

アンモニア水を用いた第一級アミン合成の新手法

小林 修 (化学専攻 教授)

アンモニアは安価で、窒素化合物としてもっとも小さい分子であり、窒素源として精密有機合成に利用できればひじょうに魅力的である。しかしながらアンモニアの反応性の低さ、過剰反応、金属への配位による不活性化、選択性制御の困難さなどが障害となり、高収率、高選択性をもって進行する反応はこれまでほとんど報告されていなかった。本研究では、水中有機合成反応の研究の一環として、水溶性小分子を積極的に精密有機合成に利用するべく研究を行い、今回、パラジウム触媒を用いることでアンモニア水を用いたアリル位アミノ化反応が進行することを発見した。これまで長年の間、本反応は困難であると考えられてきたが、アンモニアガスではなくアンモニア水を用い、反応条件を緻密に検討することにより、高い収率で第一級アリルアミンを得ることに成功した。

初期検討として、1,3 - ジフェニルアリルアセテートを用い、アンモニアガスをアンモニア源とするアリル位置換反応の検討を行った。この場合、反応は進行せず未反応の原料が回収された。しかしながら、アンモニア水を用いて同様の反応を行ったところ、原料は完全に消失し、目的とする第一級アミンが低収率ながら生成した。収率が低い原因は、一度生成した第一級アミンがさらに反応して、望まない第二級アミンに変化したためとわかった。この過剰反応を抑制する検討を行った結果、ジオキサンを溶媒

に用い、ジオキサンとアンモニア水の体積比を 1/2 にして反応を行うともっとも収率が高くなることがわかった。また濃度検討により、さらに第一級アミンの収率を高めることができた。

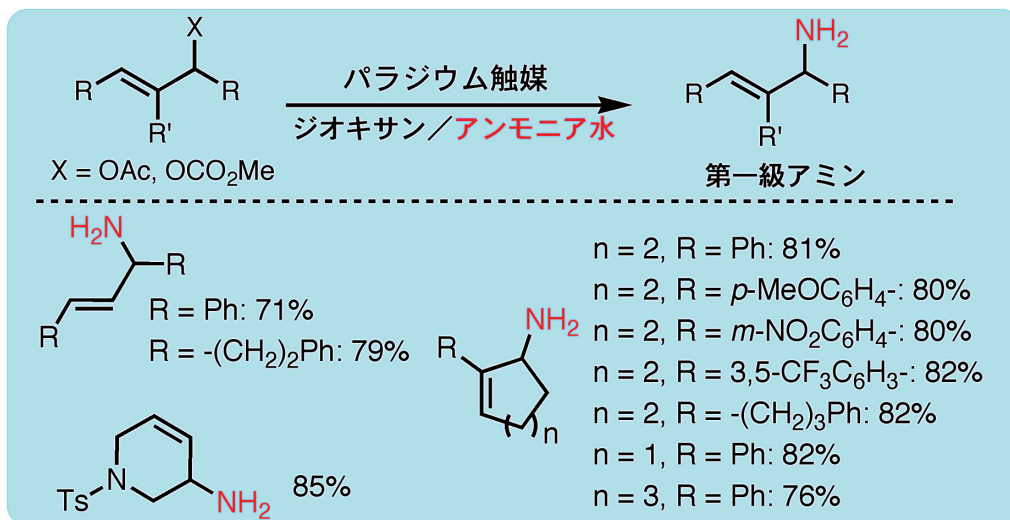
モデル基質で検討した最適の反応条件において、さまざまなアリル基質で反応を行い、本反応系の基質一般性の検討を行った(図)。その結果、さまざまなアリルアミンを高い収率で得ることができた。

さらに、パラジウム触媒と不斉配位子であるバイナップを組み合わせて、触媒的不斉合成が可能かどうか調べた。その結果、高い収率、エナンチオ選択性で光学活性アリルアミンが得られることがわかった。これはアンモニア水を用いた触媒的不斉合成反応としては世界初の例である。

本研究は、アンモニア水を用いる他のさまざまな合成反応にも応用できる可能性を示すものである。この知見は水溶性小分子を用いる精密有機合成を大きく発展させる指針となるものであり、今後ますます発展し、化成品や医薬品の合成へ応用されていくものと強く期待される。

本研究は東京大学と科学技術振興機構との共同研究成果として得られ、T. Nagano, S. Kobayashi, *Journal of the American Chemical Society*, **131**, 4200-4201, 2009 に掲載された。

(2009年4月6日プレスリリース)



■ アンモニア水によるアリル位置換反応。さまざまな基質を用いた場合に、アリル位アミノ化反応が高い収率で進行する。

焼結時に硫黄酸化物が出ない水分散性ナノ粒子

米澤 徹 (化学専攻 准教授：現・北海道大学大学院工学
研究科材料科学専攻 教授), 西原 寛 (化学専攻 教授)

