イオン液体による触媒固定化： 最近の進歩

福山 高英*
柳 日馨*Ionic Liquids and Catalyst Immobilization. Recent Advances*

Takahide Fukuyama* and Ilhyong Ryu

Transition metal catalysis has found a wide range of applications in organic synthesis. However, the separation of the product from the catalyst as well as its reuse is a major drawback of homogeneous catalysis. The recent emergence of ionic liquids as alternatives to volatile organic solvents also provides an opportunity to affect immobilization of homogeneous catalysts in this unique phase. Segregation of the catalyst in the ionic liquid would allow facile separation of the products and the catalyst and recycling of the catalyst and the reaction medium. This review article focuses on catalytic reactions conducted in imidazole-based ionic liquids from the viewpoint of catalyst immobilization. A low viscosity ionic liquid, [bmim]NTf₂, and its effective use in a circulatory microflow system are also highlighted.

Key words: ionic liquid, catalyst, immobilization, recycle, biphasic workup, microflow system

はじめに

遷移金属錯体触媒を用いた均一系触媒反応は医薬・農薬や、様々な機能性材料等の合成手段として利用されており、有機合成化学の分野において工業的にも重要な分野を構成していることは言うまでもない。一方で、均一系触媒反応を用いたプロセスにおいてはどのようにして触媒の回収・再利用をするかということが常に問題となってきた。

また、均一系触媒反応に限らず有機合成反応においては、揮発性有機溶媒を用いるのが常であったが、こちらも環境汚染の原因となる揮発性有機溶媒の排出削減という課題に直面している。

このような背景で反応メディアに対する再検討が試みられていることは21世紀の時代的要請でもある。有機溶媒に代わりうる新しい反応メディアとしてイオン液体（イオン性液体、イオン性流体、常温融解塩等とも称するが、本稿ではより簡略化した呼称であるイオン液体を用いることとする）^{1,2)}、フルオラス溶媒³⁾、超臨界流体⁴⁾などが最近精力的に研究されている。この中でもイオン液体やフルオラス溶媒は特殊な装置を必要とせず、実験室で簡単に扱えることが魅力である。ISI社のデー

タベース、Web of Scienceで ionic liquid* を用語検索すると1984年から現在までで3400報の論文がヒットし、このうち1400件以上の報告例が触媒反応に関連している（2005年3月時点）。これらの報告例の約9割は2000年以降の報告であり、ここ数年間のイオン液体への注目度の高さが伺える。

イオン液体は電解質の研究対象として大きな関心を集めているが^{1d)}、有機合成反応の反応メディアとして用いる動きは1980年代後半から始まり、この初期の研究ではFriedel-Crafts反応⁵⁾やDiels-Alder反応⁶⁾などが反応例として示された。遷移金属触媒反応への利用も1990年代から始まり、オレフィンの二量化反応⁷⁾、水素化反応^{8,9)}、ヒドロホルミル化反応⁹⁾などについて適用例が報告された。一方でイオン液体に触媒を固定化させることで、触媒の回収・再利用を企てた研究が本格的に行われるようになったのは1999年のEarleらの報告¹⁰⁾からであり、ごく最近である。

イオン液体はイオンのみからなる室温あるいは室温近くで液体の塩であり、イミダゾール系、アンモニウム系、ピリジニウム系、ホスホニウム系のものが一般的である。イオン液体の包括的な理解には他の優れた総説や成書を参照していただくとし^{1,2)}、本稿では特にイミダゾール系イオン液体（図1）とこれを用いる均一系触媒反応に焦点をあて、「触媒の固定化・再利用」の観点から最近の論文に現れた研究成果を紹介する²⁾。

* 大阪府立大学大学院理学系研究科

* Graduate School of Science, Osaka Prefecture University

Fig. 1 Imidazole-based ionic liquids.

1. 触媒の固定化

1.1 カルベン錯体の生成

1999年, Earleらは非水溶性のイオン液体である 3-butyl-1-methylimidazolium hexafluorophosphate (以下 $[bmim]PF_6$ とする) を反応メディアとした Mizoroki (溝呂木)-Heck 反応を報告した¹⁰⁾。反応終了後, ヘキサン抽出によりカップリング生成物をイオン液体から分離することができる。 $[bmim]PF_6$ は水と混じらないため, 続く水との二相系処理により副成するアンモニウム塩の除去が可能となる (スキーム 1)。イオン液体相にはパラジウム触媒が固定化されており, 少なくとも 6 回の利用が可能であることを報告している。

Scheme 1 Mizoroki-Heck reaction in $[bmim]PF_6$. Successive biphasic workup for catalyst recycling.

