る遷移状態が選択的に安定化されることが明らかになった。これらの知見は、複雑なCRNにおいても、触媒の化学的特性を適切に設計することで、特定の反応経路を優先させ得ることを示している。

第五章では、複数の触媒がそれぞれ活性化するサブネットワークを重ね合わせることで、新たな選択性を示す統合CRNの形成を試みた。γ-Al₂O₃とリン酸バッファーを併用した反応系において時系列データの統計解析を行った結果、両者の共存下で形成されるリン酸吸着Al₂O₃を含む複数の触媒種が、それぞれ異なるサブネットワークを活性化していることが示唆された。これらが共有する経路を介して統合されることで、グルコースの生成量が単一触媒条件と比較して約10倍に増大することが示されている。

第六章では、本研究で得られた一連の知見を元に、C1炭素資源からの糖合成経路としてのホルモース反応の活用可能性について総括されている。

このように、ホルモース反応のネットワーク構造と制御についての基本的枠組みが示された。これは、CO₂の新しい資源化経路の設計に向けた重要な基礎的・応用的知見であり、博士（理学）の学位論文として価値のあるものと認める。