



## 研究課題名 水を溶媒として活用する新しい有機化学ワールドの構築

東京大学・大学院理学系研究科・教授 こばやし 小林 しゅう 修

研究分野：化学

キーワード：反応有機化学・水溶媒

### 【研究の背景・目的】

現在の有機化学は、有機溶媒を用いることを前提として体系化されてきた学問である。有機化合物は基本的に有機溶媒にしか溶解せず、反応基質を溶解して均一にすることが反応を迅速に行うための第一原則であると考えられてきた当該分野において、有機溶媒を用いるのが常識であり、実際、様々な種類の有機溶媒が開発されてきた。その一方で、有機溶媒は環境や人体に有害であり、可燃性で危険なものが多い等の問題点がある。我々はこれまでに、溶媒として水を用いる有機化学の研究を行ってきた。水は、ヒトを始めとして動物・植物の生体の主たる構成成分であり、環境や人体に対して無害であり、また、不燃性のため安全でもある。さらに、地球上に豊富に存在するため有機溶媒と比較して安価である。このため、水を有機溶媒の代わりに用いることができれば環境面からも経済面からも理想的である。我々は、有機溶媒が主たる位置を占めている現在の有機化学に対し、「水を溶媒とする新しい有機化学ワールド」の構築を目指して本研究課題を遂行する。

### 【研究の方法】

主なサブテーマとして以下を設定する。

(1) 水溶液中において発現する位置選択的の反応

我々は、水溶液（水と有機溶媒の混合均一溶液）中でのアリル化反応において、亜鉛触媒や銅触媒を用いた場合に、有機溶媒のみの場合とは異なる位置が選択的に反応することを見いだしている。これはまさに水溶媒特有の効果が現れた興味深い現象であり、反応機構に関する詳細な解明の検討を行うとともに、この反応を他の付加反応に展開する。

(2) 水の中で機能するゼロ価の金属触媒

ゼロ価のインジウムを用いることで、水中でケトンのアリル化反応が進行することがごく最近申請者によって示されている。これまで価数がゼロである金属の水溶液中での活用例は少なく、これもまた興味深い現象である。本研究課題においてはゼロ価インジウムの他の反応への適用、また、他のゼロ価金属の活用に関する検討を行う。

(3) 水溶性分子を用いる水中での効率的反応

我々はごく最近、パラジウム触媒を用いることで水溶液中でアンモニアから第一級アリルアミンを選択的に合成する方法を見出している。アンモ

ニアのような水溶性の小分子において選択性を発現させたことは意義深い。今後アンモニアのさらなる活用を検討するとともに、種々の水溶性分子の活用を行う。

### 【期待される成果と意義】

これらの研究課題は、いずれも我々が独自に見出した水溶媒反応に関する知見に基づくものであり、独創的である。有機溶媒中での有機化学とは異なる新しい水中での有機化学ワールドの創造が大きく期待される。これらの成果は有機化学全体に大きなインパクトを与えるものと予想される。

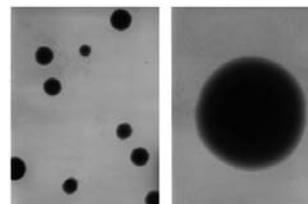


図1：水中に構築された反応場（透過型電子顕微鏡写真）

### 【当該研究課題と関連の深い論文・著書】

・ Zn-Catalyzed Asymmetric Allylation for the Synthesis of Optically Active Allylglycine Derivatives. Regio- and Stereoselective Formal  $\alpha$ -Addition of Allylboronates to Hydrazono Esters, M. Fujita, T. Nagano, U. Schneider, T. Hamada, C. Ogawa, S. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 2914-2915 (2008).

・ Lewis Acid Catalysis in Water with a Hydrophilic Substrate : Scandium-Catalyzed Hydroxymethylation with Aqueous Formaldehyde in Water, M. Kokubo, C. Ogawa, S. Kobayashi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 6909-6911(2008).

### 【研究期間と研究経費】

平成21年度－25年度

166,000千円

ホームページ等

[http://www.chem.s.u-tokyo.ac.jp/users/synorg/index\\_J.html](http://www.chem.s.u-tokyo.ac.jp/users/synorg/index_J.html)