この場合なぜ触媒がイオン液体相に固定化されるのだろうか。Earleらは系中におけるカルベン錯体の形成が関与していると考えしている。実際にパラジウム, ニッケル, 白金などの 10 族遷移金属種は, イミダゾリウム塩と容易に反応しカルベン錯体を与えることが知られている¹¹⁾。Xiaoらは $[bmim]Br$ 中での Heck 反応に関する研究において, $[bmim]Br$ と $Pd(OAc)_2$ との反応によりカルベン錯体 1, および 2 が系中で生成することを報告した (スキーム 2)¹²⁾。カルベン錯体は分子内にイオン液

体と類似の構造を有するため, イオン液体に効率的に固定化されるものと考えられる。これらのカルベン錯体は Heck 反応に対しいずれも触媒活性を示すことが確かめられた¹²⁾。

Scheme 2

Weltonらは, $[bmim]BF_4$ を用いた鈴木-宮浦カップリングを報告している¹³⁾。系中で 2 つのトリフェニルホスフィンを配位子としたカチオン性パラジウムカルベン錯体 3 が生成し, 触媒活性種として働くことを明らかにしている (スキーム 3)。

Scheme 3

一方我々は $[bmim]PF_6$ を用いた菌頭カップリング反応を報告した¹⁴⁾。一般に菌頭カップリング反応では Pd 触媒と Cu 助触媒が併用されるが, このイオン液体を反応メディアとし, 触媒として二価のパラジウムである $PdCl_2(PPh_3)_2$ を用いると, 銅塩の添加を必要とせず反応は良好に進行することが見出された (スキーム 4)。4 回の繰り返し実験において収率の低下は見られなかった。

この銅塩フリーの反応系においてはホスフィン配位子のない系ではアセチレンの二量化が副反応となる。銅塩フリーの系で収率のよい反応を行うには, パラジウム塩に対して少なくとも 1 当量のトリフェニルホスフィンの添加が有効であることがわかった。このことからトリ

Scheme 4

フェニルホスフィン一分子が配位したカルベン錯体 **4** が活性種であると考えられる。実際に $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ と $[\text{bmim}]\text{PF}_6$ をジイソプロピルアミン存在下反応させると **4** が生成すること、さらに式 1 に従って調製した **4** は高い触媒活性を示すことが確かめられた^{14 b)}。

また $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ を触媒とし、芳香族ヨウ素化合物とアセチレンとの反応を一酸化炭素加圧下で行うと、アセチレンケトンが良好な収率で得られる (スキーム 5)¹⁵⁾。この反応においてもパラジウムカルベン錯体 **4** が高い活性を示す。一方、回収した触媒を再利用させたが活性は若干低下した。

Scheme 5

触媒として用いるカルベン錯体にペルフルオロ置換基を導入すると、フルオラス溶媒への触媒固定も可能となる。フルオラス鎖を有するイオン液体は 1-メチルイミダゾールとペルフルオロデシルエチルヨードとの反応から合成できる。このイオン液体と酢酸パラジウムから調製した、ペルフルオロデシルエチル基を持つフルオラスカルベン錯体を用い、フルオラス溶媒である F-626

(1*H*, 1*H*, 2*H*, 2*H*-perfluorooctyl 1, 3-dimethylbutyl ether) を反応メディアとした溝呂木-Heck 反応は良好に進行した¹⁶⁾。この系においてはアクリル酸をオレフィンとして用いると生成物が反応メディアに不溶な固体として得られるため、ろ過による生成物と触媒の分離が可能である (スキーム 6)。

Scheme 6

1.2 カチオン性錯体, アニオン性錯体による固定

イオン液体はイオンのみで構成されるため、イオン構造を有する錯体を固定化できると考えられる。ここでは最近報告された 2 例を紹介する。

袖岡らはカチオン性パラジウム錯体 **5** を用いたケトエステル類の不斉フッ素化を報告している¹⁷⁾。ここで用いられている $[\text{hmim}]\text{BF}_4$ は、BINAP 系の配位子を有するカチオン性パラジウム錯体を効率的に固定化し、10 回以上の再利用が可能である (スキーム 7)。

