

シリカゲル固定化触媒を用いる環境調和型有機合成反応

Environmentally Benign Organic Synthesis by the Catalysts Immobilized on Silicagel

新潟大学 大学院自然科学研究科 教授 萩原 久大
HAGIWARA HISAHIRO

Graduate School of Science of Technology, Niigata University

1. はじめに

私達は、環境に調和し、かつ一般性および実用性のある反応の開発とそれらの応用を研究テーマの一つとしている。反応効率が良いこと、副生成物および排出物が少なく無害であること、触媒、溶媒のリサイクル使用が可能であること、さらには溶媒が環境に対応していること、などに視点を置いている。

反応効率の視点からは、触媒反応が望ましい。近年、均一系触媒が盛んに研究され、不斉触媒を含めて素晴らしい機能を持った触媒が多く開発されている。これらの触媒は明確な構造を持ち、その構造を変化させることにより触媒活性のチューニングが可能である。そのため、高い反応性と選択性が実現されてきた。しかし、これら均一系触媒の弱点はその安定性にある。多くは熱や酸素や湿気に敏感であり、特に金属錯体系触媒はクラスター化によって活性を失い易い。これが均一系触媒のリサイクル使用上の主たる問題点となっている。それに加え、触媒回転率(ターンオーバー数、以下TONと略記)がそれほど良くない。

固体触媒はこれに対し相補的な性質を持っている。安定で容易に分離でき、そのためリサイクル使用可能である。しかしその構造が必ずしも明確でないため、触媒活性のチューニングが難しい。高度な変換反応への展開、たとえば不斉炭素-炭素結合形成反応などは緒に就いたばかりである。

両者の特長を取り入れ、高い活性と安定性、リサイクル性を満足させる簡便な方法の一つとして、均一系触媒を液相あるいは固相に固定化する方法がある。本

稿では、シリカゲル固定化触媒を用いたアルデヒドの直接的な求核反応およびMizoroki-Heck反応を中心に、最近の私達の研究例をまとめた。

2. 液相および固相触媒担体

他の溶媒に溶解せずかつ揮発性の無い溶媒があれば、液相触媒担体として使うことができる。既知の均一系触媒を単に溶解させるだけで済むので、極めて簡便な固定化法となる。加えて、これまで蓄積されてきた均一系触媒の性質をそのまま利用することができる。このような目的で、これまでもポリエチレングリコールや水などが利用されてきた。しかし、反応の一般性、反応後に生成する塩の除去などに問題点が残る。その点、非脂溶性、非水溶性、非揮発性という際立った性質を持つイオン液体は、液相触媒担体として注目に値する。

固相担体に化学的あるいは物理的に触媒残基を担持する方法は、より一般的である。無機固体担体として、シリカゲル、アルミナ、ヒドロキシアパタイト、ゼオライト、クレイ、モレキュラーシーブスなど様々な材料が考えられ、使われてきた。無機担体ばかりでなく、ポリマーや最近では dendrimer のような高分子担体も利用されている。しかし、高分子担体はその合成に高価な試薬を必要とする場合がある。多段階反応や重合反応を使うなどの他、担体合成試薬の残留の問題点も少なくない。

これらの中でシリカゲルは、溶媒によって膨潤しない、そのため反応溶媒の選択肢が広い、低分子量の不純物を含まない純粋なものが得られる、多孔質構造を持つ、広い比表面積を持つ、成型しやすい、適度な比重

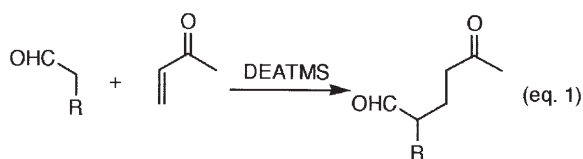
を持っている、経済的である、機械的、化学的に安定である、など多くの利点を持っている¹⁾。

