

Direct Reduction of Alcohols by Saccharide Related Compounds
in Supercritical Water

超臨界水 ($T_c=374$ °C, $P_c=22.1$ MPa)を反応媒体とする新規反応開拓の一環として、セルロースやキチンなどの多糖類や各種単糖を水素源とするアルコールの直接還元を開発している¹⁾。反応機構を明らかにする目的で、糖類の超臨界水による逆アルドール反応生成物がこの反応に関与するという作業仮説を基に、以下の反応を行った(表1)。すなわち、ベンズヒドロール (**1**)をグリセルアルデヒド (**2a**)とともに超臨界水処理することで、**1**が還元されたジフェニルメタン (**3**)を主生成物として得た(表1、run 1)。カルボニル基の α 位に水酸基を有するグリコールアルデヒド (**2b**)の場合にも同様の還元反応が進行した(表1、run 2)。しかし、 α 位に水酸基がない**2c**および**2d**の場合、ほとんど還元反応が進行しなかった(表1、run 3, 4)。このように、 α -ヒドロキシアルデヒドが、この還元反応の鍵物質であることを明らかにした。

1) K. Kobiro *et al.*, *J. Supercrit. Fluids*, **2013**, 77, 63.

表1. 化合物**1**と糖関連物質との反応の回収率および収率^{a)}

run	R	回収率/%		収率/%	
		1	3	4	
1	a , -CH(OH)CH ₂ OH	5	68	11	
2	b , -CH ₂ OH	8	52	11	
3	c , -H	58	<1	35	
4	d , -Ph	66	3	24	

a) **1**: 0.54 mmol, **2**: 0.54 mmol, 水密度: 0.35 g/mL, 400 °C, 10 min.