Scheme 7

Yao はイオン液体 $[\text{bmim}]\text{PF}_6$ 中でのオスミウム触媒によるオレフィンのジヒドロキシ化を報告している (スキーム 8)¹⁸⁾。反応終了後、エーテル抽出により生成物と触媒とを分離するが、オスミウム錯体が一部有機相にとけ込むため再利用を繰り返すごとに収率の低下が見ら

れた。一方, DMAP を添加して反応を行うと, 錯体の有機相への漏れは抑制され, 再利用を効率的に行うことができる。この場合, DMAP が関与したイオン性のオスミウム錯体 **6** が生成し, 効率よくイオン液体相に固定化されたものと考えられる(スキーム 8)。

Scheme 8

1.3 イオン性配位子による固定化

配位子にイオン性部位を積極的に導入することで触媒のイオン液体への固定化を実現しようとする試みも行われている。[bmim]PF₆ と ClPPH₂ から生成するイオン性のホスフィン配位子 **7** を用いたトルエン/[bdmim]BF₄ (1-butyl-2,3-dimethylimidazolium tetrafluoroborate) 二相系での根岸カップリング反応では, 高い収率でビフェニル誘導体が得られる(スキーム 9)¹⁹⁾。一方, 触媒再利用の実験では 20% 程度の収率の低下が見られており, 改良の余地が残されている。

Scheme 9

Buijsman らは, [bmim]PF₆ 中での Ru 触媒による閉環メタセシス反応を報告している²⁰⁾。第一および第二世代の Grubbs 触媒 **8**, **9** を用いた触媒再利用の検討では, カルベン配位子を有する **9** の方がよりイオン液体中に固定化されやすい傾向はあるが, その効率性は十分なものではなかった(スキーム 10)。

Mauduit, Guillemin らのグループは側鎖にイミダゾリウム塩部位を有するルテニウムカルベン錯体 **10** を合成

Scheme 10

した²¹⁾。この錯体を用いた [bmim]PF₆ 中での閉環メタセシスにおいては, 収率の低下なしに 10 回の触媒再利用が可能であった(スキーム 11)。この報告とほぼ同時期に, Yao らのグループも類似のイミダゾリウム塩を備えたイオン性配位子を有するルテニウムカルベン錯体 **11** を合成し, [bmim]PF₆/CH₂Cl₂ 混合溶媒中での閉環メタセシスについて報告しているが再利用の結果は良好である(スキーム 11)²²⁾。

Scheme 11

1.4 イミダゾール配位子による固定化

イオン液体と類似構造を有するパラジウムカルベン錯体がイオン液体中に固定化されることは先に述べたが, N-配位型のイミダゾール配位子もまたイオン液体と類似の構造を有するため触媒の固定化に有効である。ビスイミダゾール配位子を有するパラジウム錯体 **12** は溝呂木-Heck 反応²³⁾, 菌頭カップリング反応²⁴⁾に対し高い活

性を示し、イオン液体相に効果的に固定化される。特に溝呂木-Heck 反応では収率の低下なく 5 回の利用が可能であることが確かめられた(スキーム 12)。

Scheme 12

1.5 超臨界二酸化炭素による生成物の抽出

ここまで示した例では生成物の抽出は主に有機溶媒を用いて行われている。超臨界二酸化炭素はそれ自身新しい反応メディアとして注目されているが、イオン液体をほとんど溶かさない性質を活かし、イオン液体からの生成物の効率的抽出に用いられている。Jessop らは、[bmim]PF₆ 中でのオレフィンの不斉水素化において、超臨界二酸化炭素による生成物の抽出を行った。用いたルテニウム触媒は超臨界二酸化炭素にほとんど溶解しないため、触媒はイオン液体相に保持され再利用が可能となる(スキーム 13)²⁵⁾。Baker および Tumas らのグループは、ロジウム触媒によるオレフィンの水素化、およびルテニウム触媒による二酸化炭素の水素化をイオン液体/超臨界二酸化炭素二相で行った。反応終了後、生成物は超臨界二酸化炭素にとけ込んでおり、触媒のイオン液体溶液と容易に分離できる²⁶⁾。また最近、触媒を含