このような中で、私達は固相担体としてのシリカゲルと液相担体としてのイオン液体、および両者の組み合わせに着目した。

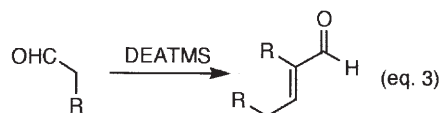
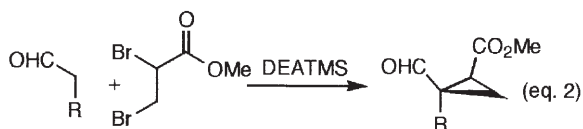
3. アミン担持シリカゲル触媒によるアルデヒドの直接的求核反応

アルデヒドは重要な合成素材であり、とくに求電子試薬として優れた性質を持っている。これに対し、アルデヒドを求核試薬として直接用いた例は希である。それはアルデヒドのエノラートあるいはエノールエーテル種を定量的に発生させることが困難なためである。そのため、一旦エナミンやエノールエーテル種に変換した後、求核反応に用いざるを得ない。しかしこれらは一般的に不安定であり、その合成収率にも問題が残る。

この問題に対し、私達はジエチルアミノトリメチルシラン (DEATMS) がアルデヒドの直接的1,4-求核反応に有効な触媒であることを見出した²⁾。DEATMSの役割はin situでのアルデヒドのジエチルエナミンの生成であり、適度な不安定性を持つジエチルエナミンが中間体となりジエチルアミノ基を移動させつつ触媒サイクルを回している。反応後は抽出操作を必要とせず蒸留のみで済み、また廃棄物も少量のシロキサンとジエチルアミンのみであるため、実用性が高く簡便かつ環境に対応した5-ケトアルデヒドの合成法である (eq.1)。



この反応はアルデヒドの直接的求核反応、すなわちドミノ型反応による三員環形成反応 (eq.2)、自己アルドール反応による α,β -不飽和アルデヒドの合成 (eq.3) にも展開することができた。反応条件は温和であり、酸あるいは塩基に弱い置換基、たとえばOTHP、OAc、OTBDMS基も脱保護されることはない。



これらの反応をより環境対応度が高く持続性のあるものとするため、アミン部を固定化したアミン担持シリカゲルを触媒として用いることを検討した。

アミン担持シリカゲルの調製にはゾルゲル法もあるが、市販のシリカゲルを用いシランカップリングにより担持するポストモディフィケーション法が便利である。手ごろに使えるのはアモルファスシリカゲルである。私達は主としてカルムクロマト用の球状シリカゲルを用いた。回収性を考慮してモレキュラーシーブスの様な形状をもつシリカゲルペレットへの担持もおこなった。また、蜂の巣状の細孔構造を持つFSM-16メソポーラスシリカゲルも最近注目されている。ナノメートルサイズの細孔径をコントロールして作ることができるため、鋳型効果が期待できる。

アミン残基の担持操作は、炭化水素系溶媒中でシリカゲルとシランカップリング剤を加熱するのみで良い³⁾。この方法で1級、2級、3級アミン残基をアモルファスおよびメソポーラスシリカゲルに担持した (Fig. 1)。アミン残基の担持量は、燃焼分析により求めることができる。通常はグラム当たり0.7~1ミリモルの担持量で、この値は表面上のシラノールのほぼ半分がグラフトされたことを示している。

こうして調製した3種類のアミン担持シリカゲルを触媒として、アルデヒドの直接的求核反応の検討を行った。

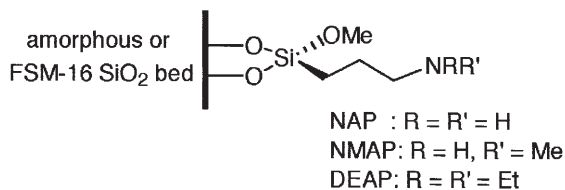
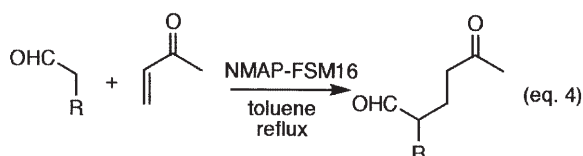


