

イオン液体中における有機結晶の形成とその分子認識メカニズム

プロジェクト代表者：小玉 康一（理工学研究科・助教）

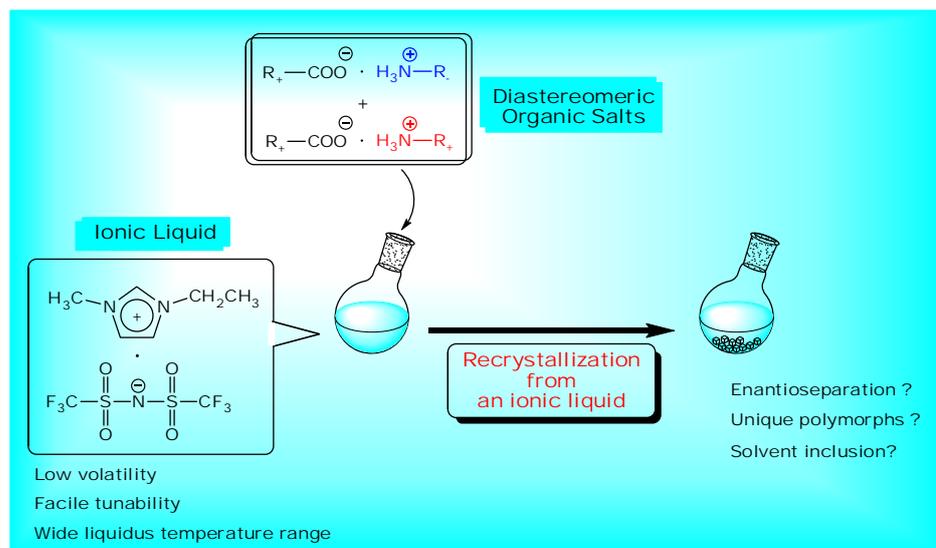
1 背景と目的

イオン液体は「燃えない、揮発しない、電気を通しやすい、熱的・化学的に安定である」などの種々の優れた特徴を兼ね備えており、再利用可能な媒体として近年広い分野で注目を集めている新奇な物質群である。これまでにイオン液体を反応溶媒や電解質、潤滑油などへ応用した研究が盛んに進められているが、イオン液体を結晶化溶媒として利用することに注目した研究は少ない。¹⁾ イオン液体は「イオンのみから成る」という点において通常の分子性溶媒とは大きく性質を異にしており、有機化合物の結晶化にも特異な影響を与えることが予想される。また、イオン液体は構成イオンの組み合わせがほぼ無限であるため、分子認識や結晶多形の細かいチューニングが可能になることが期待される。

一方、我々はこれまでにジアステレオマー塩法による光学分割に関する研究の中で、結晶化に用いる溶媒の誘電率と、ターゲット分子のキラル識別効率との間に大きな相関がある現象を報告している。²⁾ これは溶媒が結晶化の際の分子認識に大きな影響を与えることを示す好例である。

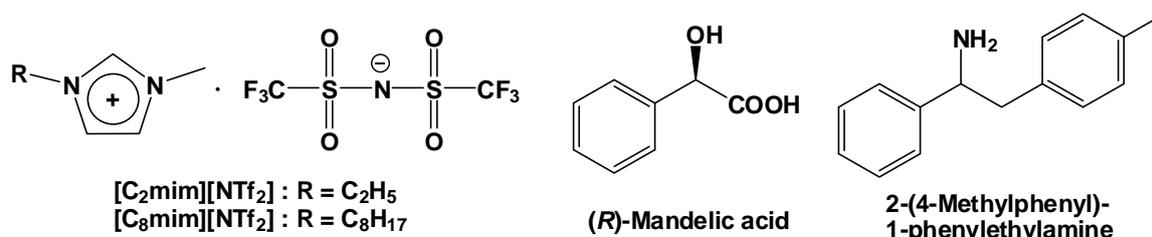
そこで本プロジェクトでは、イオン液体の結晶化溶媒としての応用を目指し、これまでに光学分割が試みられている数種の

有機カルボン酸・有機アミン塩を試料として用い、イオン液体からの結晶化およびその不斉認識能について評価を行った。また、従来の有機溶媒を用いた場合と比較し、得られる結晶多形に与える影響などについて検討することも目的とした。