Scheme 13

むイオン液体を固定相に、超臨界二酸化炭素を移動相とする連続フロー型の反応も活発に研究されているが、ここでは文献の列挙にとどめる²⁷⁾。

2. 高粘性イオン液体から低粘性イオン液体へ

イミダゾール系イオン液体を用いた触媒反応では [bmim]PF₆ や [bmim]BF₄ が最も頻繁に用いられている。これらのイオン液体は調製が容易であり、空気や水に対する安定性も良いことから広く用いられるようになった。一方、これらのイオン液体の粘性は通常の有機溶媒と比較すると極めて高い([bmim]PF₆; 312 mPa·s (303 K)²⁸⁾, [bmim]BF₄; 233 mPa·s (303 K)²⁹⁾)。イオン液体の場合は種類により粘度は大きく異なり、室温では攪拌が困難なものもある。一般に、基質の拡散速度は溶媒の粘度が高くなる程遅くなる。反応の効率は基質拡散だけで済まらわけではないが、低粘性のイオン液体には反応効率の向上が大いに期待できる。そこで我々は [bmim]NTf₂ (1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide) に着目した。このイオン液体の粘性は低く (52 mPa·s (293 K)²⁹⁾)、シクロヘキサノールと同程度である(表 1)。

Table 1 Viscosity, melting point, and density of ILs.

solvent	viscosity (mPa·s)	mp (°C)	d (g cm ⁻³)
[bmim]PF ₆	312 (25 °C) ^{ref 28}	5	1.36 (30 °C)
[bmim]BF ₄	233 (25 °C) ^{ref 29}	-80	1.20 (30 °C)
[bmim]NTf ₂	52 (25 °C) ^{ref 29}	-5	1.43 (30 °C)
cf. cyclohexanol	68 (20 °C) ^a	20	0.95 (20 °C)

^a 日本化学会編 化学便覧

これまで、[bmim]NTf₂ はヒドロホルミル化反応³⁰⁾、酵素反応³¹⁾、Friedel-Crafts アシル化反応³²⁾などに対して試されているが、パラジウム触媒を用いたクロスカップリング反応における有用性は未確立であった³³⁾。そこで [bmim]NTf₂ を 4 種のクロスカップリング反応に適用した。

パラジウムカルベン錯体 4 を用い、溝呂木-Heck 反応を検討したところ、反応は良好に進行した(スキーム 14)³⁴⁾。[bmim]NTf₂ も [bmim]PF₆ 同様に非水溶性であることから有機溶媒による生成物の抽出後、水処理によ

Scheme 14

る水溶性塩の除去を経て、触媒・反応メディアの再利用を行った。収率の低下なく最低7回の使用が可能であった。

また、鈴木-宮浦カップリング反応、Stille カップリング反応も良好に進行した³⁴⁾。このイオン液体中での菌頭カップリング反応も、銅塩の添加なしに良好に進行する^{14b)}。またコントロール実験では[bmim]PF₆を用いたときよりも反応が速いことがわかった。

このように、いずれのクロスカップリング反応においても、[bmim]NTf₂が優れた反応メディアであることがわかった。

イオン液体中での原子移動型ラジカル反応はすでに大罵らによる報告が知られている³⁵⁾。最近、我々は光/パラジウム系での原子移動型カルボニル化反応³⁶⁾を低粘性イオン液体中[bmim]NTf₂で検討している³⁷⁾。パラジウムカルベン錯体4を用い、2-オクチルヨードと一酸化炭素とアミンとの反応を照射しながら行うとアミドが良好な収率で得られる(スキーム15)。また、回収したパラジウム触媒のイオン液体溶液は再利用が可能である。

Scheme 15

低粘性イオン液体³⁸⁾の開発およびそれを反応メディアとして用いた研究は、今後ますます盛んになるものと予想される。

3. 触媒の固定化から連続マイクロフロー系による触媒リサイクル化へ

これまで、イオン液体への触媒固定化について議論してきたが、ほとんどの反応はバッチ型反応容器で実施さ

れている。我々は、有機相とイオン液体相をとともに移動相とする連続フロー系による触媒リサイクルシステムの構築に興味を持ち、検討を行った。特に数十ミクロンから数百ミクロンオーダーの幅を持つマイクロ空間³⁹⁾を用いるフロー系を検討したが、その理由は、イオン液体の「疎有機性」に配慮し、イオン液体相と基質や反応試薬相の接触界面の面積を飛躍的に増やすことで、高効率混合が達成できるものと期待したところにある(スキーム16)。

[bmim]PF₆を用いたヨードベンゼンとフェニルアセチレンの菌頭反応を40 μmのマイクロチャンネルを有するIMM製マイクロミキサーを用い、フロー系で行ったところ、期待した反応が良好に進行した¹⁴⁾。つづいて[bmim]PF₆を用いる溝呂木-Heck反応をマイクロフロー系で行った。IMM製マイクロミキサーと、滞留時間確保のため内径1000 μmのチューブ型リアクターを直列につなぎ、基質混合物とパラジウムカルベン錯体4の[bmim]PF₆溶液をシリンジポンプによって送液、混合し、加熱下に反応させた。この場合も反応は良好に進行した(スキーム17)⁴⁰⁾。

Scheme 17

Scheme 16 Catalyst recycling combined with continuous microflow synthesis.