Figure 1

N-メチル-3-アミノプロピル残基を担持したFSM-16メソポーラスシリカゲル (NMAP-FSM16) は、トルエン中アルデヒドのビニルケトンに対する直接的な1,4-付加反応の効率的な触媒となった (eq.4)⁴⁾。アモルファス担

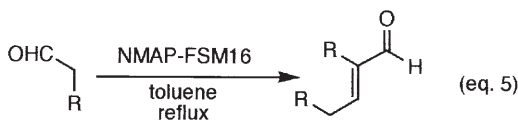
持シリカゲルあるいは均一系2級アミン触媒よりも好収率で5-ケトアルデヒドを与えた。反応後は希薄な K_2CO_3 水溶液、つづいて水で洗浄するのみで数回のリサイクル使用が可能であった。反応条件が温和なため、酸あるいは塩基に弱い置換基を持つ基質にも対応する。この反応は MgO 、ハイドロタルサイト等の従来型の固体塩基触媒では全く進行しない。



R = C_8H_{17} , 57%
R = C_6H_{13} , 88%
R = C_4H_9 , 87%
R = C_2H_5 , 88%

4 uses, 67% average yield

また、このシリカゲルは、アルデヒドの直接的な自己アルドール縮合の触媒としても、均一系のアミン触媒よりも高い活性を示し、 α,β -不飽和アルデヒドを好収率で与えた (eq.5)⁵⁾。この反応においても、シリカゲルは簡単に回収でき、数回のリサイクル使用が可能であった。



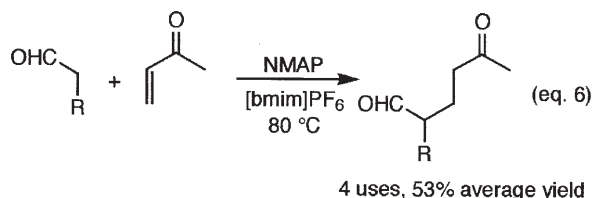
R = CH_3 , 83%
R = CH_3CH_2 , 84%
R = C_8H_{17} , 93%
R = $PhCH_2$, 44%

4 uses, 78% average yield

このようにアルデヒドの直接的求核反応に対するアミン担持シリカゲル触媒の有用性が示されたが、シリカゲル固定化触媒をさらに液体に固定化することにより、触媒のみならず反応溶媒を含む反応系全体のリサイクルを試みた。

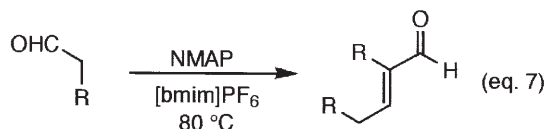
液体固定相としてイオン液体 $[bmim]PF_6$ を用いアルデヒドの直接的1,4-付加反応を検討した (eq.6)⁶⁾。 $[bmim]PF_6$ は、酸素と湿気に対する安定性、合成しやすいこと、非水溶性和非脂溶性が高いこと、などから選んだ。この反応系の場合、収率および取り扱いやすさの点から比較すると、*N*-メチル-3-アミノプロピル基担持 FSM-16 メソポーラスシリカゲル触媒より *N*-メチル-3-アミ

ノプロピル基担持アモルファスシリカゲル触媒 (以下 NMAP と略記) の方が優れていた。生成物の抽出は、ジエチルエーテルを加え攪拌した後、上層のエーテル層をデカンテーションによって単離した。この反応系では触媒の単離とアルカリ洗浄による活性化の必要がない。



4 uses, 53% average yield

さらに NMAP 触媒を $[bmim]PF_6$ に固定化した反応系はアルデヒドの直接的自己アルドール縮合反応にも有効であり、 α,β -不飽和アルデヒドを与えた (eq.7)³⁾。反応条件は非常に温和であり、酸あるいは塩基に弱い置換基が存在しても問題はなかった。パウダー状の NMAP を当初用いたところ、リサイクル実験で収率にばらつきがあった。この問題は、ペレット状のシリカゲルを用いることにより解決した。さらにイオン液体と触媒との間の比重差が大きくなった結果、生成物の抽出操作が容易になった。この NMAP 触媒をイオン液体と組み合わせた反応系は、少なくとも8回までリサイクル使用可能である。



