
糖類により多重修飾された層状粘土
鉍物による不斉選択的触媒反応

(課題番号07651073)

平成8年度科学研究費補助金
(一般研究(C))
研究成果報告書

平成9年3月

研究代表者 島津 省吾
(千葉大学工学部助教授)

糖類により多重修飾された層状粘土
鉍物による不斉選択的触媒反応

(課題番号 07651073)

平成8年度科学研究費補助金
(一般研究(C))
研究成果報告書

平成9年3月

研究代表者 島津 省吾
(千葉大学工学部助教授)

研究組織

研究代表者： 島津省吾 (千葉大学工学部助教授)

研究経費

| | |
|-------|---------|
| 平成7年度 | 1,700千円 |
| 平成8年度 | 500千円 |
| 計 | 2,200千円 |

研究発表

学会誌等

- (1) S. Shimazu, K. Ro, T. Sento, N. Ichikuni, and T. Uematsu, Asymmetric Hydrogenation of Unsaturated Carbonul Compounds by Clay-Supported Rhodium complexes, *Proceedings of the 1995 International Conference on Ion Exchange*, pp. 23-28 (1995).
- (2) T. Uematsu, N. Ichikuni, S. Shimazu, Modification of Layer Compounds for Host-Guest Catalysis, *Proceedings of the 1995 International Conference on Ion Exchange*, pp. 275-2280 (1995).
- (3) S. Shimazu, K. Ro, T. Sento, N. Ichikuni and T. Uematsu, Asymmetric Hydrogenation of α , β -Unsaturated Carboxylic Acid Esters by Rhodium(I) Phosphine Complexes Supported on Smectites, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 107, 297-303 (1996).
- (4) 島津省吾, ソフト化学的手法によるイオン交換体の化学修飾と分子認識触媒への応用、日本イオン交換学会誌、8(1)、2-16 (1997).
- (5) Shimazu, K. Uematsu, N. Ichikuni, and T. Uematsu, Intercalation of Rhodium(I)-Chitosan Complex into Hectorite and Its Catalysis for Asymmetric Hydrogenation of Itaconetes, *Chem. Letters* (1997) (投稿予定) .

口頭発表

- (6) S. Shimazu, K. Ro, N. Ichikuni, T. Uematsu, Aymmmetric Hydrogenation of α , β -Unsaturated Carboxylic Acid Esters by Rhodium(I) Complexes Supported on Smectites, *8th International Symposium on Relations between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis (Balatonfured)*, Sept. 12, 1995.
- (7) S. Shimazu, Preparation of Clay-Supported Metal Complexes and Application to Catalyses for Molecular Recognition Reactions, *Catalysis Seminar (ETH, Zurich)*, Sept. 22, 1995.
- (8) 島津省吾、前田義明、一國伸之、上松敬禧、ヘクトライト層間固定化ロジウム錯体による不斉水素化反応とアミンの添加効果、平成7年度触媒研究発表会、触媒学会(室蘭工業大学)、講演番号 3C26 (1995年10月7日)
- (9) 仙頭 準、島津省吾、一國伸之、上松敬禧、ヘクトライト層間固定化ロジウム錯体による不斉水素化反応、第11回ゼオライト研究発表会、ゼオライト研究会(鳥取大学)、講演番号 (1995年11月9日) .
- (10) 島津省吾、仙頭 準、一國伸之、上松敬禧、層間固定化Rh錯体によるイタコン酸エステルの不斉水素化反応、日本化学会第70春季年会、日本化学会(青山学院大学)、

講演番号2D412 (1996年3月29日) .

- (11) 島津省吾、植松克也、一國伸之、上松敬禧、糖を配位子とする金属錯体の合成と粘土鉱物層間への固定化、日本化学会第70春季年会、日本化学会(青山学院大学)、講演番号2C415 (1996年3月29日) .
- (12) 島津省吾、田崎 賢、一國伸之、上松敬禧、層間固定化ロジウム錯体によるイタコン酸エステルの不斉水素化-基質のサイズ依存性、平成8年度触媒研究発表会、触媒学会(九州大学)、講演番号 6C18 (1996年10月10日) .
- (13) 糸野正樹、一國伸之、島津省吾、上松敬禧、アミロース誘導体を配位子とする遷移金属錯体の粘土鉱物層間への固定化と触媒作用、第12回日本イオン交換研究発表会、日本イオン交換学会、講演番号A101 (1996年11月11日) .
- (14) 植松克也、一國伸之、島津省吾、上松敬禧、糖遷移金属錯体の粘土鉱物層間固定化とその触媒挙動、第12回日本イオン交換研究発表会、日本イオン交換学会、講演番号P10 (1996年11月11日) .
- (15) 島津省吾、ソフト化学的手法によるイオン交換体の化学修飾と分子認識触媒への応用、第12回日本イオン交換研究発表会、日本イオン交換学会、受賞講演(1996年11月11日) .
- (16) 島津省吾、植松克也、一國伸之、上松敬禧、粘土鉱物層間で構造制御されたキトサン-ロジウム錯体の触媒挙動、シンポジウム「コンセプトチュアルアプローチ in 触媒」、触媒学会(工学院大学)、講演番号7 (1996年12月12日) .
- (17) 島津省吾、仙頭準、一國伸之、上松敬禧、層間で構造制御されたRh錯体による不飽和カルボン酸エステルの不斉水素化、シンポジウム「マイクロ空間反応場を利用する分子機能材料の設計と触媒機能」、触媒学会(東工大)、講演番号なし (1997年1月21日) .
- (18) 島津省吾、植松克也、一國伸之、上松敬禧、層間固定化Rh(I)-キトサン錯体触媒による選択的水素化反応、日本化学会第72春季年会、日本化学会(立教大学)、講演番号1D138 (1977年3月27日) .
- (19) 島津省吾、仙頭準、一國伸之、上松敬禧: アルキルアンモニウム修飾したヘクトライト層間固定化Rh錯体による不斉水素化反応、日本化学会第72春季年会、日本化学会(立教大学)、講演番号1D139 (1977年3月27日) .
- (20) Shogo SHIMAZU, Katsuya UEMATSU, Nobuyuki ICHIKUNI, and Takayoshi UEMATSU, Selective Hydrogenation Catalyzed by Rhodium(I)-Chitosan Complex Supported on Smectite, *International Symposium on Zeolites and Microporous Crystals*, Japan Association of Zeolites(Waseda University), (1997年8月24日) (予定)

