アミノ酸を用いた光学活性イオン液体の合成

日大生産工(院) 〇山科 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・サスティ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液体がある. イオン液体とは,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. その性質は通常の塩と異なることから,様々な分野での応用が期待されている. さらに,イオン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できるデザイナー溶媒であるため,目的に応じた新たなイオン液体の創製が可能である.

近年,物理学的性質や化学的性質を制御可能とするいわゆる特定のタスクを行うイオン液体が広範囲で研究されている.このようなイオン液体を機能性イオン液体(FILs)といい,中でもキラルイオン液体(CILs)は,イオン液体中で進行する合成反応に対し,不斉誘起を引き起こし,不斉反応場の提供,不斉認識などの付加価値¹⁾をもたらす.実際,Seddon²⁾らはCILsを反応系で初めて用い,目的生成物を高収率で得たと報告した.このような背景から,近年,光学活性イオン液体(CILs)の研究が盛んに行われている^{3,4)}.

さらに、CILs は 1)キラルカチオンを用いたイオン液体; 2)キラルアニオンを用いたイオン液体; 3) キラルカチオンとキラルアニオンの両方を用いたイオン液体; の 3 種類に分類することができる. 現在, 1)や 2)の研究については数多く報告されているが, 3)の研究についてはほとんど報告されていない.

そこで、演者らは双方のイオンにキラリティーを持たせたイオン液体(Figure 1)を設計した.このイオン液体のカチオン部位は、イミダゾリウム骨格を有しており、環の4と5位炭素上にメチル基が導入されている.このような構造にすることで、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期待できる.他方、アニオン部位は、アミノ酸自身がカウンターアニオンとして作用する構造とし、比較的容易に合成できるよう工夫した.また、アミノ酸のアミノ基をアセチル基に変えたことで、アニオン分子の安定化を図った.このように、双方のイオンにアミノ酸を用いることで、安価な CILs を容易に合成することができる.

本研究で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、アニオンをアセチルアミネートアニオンとする CILs の合成について報告する.

R = Me, Me_2CH , Me_2CHCH_2 , $PhCH_2$

Figure 1. Molecular Design

2. 実験

イオン液体 2 の合成: バリンメチルエステル塩酸塩 (10 mmol), 2,3-butanedione 2-oxime

Synthesis of Optically-Active Ionic Liquids using Amino Acids

Yuka YAMASHINA and Takashi TSUNO

(10 mmol), パラホルムアルデヒド (0.83 g)を加え, 文献 ^{5.6)}に従い, **1**(51%)を誘導した. **1** のクロロホルム溶液に過剰量の BuBr を加え, 室温で 3 日間撹拌した. 溶媒除去残分をエーテル,塩化メチレンの順で洗浄し,ろ過したところ,褐色粘性油状のイオン液体 **2** (50%)を得た (Scheme 1).

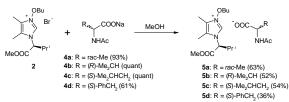
N-アセチルアミノ酸ナトリウム塩 4 の合成: 脱水 MeOH 中で N-アセチルアミノ酸 (3a-d)と NaOCH $_3$ を反応させ, 4a-d (~100%)を得た.

イオン交換反応: イオン液体 2 と *N*-アセチルアミノ酸ナトリウム塩 4 を MeOH 中で混合させ,室温で一晩撹拌した.反応終了後,溶液を濃縮し,塩化メチレンを加え,ろ過した.母液を減圧濃縮して乾燥させ, **5a-d** をそれぞれ63%,52%,54%,38%で得た(**Scheme 2**).

3. 結果と考察

Scheme 1 に示した合成過程を経て、褐色の 粘性液体としてイオン液体 2 を調製した.

2 とアミノ酸ナトリウム塩を用いてアニオン交換反応を行ったところ, 臭化物イオンとアミノ酸アニオンとの交換反応は認められず, 2の原料回収となった. そこで, アミノ酸のアミノ基部分をアセチル基に変えた *N*-アセチルアミノ酸ナトリウム塩(4a-d)を用いて交換反応を行った(Scheme 2). 全ての反応中で NaBr が析出し, ろ過, 洗浄により粘性物質 5a-d を得た.



Scheme 2

粘性物質の 1 H-NMR, 13 C-NMR, IR 測定を行った結果,カチオン,アニオン双方含まれる事を帰属できるスペクトルが得られた. **Figure 2** に **5c** の 13 C NMR スペクトルを示す.低磁場に新たにN-C=O, COO に基づく2つのC=Oシグナルを示し,高磁場領域においてはロイシンのアルキル鎖が認められた.

N-アセチルアミノ酸塩を用いる事で,カチオン,アニオン双方がキラリティーを有するイオン液体の開発に成功した.

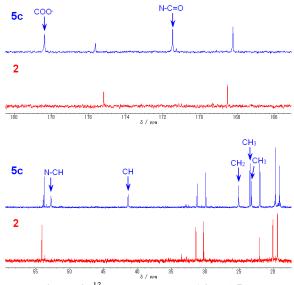


Figure 2. ¹³C NMR spectra of 2 and 5c

4. 参考文献

- 1) Paczal, A.; Kotschy, A. Eur. J. Org. Chem. 2008, 3235-3250.
- 2) Earle, M. J.; McCormac, P. B.; Seddon, K. R. *Green Chem.* **1999**, *1*, 23-25.
- 3) Machado, M. Y.; Dorta, R. Synthesis **2005**, 15, 2473-2475.
- 4) Bao, W.; Wang, Z.; Li, Y. J. Org. Chem. **2003**, 68, 591-593.
- 5) Jasinski, M.; Mloston, G.; Linden, A.; Heimgartner, H. *Helv. Chim. Acta* **2008**, *91*, 1916-1933.
- 6) Mloston, G.; Romanski, J.; Jasinski, M.; Heimgartner, H. *Tetrahedron: Asymmetry* **2009**, *20*, 1073-1080.