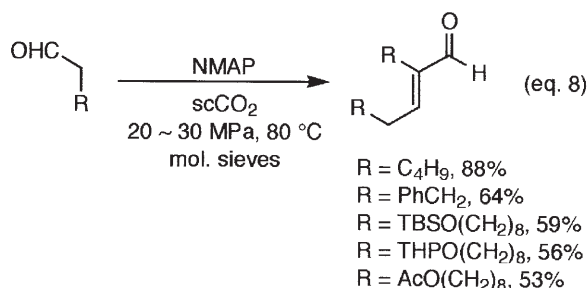
R = C_8H_{17} , 83%
R = $PhCH_2$, 81%
R = $TBSO(CH_2)_3$, 82%
R = $THPO(CH_2)_8$, 78%
R = $AcO(CH_2)_8$, 51%

5 uses, 77% average yield

4. アミン担持シリカゲル触媒による超臨界二酸化炭素中でのアルデヒドの直接的自己アルドール反応

超臨界二酸化炭素は、毒性が少なく不燃性であり容易に除去できること、比較的温和な条件で臨界点に達すること、などから環境対応型の反応媒体として注目されている。NMAP は、超臨界二酸化炭素中アルデヒドの自己アルドール縮合反応に関しても触媒活性を示

した(eq.8)⁷⁾。アミンと二酸化炭素はカルバミン酸を生成しやすいが、超臨界二酸化炭素中でも活性を示すことは興味深い。この反応条件も温和で、酸あるいは塩基に弱い官能基も安定である。反応後の処理の簡単なことも特長となる。

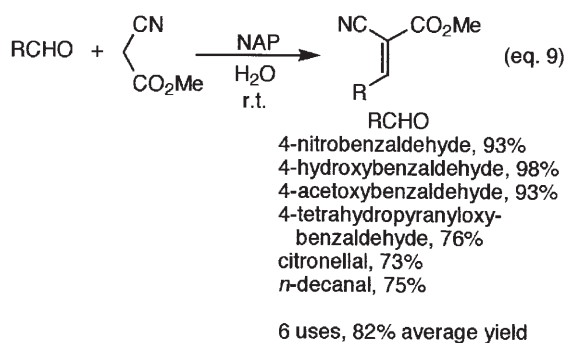


5. アミン担持シリカゲル触媒による水溶媒でのKnoevenagel反応

Knoevenagel反応は活性メチレン化合物のアルデヒドへの求核反応であり、生成物はDiels-Alder反応の親ジエン成分などとして有用であるため、多くの反応例が報告されている。不均一系触媒も検討されてきたが、温和で基質一般性が高く環境にも対応した反応条件は知られていない。

水は毒性が無いこと、安価であること、不燃性であることなどから、環境対応型の反応媒体として様々な利点を持っている。

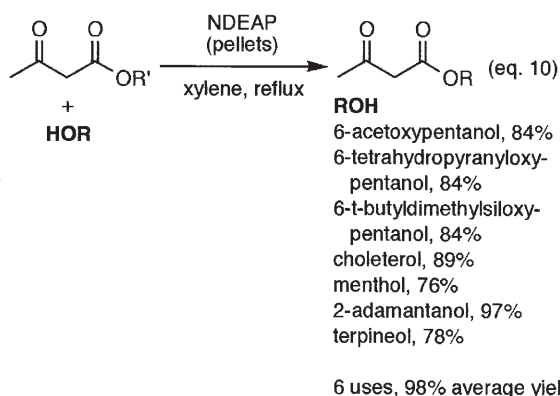
アミン担持シリカゲルは、固定化分子触媒として水溶媒でのKnoevenagel反応にも有効であった(eq.9)⁸⁾。3-アミノプロピル基担持シリカゲル(以下NAPと略記)を用いると、反応は室温で進行した。Knoevenagel反応が脱水反応であることを考えると、興味深い結果である。反応は有機溶媒中よりも好収率かつ短時間で進行する。従来法と比較すると芳香族アルデヒドのみならず脂肪族アルデヒドとも反応し生成物を与えること、水を溶媒とするにもかかわらず酸および塩基に弱い置換基を持つ基質も安定に反応すること、などが特長である。マロニトリルも同様な反応性を示した。この触媒は平均収率82%で少なくとも5回リサイクル使用可能であった。これに対しn-ヘキサン中でのリサイクル実験では3回目以降収率が低下し、触媒のアルカリ洗浄による活性化が必要であった。マロニトリルの反応ではTONが9,000と、固定化分子触媒としては極めて高い活性を示した。なお、水相はリトマス試験紙で中性であった。