出版物

- (21) 築部浩 編、島津省吾 分筆、分子認識化学、三共出版 1997年3月10日.

研究成果

目次

1. 概要
2. 序論
3. 結果と考察
 - 糖誘導体の構造解析
 - 均一系触媒の構造解析と立体構造
 - Rh-Chito⁺/NaHTの構造解析と層間でのゲストの立体構造
 - 触媒反応
 - イタコン酸ジエステルの不斉水素化反応
 - geraniol の部分水素化反応
 - citronellal の部分水素化反応
4. 総括
5. 参考文献

本文

1. 概要

層状粘土鉱物の層間に金属錯体を固定化すると、“限られた層空間”でゲスト錯体の配向性が制御でき、さらに、錯体と反応基質との相互作用が高められ、分子認識能の向上が期待される。また、高分子であり、多くの不斉炭素や誘導体化が容易な水酸基を持つ多糖類を、金属錯体の配位子として用いることにより、錯体の安定性や不斉選択性の向上が期待される。本研究では、粘土鉱物層間へのインターカレートによる触媒挙動の変化について検討した。

アミノ多糖類であるキトサンからフタルイミド誘導体 (N-Chito)、さらに新規配位子としてホスファイト誘導体 (N-Chito-OP) を合成し、これを [Rh(COD)Cl]₂ (COD=1,5-cyclooctadiene) と反応させ、Rh(I) 錯体 (Rh-Chito) を合成し、均一系触媒とした。これらの配位子及び錯体のキャラクタリゼーションを元素分析、FT-IR 測定、旋光度測定により行った。

合成した Rh-Chito をカチオン交換によりスメクタイト系合成フッ素型ナトリウムヘクトライト (NaHT) の層間にインターカレートし、層間固定化 Rh(I) 錯体 (Rh-Chito⁺/NaHT) を調製、不均一系触媒とした。キャラクタリゼーションを FT-IR, XRD, TEM, EDS, 元素分析により行った。FT-IR 測定により、Rh-Chito に基づく吸収が観測された。XRD 測定では、底面間隔が 2.02 nm となり、クリアランススペースは 1.06 nm と見積もられた。さらに TEM 観測によっても、層間隔の拡大が確認され、ホストの層構造が数十 nm にわたり保持されていることがわかった。EDS 測定により、定性的に Rh, P, Si, Mg などの存在が確認された。以上のキャラクタリゼーションにより、粘土鉱物層間に錯体がインターカレートされ、層間を拡大したと考えられる。これらの結果と錯体の分子サイズとを考慮すると、層間に錯体の 1 分子層が形成されており、キトサン分子鎖はシリケート層に対してほぼ平行に配向しているものと考えられる。

Rh-Chito, Rh-Chito⁺/NaHT を用いた以下に示す触媒反応を行った。キトサン配位子の立体

構造による不斉選択性の向上が期待されることから、プロキラルな化合物であるイタコン酸ジエステルの不斉水素化反応を行った。また、キトサン配位子の化学的性質が従来のホスフィン配位子と異なることが予測されることから、不飽和アルデヒドである citronellal の部分水素化反応を行い、選択性 (chemoselectivity) を検討した。

イタコン酸ジエステルの不斉水素化は、反応管に溶媒 3 ml と反応基質、Rh-Chito または Rh-Chito⁺/NaHT を加え、303 K、水素 1 気圧で前処理後、反応を開始し、HPLC により反応生成物の分析を行った。また、citronellal の水素化は、不斉水素化と同条件で前処理及び反応を行い、GC で分析した。