マイクロフロー系での反応を加圧一酸化炭素を用いる触媒的カルボニル化反応に対しても検討した。スキーム5に示したアセチレンケトン合成¹⁵⁾を加圧下にマイクロフロー系で実施したところ、効率よくアセチレンケトンが得られた⁴¹⁾。

4. 触媒循環型連続マイクロフローシステムの構築

次に桂皮酸ブチルを与える溝呂木-Heck

Scheme 18 A circulatory microflow system.

反応をモデルに、触媒を連続的に再利用する触媒循環型の連続フローシステムの構築を行った。マイクロフロー反応ユニットには、100 ミクロン幅のマイクロチャンネルを有するマイクロミキサーユニットと送液ポンプを備えたドイツ CPC 社製 CYTOS Lab System を用いた。 $[\text{bmim}]\text{PF}_6$ を用いた反応では高い粘性のため、圧力損失(上流側圧力-下流側圧力)が大きく、ポンプによる円滑送液に支障をきたしたが、低粘性イオン液体 $[\text{bmim}]\text{-NTf}_2$ を用いたところスムーズな送液が可能となり、カップリング生成物が高収率で得られた⁴⁰⁾。

2つのT型マイクロミキサーを生成物の抽出、アミン塩の除去の段階に組み込んだ後処理システムとつなげ、相分離した触媒含有の $[\text{bmim}]\text{NTf}_2$ 相を連続的に再利用できる触媒循環型自動化システムを構築した(スキーム18)。この装置を11.5時間の間、連続運転させたところ115 gのカップリング生成物が得られた⁴⁰⁾。低粘性イオン液体は拡散面から有利であることは先に述べたが、マイクロフロー系による製造システムを構築する上において、圧力損失の問題をクリアできる点も特筆される。

おわりに

本稿ではイオン液体を用いた触媒反応が均一系触媒の固定化の観点から高いポテンシャルを秘めており、その精緻化を目指した最近の研究動向を紹介した。イオン液体は多様なデザインが可能な反応メディアであり、多種多様な構造を有するものが今後とも開発されていくことは間違いないが、有機合成の反応媒体としては、低粘性イオン液体の開発が望まれよう。また、イオン液体の疎有機性は固定化された触媒相と有機生成物相の効率分離を担保しているが、反面、有機基質の構造によっては反応性に影響を及ぼす可能性がある。高効率混合がもたらされるマイクロリアクターの新技术との出会いは、デバ

イス側からの力強い援軍といえる。一方、触媒として用いられるパラジウムに代表される重金属の残留は医薬品合成における懸案となっているが⁴²⁾、触媒固定の完璧性もイオン液体の高純度精製の問題とともに今後の研究課題となろう。

21世紀に入り、もはや反応メディアの選択肢は有機溶媒だけにとどまらない時代に確実に突入している。イオン液体に代表されるデザイン可能な新反応メディアは有機溶媒の代替の位置にとどまることに満足しないであろう。かくして有機合成はさらに自由に、さらに豊富になっていくに違いない。

(2005年2月9日受理)