6. アミン担持シリカゲル触媒によるエステル交換反応

β-ケトエステル類はアルキル化や縮合反応など様々な反応の基質として重要である。ジケテンの入手が限られ使用にも注意が必要であるため、これらの合成には主としてアセト酢酸メチル類のエステル交換反応が用いられてきた。しかし、これまで均一系、不均一系を併わせて数多くの触媒系が用いられてきたが、多官能性基質に対応、しかも操作性、経済性を満足する反応例は少なかった。

いくつかのアミノ基担持シリカゲルを調べたところ、N,N-ジエチル-3-アミノプロピル基担持シリカゲル(以下NDEAPと略記)が、キシレン加熱還流下β-ケトエステルのエステル交換反応に有効であった(eq.10)⁹⁾。反応の基質一般性は高く、3級アルコール、酸あるいは塩基に敏感な官能基を持つ基質にも有効である。触媒はなんら前処理することなく平均収率98%で少なくとも5回のリサイクル使用が可能であった。



7. イオン液体によるPd(OAc)₂の固定化とMizoroki-Heck反応への応用

分子触媒のシリカゲル上への固定化に続いて、イオ

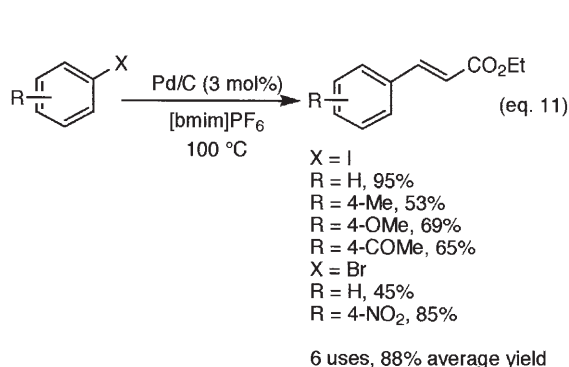
ン液体による金属触媒の簡便な固定化について検討した。

7.1. イオン液体への固定化とMizoroki-Heck反応

Mizoroki-Heck反応(以下M-H反応と略記)は一般性が高く、様々な官能基に対応できる非常に有用な炭素-炭素結合形成反応であり、極めて多くの反応例が知られている。しかし、Pd触媒が容易にクラスター化しリサイクルが難しいこと、特別な配位子を用いた例を除くと触媒効率が必ずしも良くないことなどの問題点があった。

そこで、液相に均一系あるいは不均一系触媒を固定化するという考え方にに基づき、M-H反応の展開を図った。はじめにいくつかの均一系パラジウム触媒を用いて[bmim]PF₆中で反応を行ったところ、ほぼ満足すべき結果が得られた。

続いて、生成物をイオン液体から抽出する際の触媒のロスを防ぐため、不均一系触媒を用いる反応を検討した。Pd/Cは安価で安定な触媒であるが、これまで炭素-炭素結合形成反応触媒として使われることが少なかった。このPd/Cを用いたところ、イオン液体中で反応は活性化され配位子が存在しなくても、好収率で反応が進行し、桂皮酸エステルを与えた(eq.11)¹⁰⁾。ヨードベンゼン誘導体の芳香環上に電子吸引基や供与基が存在しても反応性に影響が無く、またブロモベンゼン誘導体も反応する。塩基の中ではトリエチルアミンが最も良く、無機塩基では収率が低下した。アクリル酸エステルのみならずアクリロニトリルやスチレンも反応し、対応する生成物を与えた。Pd/Cは生成物抽出後もイオン液体相に留まり、このイオン液体相は平均収率88%で少なくとも5回のリサイクルが可能であった。リサイクル2回目からは若干の収率の低下が見られたが、これは副生するアンモニウム塩によるものであり、水洗で除くことにより触媒活性を回復できた。



