

# 固定化イオン液体触媒の設計と反応機構解明

(東大院新領域) 佐々木 岳彦

takehiko@k.u-tokyo.ac.jp

我々はイミダゾリウム系イオン液体 (1-メチル 3-トリメトキシシリルプロピルイミダゾリウムクロリド) をシリカ担体、メソポーラスシリカ SBA-15 などの固体担体に固定化し、カウンターアニオンの塩化物イオンを金属塩化物と

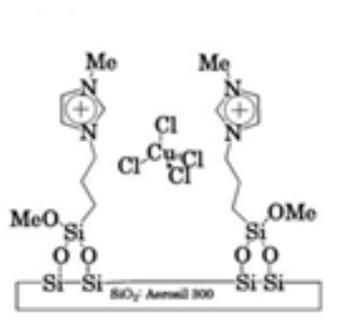


図1 固定化イオン液体触媒のスキーム

反応させることにより固定化イオン液体触媒を開発している (図1)。これらを用いて Kharasch 反応や Suzuki cross-coupling 反応が進行することを報告している [1]。[PdCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>を導入した固定化イオン液体触媒 (ImmPd-IL) について、カルボニレーション反応が進行することが見出された [2] (図2参照)。さらにカルボニル化を伴う

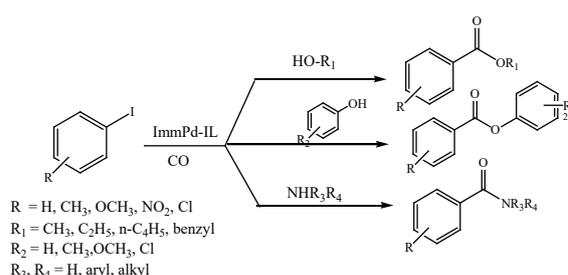


図2 ImmPd-ILによるカルボニレーション反応

Suzuki カップリング反応についても有効であることが見出された [3]。この固定化イオン液体触媒は、様々な遷移金属を中心金属として導入することが可能であることがメリットである。また、グラフェンオキサイドを用いた触媒も発表している [4]。これらの中で、多くの反応について報告している

ImmPd-IL は [PdCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>が (1) カルボニル化

反応、(2) トランスファー水素化反応、(3) 二

酸化炭素固定化反応についての反応活性を示しており、その反応機構の解明を GRRM17 (AFIR) 及び Gaussian09 を用いた計算により行っている。Alkoxy carbonylation 反応 (ヨードベンゼン、一酸化炭素、メタノールから安息香酸メチルが生成) については、AFIR 計算により、[PdCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>への吸着状態として 379 種類の構造が得られた。更に、塩化物イオンがはずれて、カルボニルが配位する中間体や、ヨウ化物イオンが脱離して、Pd にフェニル基が吸着した中間体が求められた。また、トランスファー水素化反応についても重要な中間体が求められた。これらを含めた反応機構に関して当日紹介する。

[1] T. Sasaki, C. Zhong, M. Tada, and Y. Iwasawa, *Chem. Commun.* 2506-2508 (2005).

[2] M.V. Khedkar, T. Sasaki and B.M. Bhanage, *ACS Catal.* (2013) **3**, 287-293.

[3] M.V. Khedkar, T. Sasaki and B.M. Bhanage, *RSC Advances*, (2013), **3**, 7791-7797.

[4] V.K. Gaikwad, V.B. Saptal, K. Harada, T. Sasaki, D. Nishio-Hamane, and B.M. Bhanage, *ChemNanoMat*, **4**, 575-582 (2018).