

## 固定化イオン液体触媒の配位子交換と反応機構

東大院新領域 佐々木岳彦

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

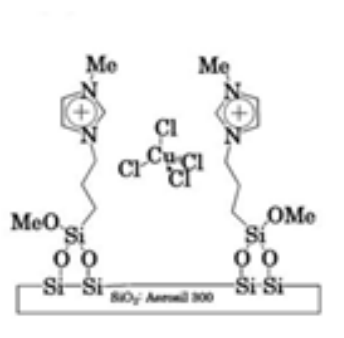


図1 固定化イオン液体触媒のスキーム

ウンターアニオンの塩化物イオンを金属塩化物と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 Suzuki カップリング反応

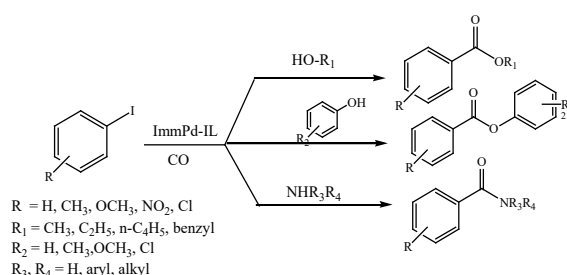


図2 ImmPd-ILによるカルボニレーション反応

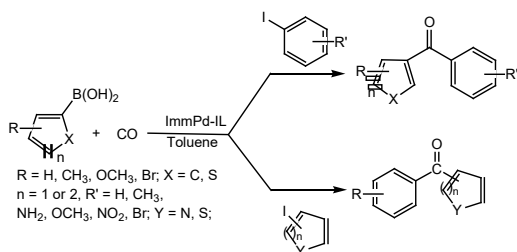


図3 ImmPd-ILによるカルボニル化を伴う

Suzuki cross coupling反応

についても有効であることが見出された。[3] (図3参照)。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。反応の初期段階で重要となるのは、塩化物イオンがはずれて、カルボニルが配位する過程や、トランスファー水素化反応でプロトドナー分子と Pd との相互作用である。詳細は当日報告する。

[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).