7.2. 順相シリカゲルへの固定化とMizoroki-Heck反応

イオン液体はリサイクル可能な溶媒であるが、反応媒体としてのコストを考慮に入れ、より経済的かつ簡便な方法を検討した¹¹⁾。イオン液体の非脂溶性、非水溶性、高い粘度を考え、均一系Pd触媒を溶かし込んだイオン液体をアモルファスシリカゲル表面に固定化することができる。

固定化法は極めて簡単である。Pd(OAc)₂を[bmim]PF₆とTHFに溶解させる。その溶液に球状アモルファスシリカゲルを懸濁させ、攪拌後、THFを減圧留去する。つづいてジエチルエーテルで洗浄し、乾燥するとサラサラした粉体を得られる。この方法により、PdCl₂、Pd(PPh₃)₄やPd Blackも固定化することができた。触媒の固定化量は重量の増加より求めた。[bmim]Br、[hmim]PF₆、[bmim](CF₃SO₂)₂Nなど数種のイオン液体を試みたが、固定化性能は[bmim]PF₆が最も良かった。

Pd(OAc)₂を溶解したイオン液体がシリカゲル上にどのように固定化されているかを調べるため、表面分析を行った。SEM(走査型電子顕微鏡)では、固定化前に比べてより鮮明な画像が得られた。さらに拡大画像では一次粒子がはっきりと観測された。この結果は、シリカゲル上にイオン性物質が存在することを示している。またAFM(原子間力顕微鏡)によると表面が非常に平滑であった。EPMA(X線マイクロアナライザー)スペクトルは、リン、フッ素、パラジウム各原子が均等に分布していることを示した。イオン液体の固定化量とシリカゲルの表面積から計算すると、イオン液体はシリカゲル表面に均一に塗布されているとは考えがたい。流動性のある固定化シリカゲルの性状から考えて、酢酸パラジウムを溶解したイオン液体はシリカゲルの空孔内に存在していると考えられる(Fig. 2)。

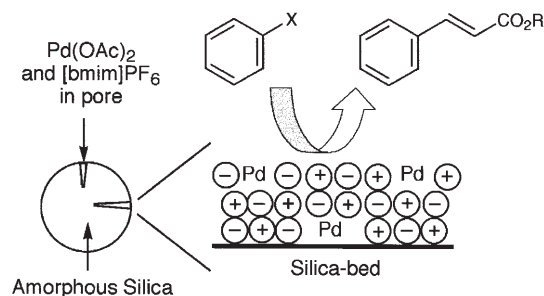
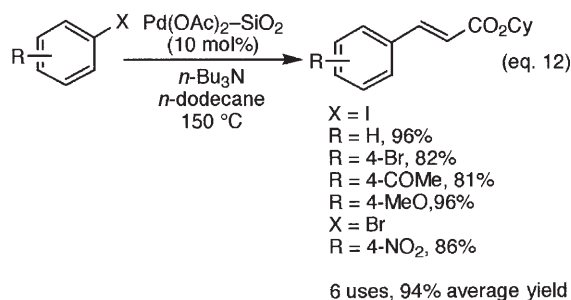