文 献

- 1) イオン液体に関する成書: (a) P. Wasserscheid, T. Welton, eds. *Ionic liquids in synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim (2003); (b) 大野弘幸監修, 「イオン性液体」, シーエムシー出版(2003); (c) R. D. Roger, K. R. Seddon, eds. *Ionic Liquids-Industrial Applications for Green Chemistry*, ACS Symposium Series 818, American Chemical Society (2002); (d) H. Ohno, ed. *Electrochemical Aspect of Ionic Liquids*, John Wiley and Sons, New York (2005). イオン液体に関する総説: (e) T. Welton, *Chem. Rev.*, 99, 2071 (1999) 解説: (f) 塩谷光彦, 「化学」, 56, 12 (2001)
- 2) イオン液体と触媒反応に関する総説: (a) P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 39, 3772 (2000); (b) C. M. Gordon, *Appl. Catal. A: General*, 222, 101 (2001); (c) R. Sheldon, *Chem. Commun.*, 2001, 2399; (d) J. Dupont, R. F. de Souza, P. A. Z. Suarez, *Chem. Rev.*, 102, 3667 (2002)
- 3) フルオラス化学に関する成書: J. A. Gladysz, D. P. Curran, I. T. Horváth, eds. *Handbook of Fluorous Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim (2004)
- 4) 超臨界流体に関する成書および総説: (a) P. G. Jessop, W. Leitner, eds. *Chemical Synthesis Using Supercritical Fluids*, Wiley-VCH, Weinheim (1999); (b) P. G. Jessop, T. Ikariya, R. Noyori, *Chem. Rev.*, 99, 475 (1999)
- 5) J. A. Boon, J. A. Levisky, J. L. Pflug, J. S. Wilkes, *J. Org. Chem.*, 51, 480 (1986)
- 6) (a) D. A. Jaeger, C. E. Tucker, *Tetrahedron Lett.*, 30, 1785 (1989); (b) M. J. Earle, P. B. McCormac, K. R. Seddon, *Green Chem.*, 1999, 23
- 7) Y. Chauvin, B. Gilbert, I. Guibard, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1990, 1715
- 8) P. A. Z. Suarez, J. E. L. Dullius, S. Einloft, R. F. de Souza, J. Dupont, *Polyhedron*, 15, 1217 (1996)
- 9) Y. Chauvin, L. Mussmann, H. Olivier, *Angew. Chem., Int. Ed. Eng.*, 34, 2698 (1995)
- 10) A. J. Carmichael, M. J. Earle, J. D. Holbrey, P. B. McCormac, K. R. Seddon, *Org. Lett.*, 1, 997 (1999)
- 11) W. A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41, 1290 (2002)
- 12) L. Xu, W. Chen, J. Xiao, *Organometallics*, 19, 1123 (2000)
- 13) (a) C. J. Mathews, P. J. Smith, T. Welton, *Chem. Commun.*, 2000, 1249; (b) C. J. Mathews, P. J. Smith, T. Welton, A. J. P. White, D. J. Williams, *Organometallics*, 20, 3848 (2001); (c) F. McLachlan, C. J. Mathews, P. J. Smith, T. Welton, *ibid.*, 22, 5350 (2003)
- 14) (a) T. Fukuyama, M. Shinmen, S. Nishitani, M. Sato, I. Ryu.

- Org. Lett.*, **4**, 1691 (2002); (b) T. Fukuyama, R. Yamaura, H. Mashima, M. Shinmen, M. Sato, I. Ryu, 投稿中
- 15) T. Fukuyama, R. Yamaura, I. Ryu, *Can. J. Chem.*, in press
- 16) T. Fukuyama, M. Arai, H. Matsubara, I. Ryu, *J. Org. Chem.*, **69**, 8105 (2004)
- 17) Y. Hamashima, H. Takano, D. Hotta, M. Sodeoka, *Org. Lett.*, **5**, 3225 (2003)
- 18) Q. Yao, *Org. Lett.*, **4**, 2197 (2002)
- 19) J. Sirieix, M. Oßberger, B. Betzemeier, P. Knochel, *Synlett*, **2000**, 1613
- 20) R. C. Buijsmann, E. v. Vuuren, J. G. Sterrenburg, *Org. Lett.*, **3**, 3785 (2001)
- 21) N. Audic, H. Clavier, M. Mauduit, J. Guillemin, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 9248 (2003)
- 22) Q. Yao, Y. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 3395 (2003)
- 23) S. B. Park, H. Alper, *Org. Lett.*, **5**, 3209 (2003)
- 24) S. B. Park, H. Alper, *Chem. Commun.*, **2004**, 1306
- 25) R. A. Brown, P. Pollet, E. McKoon, C. A. Eckert, C. L. Liotta, P. G. Jessop, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 1254 (2001)
- 26) F. Liu, M. B. Abrams, R. T. Baker, W. Tumas, *Chem. Commun.*, **2001**, 433
- 27) (a) M. F. Sellin, P. B. Webb, D. J. Cole-Hamilton, *Chem. Commun.*, **2001**, 781; (b) A. Bösmann, G. Franciò, E. Janssen, M. Solinas, W. Leitner, P. Wasserscheid, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **40**, 2697 (2001); (c) P. Lozano, T. de Diego, D. Carrié, M. Vaultier, J. L. Iborra, *Chem. Commun.*, **2002**, 692; (d) P. B. Webb, M. F. Sellin, T. E. Kunene, S. Williamson, A. M. Z. Slawin, D. J. Cole-Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 15577 (2003)
- 28) P. A. Z. Suarez, S. Einloft, J. E. L. Dullius, R. F. de Souza, J. Dupont, *J. Chim. Phys.-Chim. Biol.*, **95**, 1626 (1998)
- 29) P. Bonhôte, A. P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, *Inorg. Chem.*, **35**, 1168, (1996)
- 30) F. Favre, H. Olivier-Bourbigou, D. Commereuc, L. Saussine, *Chem. Commun.*, **2001**, 1360
- 31) S. H. Schöfer, N. Kaftzik, P. Wasserscheid, U. Kragl, *Chem. Commun.*, **2001**, 425
- 32) S. Gmouh, H. Yang, M. Vaultier, *Org. Lett.*, **5**, 2219 (2003)
- 33) Welton らは鈴木-宮浦カップリングにおけるイオン液体のスクリーニングに試している。Ref. 13 c
- 34) S. Liu, T. Fukuyama, M. Sato, I. Ryu, *Synlett*, **2004**, 1814
- 35) H. Yorimitsu, K. Oshima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **75**, 853, (2002)
- 36) I. Ryu, S. Kreimerman, F. Araki, S. Nishitani, Y. Oderaotoshi, S. Minakata, M. Komatsu, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 3812 (2002)
- 37) A. Sugimoto, T. Inoue, T. Fukuyama, I. Ryu, unpublished result.