2 結果と考察

まず、常法に従ってイオン液体の合成を行い、アルキル鎖長の異なる2種の疎水性イオン液体[C₂mim][NTf₂]および[C₈mim][NTf₂]を得た(図1)。次にこれらのイオン液体に対する有機塩の溶解度試験を行った。多くの有機塩は室温下ではいずれのイオン液体にも難溶であったが、加熱によって均一な溶液が得られ、さらに冷却することによって有機塩の固体が得られたことから、イオン液体中における有機塩の加熱→冷却による再結晶が可能であることがわかった。これらのイオン液体は400℃という高温まで安定な液体として存在するため、通常の有機溶媒と比較して、より大きな温度差が利用でき、再結晶に用いるには有利である。



(図1) 用いた化合物の構造

次に光学活性なマンデル酸(MA)を用い、単純な構造のラセミアミンである2-(4-methylphenyl)-1-phenylethylamine (PTE)のイオン液体中における光学分割を行った。この系は用いる溶媒によって不斉認識能が大きく変化することが知られている。³⁾ イオン液体のみを溶媒に用いた場合は溶媒の高い粘性と析出する塩の形状のため、結晶と母液との分離が困難であった。そこで溶媒としてイオン液体とエタノールの混合溶媒(1:1 v/v)を検討した。光学分割の結果を(表1)に示す。この系においてはイオン液体を添加することによる不斉認識能の反転などは見られなかった。エタノールと[C₂mim][NTf₂]の混合溶媒から得られた塩の単結晶X線構造解析を行ったが、得られた結晶は従来の有機溶媒を用いた場合に報告されているものと同じ構造であることがわかった(図2)。分割効率是用いる溶媒の混合比に大きく依存することが考えられ、再現性も含めたさらなる検討が必要である。

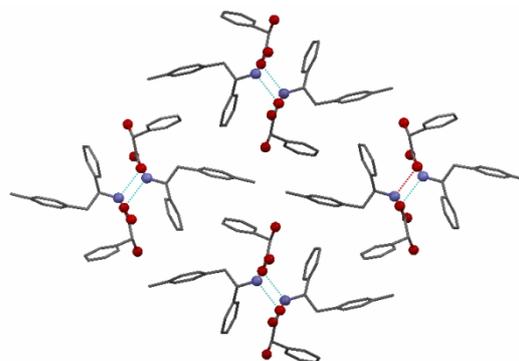
(表1) イオン液体中における光学分割の結果

Entry	Solvent	Yield	Ee
1	[C ₂ mim][NTf ₂]/EtOH	59%	0%ee
2	[C ₈ mim][NTf ₂]/EtOH	52%	49%ee(S)
3 ^{a)}	H ₂ O/EtOH	118%	48%ee(R)
4 ^{a)}	EtOH	32%	96%ee(S)
5 ^{a)}	2-Propanol	108%	1%ee

a) Data reported in Ref. 3.

3 まとめと今後の展望

以上のように、イオン液体を溶媒として用いることによって、有機塩の再結晶および光学分割が可能であることがわかった。イオン液体の広い液体温度範囲を生かし、効率のよい再結晶が可能であることは大きな利点である。一方でイオン液体の高い粘度は再結晶操作には不利であり、現在の問題点として挙げられる。これまでのところ、イオン液体のユニークな特性を生かした結果は得られていないが、今後はさらに有機塩や溶媒の混合比なども含めた詳細な検討を行い、分子認識能が変化するメカニズムを調べる予定である。



(図2) (R)-MA·(S)-PTE の結晶構造

4 参考文献

- 1) W. M. Reichert, J. D. Holbrey, K. B. Vigour, T. D. Morgan, G. A. Broker, R. D. Rogers, *Chem. Commun.*, **2006**, 4767.
- 2) K. Taniguchi, M. Aruga, M. Yasutake, T. Hirose, *Org. Biomol. Chem.*, **2008**, 6, 458.
- 3) K. Sakai, R. Sakurai, H. Nohira, R. Tanaka, N. Hirayama, *Tetrahedron Asymmetry*, **2004**, 15, 3495.