今回、金・銀ナノ粒子を表面保護する、水溶性炭素配位子を新しく合成し、焼結しても硫黄酸化物を発生しない水分散性ナノ粒子の合成に成功した。このナノ粒子の水分散液は、導電ペーストや、生体センシング材料、電顕用染色材料等に応用が期待されている。

ナノ粒子の研究がきわめて盛んに行われている。触媒やバイオセンサー、さらには導電材料としての応用が見込まれるためであり、それぞれ、金属がナノサイズになることで現われる比表面積の増大、プラズモン吸収、そして、融点降下の現象が利用されている。これまでの研究から、金や銀がシングルナノレベルになると、融点は常温付近にまで下がってくるのがわかっている。この特性を利用すれば、ひじょうに低温でナノ粒子を焼結させて金や銀の微細配線を描くことができ、たとえば、耐熱性の高いPI (ポリイミド) に代わって、耐熱性は低いが安価なPET (ポリエチレンテレフタレート、飲料のボトル素材によく使用される) の上に電気配線を描ける。最近ではエコロジーの観点から、有機溶媒に分散するものに代わって、水もしくは水と有機溶媒との混合溶媒に分散できる機能性金属ナノ粒子に対する注目が高まってきている。とくに乾燥、焼結を含む導電性材料としては、有機溶媒の使用はできるだけ少ないほうがよい。

これらの微細な金属ナノ粒子は、溶媒中で安定に分散させるために金属表面を露出したままではなく、高分子や界面活性剤、金属配位化合物、あるいは電荷などによって、お互いの粒子が分散液中で反発しあうようにして存在している。そのような反発力がなければ粒子は液中で容易に凝集や沈澱を生じ、ナノ粒子の特徴を利用できなくなるからである。最近では、これまでコロイドの安定化によく利用されてきたゼラチンなどの天然高分子、ポリビニルピロリドンなどの合成高分子に代わって、チオール分子 (-SH 基をもつ分子、メルカプタンともいう) やアミン分子 (-NH₂ 基をもつ分子) などの金属へ配位する官能基をもった分子を表面保護剤に用い、粒子表面に単分子膜を形成させて分散させることが多くなっている。というのも、単分子膜で安定化できれば、高分子を用いた場合とくらべ、分散液に含まれる炭素量を減らすことができ、焼結したあとの残留カーボン量を減少させて、より高い導電性を示すことが期待できるからである。

しかしながら、チオール分子は銀を徐々に酸化し、表面を硫化銀に変えてしまい、ナノ粒子の本来もつ金属性が失われ、

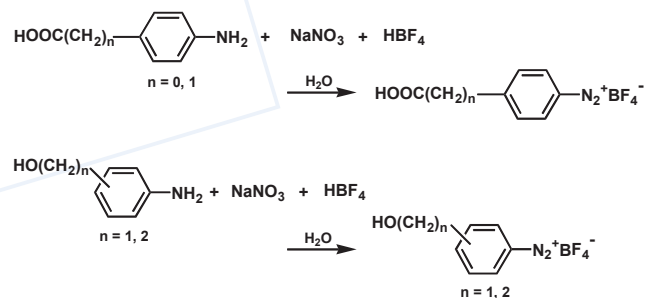
結果として導電性が低下してしまう。さらに、焼結時には硫黄酸化物 (SO_x) を排出する。また、アミン分子を表面保護剤に用いることも多いが、こちらも焼結時に多くの窒素酸化物 (NO_x) を排出してしまう。これらの分子はどちらも独特なおいをもっているという欠点も有するため、酸化させないまでも、できるだけ大気中への放出は避けたい。

近年、ジアゾニウム基をもつ化合物を用いて金属表面に金属-炭素σ結合を形成する反応が見出され、その反応を用いたナノ粒子合成について報告された (F. Mirkhalaf *et al.*, *Journal of the American Chemical Society*, **128**, 7400-7401, 2006, D. Ghosh *et al.*, *Chemistry of Materials*, **20**, 1248-1250, 2008)。しかし、水溶性のジアゾニウム基をもつ分子を用いて合成される水分散性金属ナノ粒子系の報告はこれまではない。この金属-炭素σ結合によるナノ粒子保護では、硫黄・窒素を含有しないナノ粒子システムが成立するため、今回、図に示すような水溶性配位子を合成し、この配位子を用いて金・銀ナノ粒子合成に成功した。ナノ粒子の保護システムとして、現在、金属の表面にフェニル基が金属-炭素σ結合を形成し、溶媒への分散を担保していると考えている。

残念ながら現在はナノ粒子の保護に直接かかわっていない残余のフリーなジアゾニウム化合物のもつ窒素分が検出されているので、NO_xフリーとはなっていないが、精製によるその減量化を試みているところである。

本研究はミヨシ油脂株式会社と共同で行ったものであり、2009年日本化学会春季年会およびナノ学会大会にて発表した。

(2009年3月24日プレスリリース)



