

光学活性なイオン性液体の合成

日大生産工(院) ○山科 祐華 日大生産工 津野 孝

1. 緒言

環境に優しく持続可能な社会を目指すグリーン・サステナブルケミストリーの観点から注目されている溶媒の一つにイオン性液体がある。イオン性液体とは、一般にカチオン部位とアニオン部位の分子組成から形成される常温常圧の液体化合物をいう。

イオン性液体の大きな特徴として低融点, 低粘性, 難燃性, 高極性, 熱安定性, 高イオン電導性などが挙げられる。これらの特性は通常の塩と同様に強い静電的な相互作用が分子間で働いているために起こると考えられている。さらに, イオン性液体はカチオンとアニオンの組み合わせにより自由に分子設計することが可能であり, その組み合わせ次第では新たな特異的なイオン性液体を創製できる。

近年, イオン性液体は有機反応における特異的な反応場として注目され, 様々な合成反応溶媒として利用されている¹⁾。特にキラル室温イオン性液体(CRTILs)は不斉反応場としての利用が試みられている。

この様な背景から, Baoら²⁾は天然アミノ酸を用いたCRTILsの合成について検討している。しかし, Baoら²⁾の不斉源の導入方法はイミダゾリウム環の1位の窒素に光学活性なアミノ酸を導入したCRTILs合成である。この方法で合成を行った場合, 4と5位炭素上には置換基を導入することができない。4と5位炭素上へのアルキル置換基導入はイミダゾリウムの融点を下げるだけでなく, より脂溶性を増加させることができ, 有機反応場としての利用価値は

高くなる。そこで, Mlostonら^{3,4)}は4と5位の炭素上への置換基導入したCRTILsを合成することを目的とし, diacetylmonooximeとアミノ酸メチルエステルとの縮合反応から目的とするイミダゾールの合成に成功した。このようにCRTILsのカチオンのキラリティーは適当な不斉源を用いることで達成できる。しかし, アニオンのキラリティーについてはそれほど検討されておらず, 更には双方にキラリティーを持たせたCRTILsの合成については殆どない。

天然アミノ酸は不斉炭素有し, カルボキシル基とアミノ基の両方の官能基を持っている。そのため, 光学活性を持ったカチオン種を合成できるだけでなく, アミノ酸自身がカウンターアニオンとして作用することも可能である。その上, アミノ酸は非常に安価で入手容易なため, イオン性液体が高価である点を改善することができる。

演者らは光学活性なアミノ酸を原料に, カチオンをイミダゾリウムイオン, アニオンを, アミネートアニオンとするCRTILs合成を目的とし検討を行っている。今回, カチオン部位の合成について報告する。

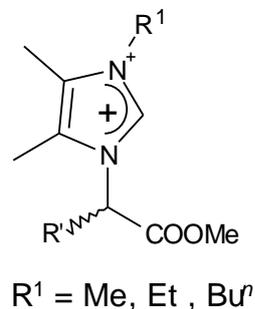


Figure 1. Design of cationic species

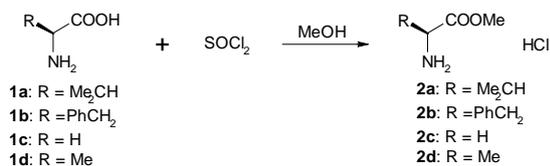
Synthesis of Optically-Active Ionic Liquids

Yuka YAMASHINA and Takashi TSUNO

2. 実験

アミノ酸メチルエステル塩酸塩の合成:

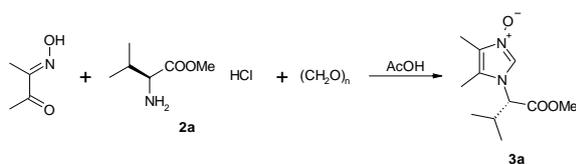
アミノ酸を MeOH 中で懸濁し、冷却しながら塩化チオニルを少量ずつ加え、室温で一晩攪拌した。その混合溶液を減圧濃縮し、残留物は MeOH と Et₂O で再結晶を行い、アミノ酸メチルエステル塩酸塩を得た(2a-d)(~100%)。



Scheme 1

化合物 3 の合成:

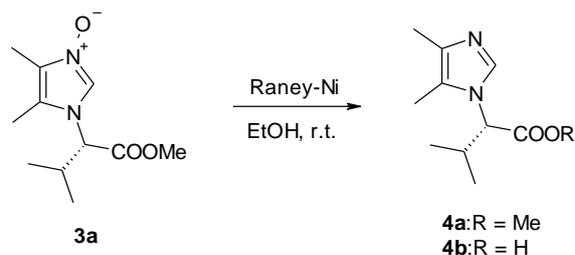
2,3-butanedione 2-oxime (10 mmol), アミノ酸メチルエステル塩酸塩 **2a** (10 mmol), パラホルムアルデヒド (0.83 g)を氷酢酸 (10 mL)中で混合した, その溶液に HCl ガスを 0 °C で 1 h 導入し, 続いて Et₂O (200 ml)を加え, 室温で一晩攪拌した. 反応終了後, 塩酸塩を除去し, Et₂O で洗浄した. 残分を CHCl₃/MeOH (5:1)に溶解し, 過剰の NaHCO₃ で 30 min 攪拌した. 反応溶液をろ過し, 母液の減圧濃縮し, 残分をカラムクロマトグラフィー (SiO₂; CHCl₃, MeOH/AcOEt 7:3, v/v)にかけ, **3a** を得た.



Scheme 2

化合物 4 の合成:

化合物 **3a** - EtOH 溶液に活性化させた Raney-Ni - EtOH 溶液を少量ずつ加えた. このときの反応の進行を TLC (MeOH/AcOEt = 1 : 3)で確認した. 反応終了後, 溶液をセライトに通し, 溶離液を減圧濃縮し, **4a** を得た.



Scheme 3

3. 結果と考察

アミノ酸メチルエステル塩酸塩はどのアミノ酸においても非常に高収率で得た。

2,3-butanedione 2-oxime と **2a** との反応は目的化合物の **3a** とそのエステル部位の加水分解生成物の混合物を与えた. これは, 塩化水素で処理の際, **3a** が加水分解を受けたためである. **3a** は混合物を炭酸水素ナトリウム水溶液で処理することにより, 容易に加水分解化合物を除去しでき, 淡黄色の粘性液体として得た. 続いて, **3a** を Raney-Ni で処理をしたところ, N-O 部位の還元が進行したが, Raney-Ni を処理した塩基の除去が不十分であったため, 加水分解を受けたカルボン酸 **4b** を与えた.

4. 参考文献

- 1) Paczal, A.; Kotschy, A. *Monatsh. Chem.* **2007**, *138*, 1115-1123.
- 2) Bao, W.; Wang, Z.; Li, Y. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 591-593.
- 3) Jasinski, M.; Mloston, G.; Linden, A.; Heimgartner, H. *Helv. Chim. Acta* **2008**, *91*, 1916-1933.
- 4) Mloston, G.; Romanski, J.; Jasinski, M.; Heimgartner, H. *Tetrahedron: Asymmetry* **2009**, *20*, 1073-1080.