Figure 2

この固定化触媒を用いたM-H反応の最適条件を検討した結果、*n*-Bu₃Nを塩基として*n*-ドデカン中150℃で反応させると良好な結果を与えた (eq. 12)¹¹⁾。前述のイオン液体中でのM-H反応より短時間および好収率で進行し、基質一般性も高かった。また、溶媒である*n*-ドデカンの粘度が低いため、イオン液体溶媒で反応を行うよりも生成物および触媒の単離が容易であった。アクリル酸エステルのみならず、アクリロニトリル、スチレンなども反応した。触媒はリサイクル使用可能で、平均収率94%で少なくとも5回のリサイクルを行うことができた。3回目から収率の低下が見られたが、これは*n*-ドデカンに溶けないアンモニウム塩がシリカゲル表面上に沈着したためであり、実際に触媒の流動性が失われていた。この問題点は、薄いアルカリ溶液で洗浄することにより解決することができた。この固定化触媒の活性は高く、TONは68,000、TOFは8,000 (h⁻¹)に達した。固定化によりPd(OAc)₂が失活せず再使用できること、高いTONを示したことから、Pd(OAc)₂の安定化と活性化がイオン液体に固定することにより成されているものと考えられる。



なお、均一系Pd触媒を逆相系シリカゲルに固定化することもできる。この場合TONは160万という極めて高い活性を示したが、この反応については稿をあらためて紹介したい。

8. 終わりに

シリカゲル担持分子触媒は調製が容易であり、また廃棄に神経を使う必要がない。本研究ではアミン担持シリカゲル触媒を用い主としてエナミン中間体を経る付加反応や縮合反応を扱ったが、さらにさまざまな求核的

反応の触媒として幅広い応用が期待される。簡単に触媒調製が行えること、温和な条件で反応が進行し、加えてリサイクルが可能であること、有機溶媒、イオン液体、超臨界二酸化炭素、水などさまざまな反応媒体に対応できることなど、多くの特長を持っている。

シリカゲル担持触媒については、WightとDavisの総説にくわしい¹⁾。なお、この総説に取り上げられていない最近の報告を文献欄に示した¹²⁻²⁴⁾。メソポーラスシリカゲルの特性を利用した反応、キラル残基を担持したシリカゲルによる不斉合成、有機残基に金属を配位させたシリカゲル触媒などが最近の研究動向であり、多様性を増しつつあることがうかがえる。

また、イオン液体を用いた均一系触媒のシリカゲル上への固定化は極めて簡便であり、この方法も多くの触媒系に展開可能である。これまでも粘度の高い液相を固定相として用いる方法は行われていたが、イオン液体を用いたのはMehnertらの仕事が最初である²⁵⁾。最近では、モレキュラーシーブスに固定化した例も報告されている²⁶⁾。今後が期待される固定化法である。

最後に、本研究を進めるにあたり、終始熱意をもって取り組んでいただいた共同研究者の諸氏に深い謝意を捧げる。

文 献

- 1) A. P. Wight and M. E. Davis, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3589-3614.
- 2) 萩原久大、有機合成化学協会誌, 2002, **60**, 953-962; H. Hagiwara, *Mini Reviews in Organic Syntheses*, 2004, **1**, 169-182.
- 3) J. Hamaya, T. Suzuki, T. Hoshi, K. Shimizu, Y., Kitayama and H. Hagiwara, *Synlett*, **2003**, 873-875.
- 4) K. Shimizu, H. Suzuki, T. Kodama, H. Hagiwara and Y. Kitayama, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 2003, **145**, 145-148; K. Shimizu, H. Suzuki, E. Hayashi, T. Kodama, Y. Tsuchiya, H. Hagiwara and Y. Kitayama, *Chem. Commun.*, **2002**, 1068-1069.
- 5) K. Shimizu, E. Hayashi, T. Inokuchi, T. Kodama, H. Hagiwara and Y. Kitayama, *Tetrahedron Lett.*, 2002, **43**, 9073-9076.
- 6) H. Hagiwara, S. Tsuji, T. Okabe, T. Hoshi, T. Suzuki, H., Suzuki, K. Shimizu and Y. Kitayama, *Green Chemistry*, 2002, **4**, 461-463.
- 7) H. Hagiwara, J. Hamaya, T. Hoshi and C. Yokoyama, *Tetrahedron Lett.*, 2005, **46**, 393-395.