■ 水溶性ジアゾニウム配位子の構造式

重力波で探るブラックホールダークマター

横山 順一（ビッグバン宇宙国際研究センター 教授）

現在の宇宙には、星や私たち自身を構成する原子（元素）の5倍（宇宙の全質量に対する比率でいうと約23%）ものダークマター（暗黒物質）が存在することが知られている。ダークマターは文字通り光を出さず、目にも見えない未知の物質である。その正体は未発見の素粒子か、もしくはブラックホールのようなコンパクトな天体であると考えられている。月（ 7×10^{25} g）よりも重いブラックホールは、その付近を光が通るとき光路が曲げられるため（これを重力レンズ効果という）、その存在をとらえることができる。したがってこれらは宇宙のダークマターを説明できるほど大量には存在できない。いっぽう、月より軽いブラックホールは、その質量が月の10万分の1程度までであれば、ダークマターの候補になり得る。もし、ダークマターが素粒子であれば、大型加速器などの実験装置で直接つくり出して検証することができるかもしれないが、このような軽いブラックホールがダークマターであった場合、その検証方法はこれまでまったく知られていなかった。

ブラックホールには二種類ある。ひとつは星が燃え尽きた後に自分の重さに耐えきれなくなって潰れてできたもの、もうひとつはビッグバン直後の灼熱の初期宇宙にあった密度のムラのうち、とくに超高密度であった領域が万有引力（重力）によって収縮してできた原始ブラックホールである。太陽より軽いブラックホールは天体の崩壊では形成できないので、ダークマターになるようなブラックホールがあったとすると、それはビッグバン後、百兆分の1秒より前にできた原始ブラックホールだということになる。

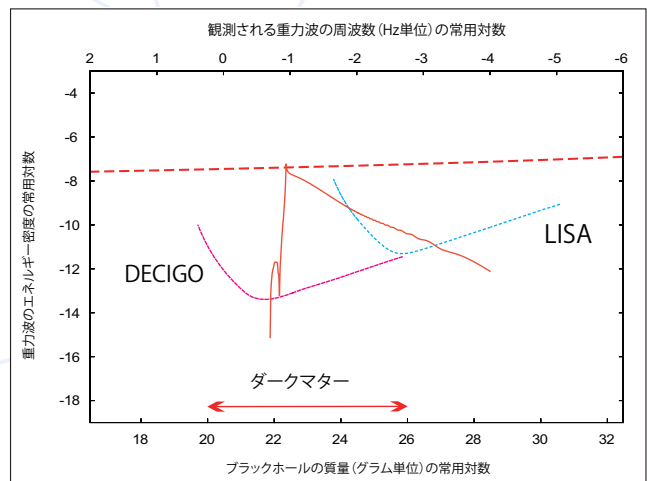
いっぽう、初期宇宙に密度のムラがあると、ムラどうしがぶつかり合う際に重力波が放出されることが知られている。重力波というのは、時空の歪みを光と同じ速さで伝える波動で、アインシュタインの一般相対性理論で予言されているものの、まだ誰も直接観測したことがない波である。私たちは今回、一定の広がりをもった密度のムラがビッグバン直後に存在した場合を考え、そのとき放出される重力波の波長と振幅を、アインシュタイン方程式を解くことによって理論的に計算した。その結果、重力波の周波数と密度のムラの広がりとの間に反比例関係があることを見いだした。ブラックホールの質量は密度のムラの広がりによって決まるので、これによって放出される重力波の周波数と形成される原始ブラックホールの質量の間の対応関係が明らかになった。さらに重力波の振幅と原始ブラックホール

の形成量の対応関係も明らかにすることができた。

私たちの計算の結果、ダークマターの候補となるような軽い原始ブラックホールを生成できるような密度のムラがあった場合、現在の周波数にして千分の1ヘルツから数ヘルツまでの重力波が相当量、放出されたことがわかった。これはちょうど現在わが国で提案されている重力波探査衛星DECIGO（デサイゴ）によって完全に観測できる周波数帯域であるとともに、欧米で計画中のLISA（リサ）によってもその低周波側は観測可能である。これらは3台一組の衛星間にレーザーを飛ばし、その距離の微妙な変化、つまり衛星間を重力波が通った際にできる時空の歪みを検出しようという計画である。将来こうした重力波探査衛星が実現すれば、ブラックホールダークマターの証拠をとらえることができるのである。

電磁波を使った観測では、ビッグバン後38万年より前の宇宙の状態は、直接に見ることができない。いっぽう重力波を使えば、今回示したようにビッグバン後わずか百兆分の1秒の宇宙の姿も探ることができる。今回の研究は、重力波の観測がビッグバン直後の宇宙の状態を探る手段として有用であることを示すとともに、DECIGOやLISAのように宇宙空間においてその観測を行うことが、きわめて重要であることを示したものであるといえる。本研究は、R. Saito, J. Yokoyama, *Physical Review Letters*, **102**, 161101, 2009に掲載された。

（2009年4月23日プレスリリース）



■ ブラックホールに伴う重力波（赤点線）はDECIGOの測定限界以上