

GRRM によるパラジウム含有固定化イオン液体触媒の

カルボニレーション反応の機構解明

(東大院新領域*・Institute of Chemical Technology**) ○佐々木岳彦*・Khedkar Mayur V. **・B.M.Bhanage**

GRRM study for mechanism of carbonylation reactions catalyzed by Pd ion-containing immobilized ionic liquid catalyst

(University of Tokyo, Institute of Chemical Technology) Takehiko Sasaki*・Khedkar Mayur V. **・B.M.Bhanage**

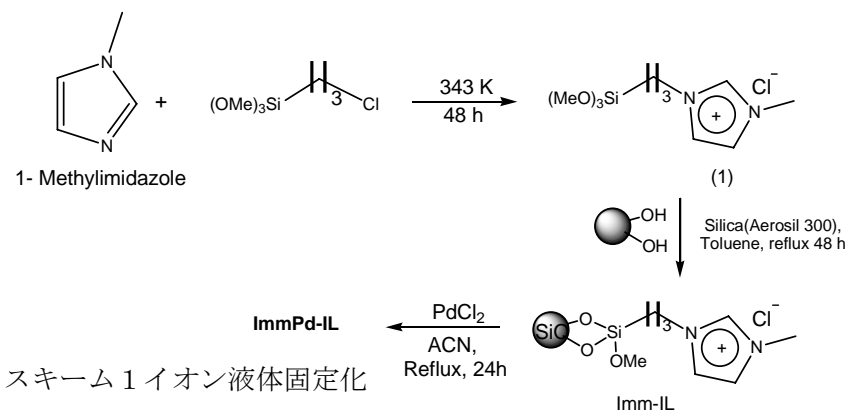
[序] シリカ担体の水酸基に、1-メチルー3-トリメトキシシリルプロピルイミダゾリウムクロリドを反応させることで、固定化イオン液体触媒を調製することができる。[PdCl₄]²⁻アニオンを導入した場合に、ヨウ化アレンと一酸化炭素、アルコール(またはフェノール、アミン)を反応物としたカルボニレーション反応が高効率で進行することが見出された。様々な芳香族エステル化合物、アミド化合物を導く触媒反応として利用可能である。この有効な触媒反応の機構を解明するために、Gaussian09 と GRRM を用いて計算化学的検討を行った。

[計算方法] 構造最適化と反応経路探索には、GRRM¹⁾ と Gaussian09 を用いた。Pd と I の基底関数としては、LANL2DZ、H,C,N,O については、6-311G を用いた。また、密度汎関数として、PBE1PBE を用いた。

[結果と考察]

実験結果として見出されていることをはじめに記述する。我々は、イオン液体の性質を利用して固体触媒を設計する、という観点から、イミダゾリウムカチオンを含むイオン液体分子を担体表面に固定化し、カウンターアニオンとして、金属塩化物イオンを導入し、キャラクタリゼーション、有機合成反応触媒としての応用を行っている^{2,3)}。

スキーム 1 に固定化の手順を示す。様々な遷移金属イオンが容易に導入でき、再使用



可能な触媒系が得られることが利点である。今回は、[PdCl₄]²⁻を導入した触媒 ImmPd_IL を用いて、カルボニレーション反応への適用を行った。

アルコールが反応物の場合に、ヨードベンゼ

ン、一酸化炭素、メタノール、（またはエタノール）の場合の反応は、収率 94-95% で対応する生成物が得られた。更に、ヨードベンゼンの誘導体やアルコールの構造を変えた場合にも、70%以上の収率で生成物が得られることが分かった。各生成物の構造は、NMR 測定により同定している。

触媒を回収して、繰り返し使用した場合も、4回再使用しても、収率は、89%と高い値を示し、本触媒が高活性を維持していることがわかる。アルコールの代わりに、様々な

フェノール誘導体を反応物として使用した場合も、70%以上の収率で対応する生成物が得られており、反応性の高さを示している。

アミン類を反応物とした場合に、1級アミン、または2級アミンを使用した場合、反応が良好に進行した。芳香族アミンだけでなく、脂肪族アミンも80%以上の収率で反応している。なお、ヨードアレンにニトロ基などの電子吸引性の置換基が結合した

場合には収率が下がる傾向が認められた。XPS 測定を行ったところ、Pd 種が、反応によって、還元を受けて、0価のメタリックな Pd 種に変化していることが見出された。

反応機構の計算に当たっては、まず、 $[PdCl_4]^{2-}$ の吸着に関して検討を行った。X線結晶解析の結果からも、このアニオンは平面4配位をしていることがわかっている。このアニオンの状態に関しては、COについても、アミンについても吸着ができないことが分かった。従って、反応過程としてはまず Cl がカルボニル配位子に置換されること、更にもうひとつの Cl がヨードベンゼンに置換されることを仮定してその構造の最適化を行った。この構造を図1に示す。この中間体の C—I 結合が切断して、Pd—I 結合はそのまま保存されて、カルボニル配位子とフェニル基の結合が生成する中間体を経て、更にアルコールと反応することで生成物が生成すると同時に Pd から脱離し、Pd-H 結合が残る、という反応経路について、現在検討を行っている。

本研究は、JSPS-DST 二国間交流事業（共同研究）から支援を受けた。

[参考文献]

- 1) S. Maeda and K. Ohno, *Chem. Phys. Lett.* 404, 95 (2005).
- 2) T. Sasaki, C. Zhong, M. Tada, and Y. Iwasawa, *Chem. Commun.* 2506-2508 (2005).
- 3) T. Sasaki, M. Tada, C. Zhong, T. Kume, and Y. Iwasawa, *J. Mol. Catal. A-Chemical*, **279**, 200-209 (2008).

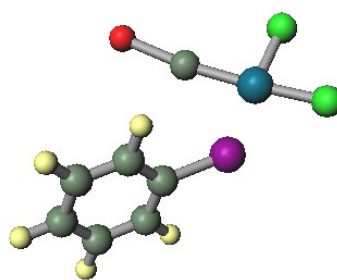
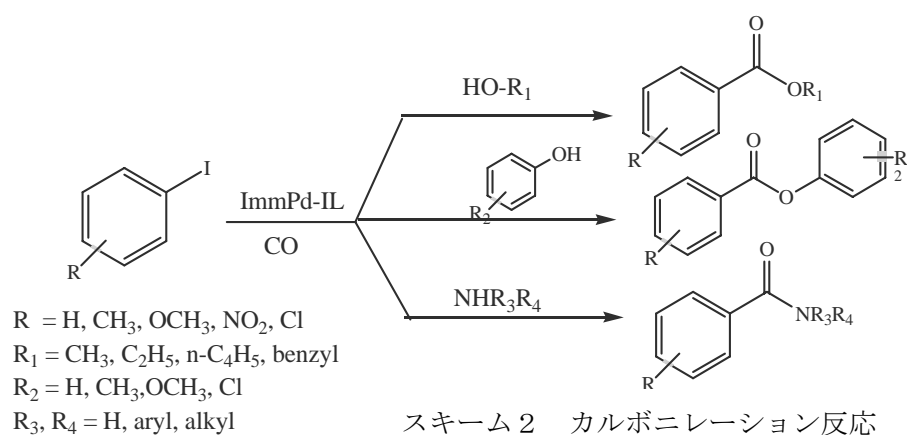


図1 CO とヨードベンゼンが Cl と置換した中間体