



脂溶性と水溶性を変換可能な新規なイオン液体の創成 Development of new ionic liquids changeable their solubility toward water and organic solvents

白松勇人、川本拓治、上村明男（山口大学大学院創成科学研究科）

イオン液体は常温で液体を示す有機塩であり、その高極性、高沸点性、さらに化学反応の加速効果や、様々な物質を溶かすことから新規な溶媒として注目されている。イオン液体はカチオンとアニオンを種々自由に組み合わせることで、目的に合わせた構造および機能を設計できるテラーメード溶媒としても注目されてきている。また回収再利用性にも優れているので、グリーン溶媒としての活用も注目されてきている。いくつかのイオン液体の中でも我々はトリフルオロメタンスルホンアミド(TFSA)を対アニオンとするイオン液体に着目した。このイオン液体はイオニシティーが高く、その結果高極性であるので、このイオン液体中で化学反応を行えば反応加速の効果が期待できる。しかし一方で、TFSA は一般に高い脂溶性を示すため、水には抽出されにくい特性を持つ。ここにイオン液体の問題点がある。一般にイオン液体を反応溶媒として用いた場合、目的生成物とイオン液体の分離は、イオン液体の高沸点性のため、一般的な有機溶媒のような蒸留による分離は不可能である。このため、液-液抽出分離が最も容易で実質的な分離方法となる。しかし高い脂溶性を示す TFSA を有するイオン液体中で有機反応を行った場合、目的生成物が脂溶性生成物になることが多いため、反応に用いると液-液抽出分離によるイオン液体の除去が行えず目的生成物の救出が絶望的となる。そこで、イオン液体そのものの脂溶性を水溶性に変換してしまえば、液-液抽出分離によるイオン液体の除去が可能となり、この問題を一気に解決できる有用な方法を提供できると考えた。しかしこれまでにそのような溶解性を大きく変化させるイオン液体の報告例はない。我々は脂溶性の高い TFSA アニオンを持つイオン液体のカチオン部分に、水溶性が期待できるジオールをアセタール保護して[PGA][TFSA]を合成すれば、反応終了後穏和な酸処理で保護基を脱着することでイオン液体の脂溶性と水溶性を変換するアイデアを着想した。またジオール型イオン液体[GA][TFSA]はアセタール化によって元の脂溶性イオン液体[PGA][TFSA]に変化できると考えた。そこで、このような新規なイオン液体の開発に取り組み、その合成に成功した。



アセタール型イオン液体[PGA][TFSA]はマンニトールから 5 段階で収率よく合成できた。一度の操作で 50 g 程度の合成も可能であった。このものは水に溶けにくく、液-液抽出では有機溶媒に抽出された。一方アセタールを 0.4M 希塩酸や触媒量の Nafion 存在下加水分解したイオン液体[GA][TFSA]は水に均一に溶解し、液-液抽出では水に抽出されやすかった。すなわちイオン液体の分離除去に新しい方法を開発することに成功した。加水分解後のジオール型イオン液体[GA][TFSA]は通常のアセタール化反応で容易にアセタール型の[PGA][TFSA]に戻すことができた。我々の合成したイオン液体は脂溶性と水溶性をコントロールできる新規なイオン液体となることが分かった。

<参考文献>

1) A. Kamimura, Y. Shiramatsu, K. Murata and T. Kawamoto, submitted.

発表者紹介

氏名 白松勇人（しらまつゆうと）
所属 山口大学大学院創成科学研究科
化学系専攻
学年 博士前期課程 2 年
研究室 有機合成化学研究室