- 8) K. Isobe, T. Hoshi, T. Suzuki and H. Hagiwara, *Molecular Diversity*, **2005**, accepted for publication.
- 9) H. Hagiwara, A. Koseki, K. Isobe, K. Shimizu, T. Hoshi and T. Suzuki, *Synlett*, **2004**, 2188-2190.
- 10) H. Hagiwara, Y. Shimizu, T. Hoshi, T. Suzuki, M., Ando, K. Ohkubo, C. Yokoyama, *Tetrahedron Lett.*, 2001, **42**, 4349-4351.
- 11) H. Hagiwara, Y. Sugawara, K., Isobe, T. Hoshi and T. Suzuki, *Organic. Lett.*, 2004, **6**, 2325-2328.
- 12) G. Demicheli, R. Maggi, A. Mazzacani, P. Righi, G. Sartoria and F. Bigia, *Tetrahedron Lett.*, 2001, **42**, 2401-2403.
アミノプロピル残基を担持したMCM-41をHenry反応の触媒とした。
- 13) H. Ishitani and M. Iwamoto, *Tetrahedron Lett.*, 2003, **44**, 299-301.
メソポーラスシリカゲルを向山型アルドール反応の触媒とした。
- 14) M. Iwamoto, Y. Tanaka, N. Sawamura and S. Namba, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 13032-13033.
メソポーラスシリカゲルをケトンのアセタール化に用いた。
- 15) S. Huh, H.-T. Chen, J. W. Wiench, M. Pruski and V. S.-Y. Lin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 1010-1011.
メソポーラスシリカゲルをニトロアルドール反応に用いた。
- 16) R. S. Timoftea and S. Woodward, *Tetrahedron Lett.*, 2004, **45**, 39-42.
様々な有機残基をシリカゲルペレット上に担持し、触媒としての可能性を論じた。
- 17) E. Cano-Serrano, J. M. Campos-Martin and J. L. G. Fierro, *Chem. Commun.*, **2003**, 246-247.
スルホン酸残基をアモルファスシリカゲルに担持しエステル化の触媒とした。
- 18) R. Ballini, G. Bosica, D. Livi, A. Palmieri, R. Maggib and G. Sartori, *Tetrahedron Lett.*, 2003, **44**, 2271-2273.
N,N-ジエチルアミノ基を担持したアモルファスシリカゲルをMichaelおよびHenry反応の触媒とした。
- 19) Y.-M. Song, J. S. Choi, J. W. Yang and H. Han, *Tetrahedron Lett.*, 2004, **45**, 3301-3304.
シリカゲル上にシンコニン残基を担持し、メソエステルの非対称化に用いた。
- 20) J. M. Fraile, J. A. Mayoral, J. Serrano, M. A. P. Sola and D. Castellnou, *Organic Lett.*, 2003, **5**, 4333-4335.
キラルアミノアルコールをゾルゲル法により担持しEt₂Zn付加の不斉触媒とした。
- 21) E. Dulie`re, M. Devillers and J. Marchand-Brynaert, *Organometallics*, 2003, **22**, 804-811.
Ru錯体をシリカゲル上に担持し、アルコールの酸化反応の触媒とした。
- 22) D. Li, F. Shi, S. Guo and Y. Deng, *Tetrahedron Lett.*, 2004, **45**, 265-268.
ゾルゲル法によりイオン性液体担持シリカゲルを調製し、オキシムの加水分解に用いた。
- 23) R. Anwender, I. Nagl, C. Zapilko and M. Widenmeyer, *Tetrahedron*, 2003, **59**, 10567-10574.
MCM-41にSm(II)を担持し、重合反応の触媒とした。
- 24) K. Yu and C. W. Jones, *Organometallics*, 2003, **22**, 2571-2580.
Zn-ジイミド錯体をシリカゲル上に担持し、交互共重合反応の触媒とした。
- 25) C. P. Mehnert, E. J. Mozeleski and R. A. Cook, *Chem. Commun.*, **2002**, 3010.
- 26) J. Huang, T. Jiang, H. Gao, B. Han, Z. Liu, W. Wu, Y. Chang and G. Zhao, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, **43**, 1397-1399.