

## H204

## 金属塩化物担持イミダゾリウムースチレン共重合体触媒の合成および応用

(東北大多元研) ○喬 焜・(学) 包 全喜・(正) 富田 大輔・(正) 横山 千昭\*

**【緒言】** イオン液体は液体科学の革命とも位置づけられ、物質科学の世界で大きな注目を集めている。また、イオン液体を他の担体に固定化することにより更なる可能性の広がることが期待される。

本研究では、イオン液体をポリスチレンに固定化し、金属塩化物担持イミダゾリウムースチレン共重合体触媒を合成した。また、合成した触媒をアセタール化反応 (Scheme 1) などの有機反応へ応用し、その機能性と汎用性について検討した<sup>1</sup>。

### 【実験】 1. 金属塩化物担持イミダゾリウムースチレン共重合体触媒の合成

スチレンモノマー (50.0 mmol) と 1-ブチル-3-ビニルイミダゾリウム塩 ([BVIIm][X], X = Cl, Br, BF<sub>4</sub>, PF<sub>6</sub>, 5.0 mmol) をエタノールに溶解させ、凍結脱気後に開始剤として AIBN (5.0 mmol) を添加した。その後、反応容器内を窒素置換し、80°Cで 48 時間還流撹拌した。反応終了後、濾過・洗浄を行い、室温で 6 時間真空乾燥しイオン液体ースチレン共重合体である PS-[BVIIm][X]を得た (Scheme 2)。

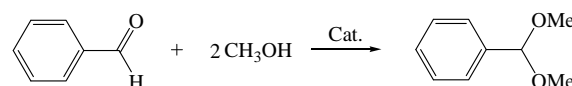
PS-[BVIIm][X] (2.0 g) と金属塩化物 (GaCl<sub>3</sub>, ZnCl<sub>2</sub>, CuCl<sub>2</sub>, InCl<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub>, 0.5 mmol) をエタノールに分散させ、室温で 48 時間還流撹拌した。その後、共重合体をソックスレー抽出器を用い、80°Cで 12 時間還流した。還流終了後、共重合体を室温で 6 時間真空乾燥し、金属塩化物担持イミダゾリウムースチレン共重合体触媒である M/PS-[BVIIm][X]を得た。

### 2. M/PS-[BVIIm][X]を用いたアセタール化反応

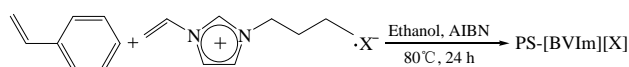
試験管に触媒と基質を加え、所定の温度・時間で加熱・撹拌した。反応終了後、反応生成液を室温まで冷却し、内部標準物を加えた。その後、遠心分離機により生成物を分離し、ガスクロマトグラフィーにより分析した。

**【結果と考察】** Table 1 に各種触媒がアセタールの収率に及ぼす影響を示す。金属の種類によって触媒活性は大きく異なり、Ga/PS-[BVIIm][Cl]の場合、94%の収率でアセタールを得られた。Ga/PS-[BVIIm][Cl]は均一系触媒の[BVIIm][GaCl<sub>4</sub>]と同様の活性を示し、シリカゲル固定化触媒である Ga/SiO<sub>2</sub>-[BVIIm][Cl]より高い活性を示した。また、広範な基質にも適用し、汎用性のある触媒として応用が可能である。さらに、

Ga/PS-[BVIIm][Cl]は少なくとも 5 回繰り返し使用が可能であり、イオン液体の新しい利用展開としての可能性を明らかにした。



**Scheme 1** Acetalization of benzaldehyde with methanol



**Scheme 2** Preparations of M/PS-[BVIIm][X]

**Table 1** Acetalization of benzaldehyde with methanol in the presence of various catalysts<sup>a</sup>

Catalyst	Loading amount of M (10 <sup>-3</sup> mmol/g)	Yield (%)
Ga/PS-[BVIIm][Cl]	8.86	94
Ga/PS-[BVIIm][Cl]	8.80	91 <sup>b</sup>
Al/PS-[BVIIm][Cl]	8.85	33
Cu/PS-[BVIIm][Cl]	0.92	30
In/PS-[BVIIm][Cl]	9.02	29
Zn/PS-[BVIIm][Cl]	1.12	16
GaCl <sub>3</sub>	---	62
[BVIIm][GaCl <sub>4</sub> ]	---	93
Ga/SiO <sub>2</sub> -[BVIIm][Cl]	7.83	76

a, Reaction conditions: benzaldehyde: 1.0 mmol; methanol: 2.0 g; M: 0.05 % equiv.; temperature: 30 °C; time: 30 min.

b, Recovery yield.

**【結言】** 金属塩化物担持イミダゾリウムースチレン共重合体触媒はアセタール化反応において、高い活性とリサイクル性を示す。金属塩化物担持イミダゾリウムースチレン共重合体触媒を用いることでより高効率なアセタール化反応プロセスの構築が可能であり、アセタール化反応以外の酸触媒が必要な有機合成反応においても多方面での応用が期待される。

### 参考文献

1. Q. Bao, K. Qiao, D. Tomida, C. Yokoyama, *Catal. Commun.*, 10, 2009, 1625-1628

\* Tel, Fax: 022-217-5646 E-mail: chiaki@tagen.tohoku.ac.jp