- 38) (a) H. Matsumoto, H. Kageyama, Y. Miyazaki, *Chem. Commun.*, **2002**, 1726; (b) Z.-B. Zhou, H. Matsumoto, K. Tatsumi, *Chem. Lett.*, **33**, 886 (2004)
- 39) (a) W. Ehrfeld, V. Hessel, H. Löwe, *Microreactor: New Technology for Modern Chemistry*, WILEY-VCH, Weinheim (2000); (b) K. Jähnisch, V. Hessel, H. Löwe, M. Baerns, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 406 (2004); (c) H. Pennemann, P. Watts, S. J. Haswell, V. Hessel, H. Löwe, *Org. Process Res. Dev.*, **8**, 422 (2004)
- 40) S. Liu, T. Fukuyama, M. Sato, I. Ryu, *Org. Process Res. Dev.*, **8**, 477 (2004)
- 41) T. Fukuyama, N. Kamata, R. Yamaura, M. Sato, I. Ryu, *Catal. Today* 投稿中
- 42) C. E. Garrett, K. Prasad, *Adv. Synth. Catal.*, **346**, 889 (2004)

PROFILE

福山高英 大阪府立大学大学院理学系研究科分子科学専攻・助手 博士 (工学)
〔経歴〕 1999 年 3 月大阪大学大学院工学研究科分子化学専攻博士後期課程修了, 1999 年 4 月より日本学術振興会特別研究員 (岡山理科大学 大寺純蔵教授), 2000 年 10 月より大阪府立大学総合科学部物質科学科助手, 2005 年 4 月より現職。2003 年有機合成化学協会研究企画賞。〔専門〕有機金属化学。〔連絡先〕e-mail: [redacted]

柳 日馨 大阪府立大学大学院理学系研究科分子科学専攻・教授 工学博士
〔経歴〕 1973 年 3 月名古屋大学工学部応用化学科卒, 1978 年 3 月大阪大学大学院工学研究科石油化学専攻博士後期課程修了, その後, 日本学術振興会奨励研究員, 大阪大学工学部研究生を経て, 1988 年 4 月大阪大学工学部応用精密化学科助手, この間, 1991 年 9 月オタワ大学化学科博士研究員 (1 年間), 1995 年 4 月大阪大学大学院工学研究科物質科学専攻助教授, 2000 年 1 月より大阪府立大学総合科学部物質科学科教授, 2005 年 4 月より現職。1989 年有機合成化学研究企画賞。1990 年 有機合成化学奨励賞。2004 年日本化学会学術賞。〔専門〕有機合成化学。〔連絡先〕e-mail: [redacted]