イタコン酸ジエステルの不斉水素化反応では、Rh-Chito, Rh-Chito⁺/NaHT とともに、反応主生成物として (R)-methylsuccinate が得られた。また、異性体であるメサコン酸エステル経由の水素化反応も数 % 見られた。反応活性及び選択性は、反応溶媒に大きく依存した。すなわち、MeOH では反応が進行せず、錯体とより親和性の高い DMF を用いた場合には、初期に反応は進行するものの途中で失活し、不斉選択性もほとんど得られなかった。そこで、層間を拡大し、さらに Rh 錯体への配位を抑制するために DMF 量を調節した alcohol/DMF 混合溶媒を用いると、反応転化率が著しく向上した。

不斉選択性 (e.e. (R)) については、Rh-Chito (反応溶媒 EtOH/DMF=1) を用いた場合、主生成物として 3 % の不斉収率で (R)-methylsuccinate が得られた (3 % e.e. (R)) のに対して、Rh-Chito⁺/NaHT を用いた場合、不斉選択性が 8 % e.e. (R) に向上した。各反応溶媒において均一系反応に比べて不均一系反応で高い値が得られ、錯体を粘土鉱物層間に固定化することにより不斉選択性の向上が見られた。これは層間での規制されたゲスト錯体の立体構造 (2/1 らせん構造) が関与しているものと考えられる。

また、用いた混合溶媒中の DMF 比を減少すると均一系、不均一系反応ともに不斉選択性の向上が見られた。DMF のみを用いた場合には、不斉選択性はほとんど得られていないことなどから、溶媒中の DMF による配位で、基質と錯体との相互作用が弱められていることがこの反応挙動の原因と考えられる。

反応の選択性は全体的に低く、その原因として錯体自体の問題が考えられることから、旋光度について Rh-Chito と他の錯体との比較を行った。

他の基質として citronellal を用いて水素化反応を行い、C=C 基に対する C=O 基の水素化選択性 (chemoselectivity) を調べた。疎水性のホスフィン基を持つ [Rh(PPh₃)₂(COD)]PF₆ と異なり、Rh-Chito, Rh-Chito⁺/NaHT とともに、C=C 基に比べ C=O 基の方が水素化されやすいという傾向が見られた。これは、親水性の糖配位子が基質の C=O 基とより強く相互作用するためと推測される。均一系、不均一系反応の差については、顕著な差が見られず、この系での触媒挙動は配位子であるキトサン主鎖の効果が支配的であると考えられる。

2. 序論

層状粘土鉱物は層間による形状認識能や、静電場、疎水、親水性などを持つサイトが存在していることから、層間自体が分子認識の反応場として利用できる。それに加え、層状粘土鉱物を宿主とし、ゲストとして触媒活性を有する有機金属錯体を層間内に固定化することにより、層空間によって錯体の構造が制御され、配向性が高まり、触媒の活性サイトと反応

基質との相互作用が強められ、不斉触媒反応において形状選択性、立体的選択性の向上が期待される。¹⁻³⁾しかし、従来ゲストとして用いてきた $[\text{Rh}((S,S)\text{-DIOP})(\text{COD})]\text{ClO}_4$, $[\text{Rh}((S,S)\text{-BINAP})(\text{COD})]\text{ClO}_4$ などの低分子錯体では選択性の向上は顕著ではなかった。⁴⁻⁶⁾

ゲストとして、高分子配位子を持つ錯体を用いることにより、遷移金属を中心とした錯体の C_2 対称構造による不斉の誘導⁷⁻¹³⁾ 以外に、高分子の高次構造による不斉の誘導¹⁴⁾ が期待され、これにより選択性の向上が期待できる。高分子の中でも、多糖類は、液体クロマトグラフィーやガスクロマトグラフィーの不斉分割用カラム充填剤に利用され、^{15, 16)} その高次構造による高い分子認識能が示されており、¹⁴⁾ また、誘導体化が容易な水酸基を多く持つことなどから、¹⁷⁾ 多糖類の一種であるアミノ多糖類の誘導体を不斉配位子として用い、高分子錯体の立体構造を層空間により制御することで、高選択性を持つ触媒が期待できる。

まず、ホストである層状粘土鉱物について以下に述べる。

ホストとして用いているスメクタイトは、代表的な粘土鉱物の一つであり、Si-O からなる四面体シートで Al-O, Mg-O などからなる八面体シートを挟み込んだ複合層を形成し、この複合層と、交換性陽イオン及びそれに配位した水分子からなる層間とが、積層構造を形成している。Figure 1 にスメクタイト系合成フッ素型ナトリウムヘクトライト (NaHT) の層構造を示す。積層構造は、層自体が持つ電荷による静電引力により保たれているが、その結合は弱く、水やその他の溶媒で膨潤し、粒子径が非常に小さいため分散性が高い。また、イオン交換能を持ち、無機物や有機物と層間化合物を形成するなどの物理的、化学的に特異な性質を示す。なお、天然に産出するスメクタイトは純度や化学組成などに問題があることから、工業的に合成が行われている。合成フッ素型ナトリウムヘクトライトは、3 八面体型スメクタイトに分類され、層間内の交換性陽イオンが Na イオンであり、八面体 Mg の一部が Li で置換されていることにより、層電荷を持つ。^{18, 19)}

以上の構造、性質により、ゲストをインターカレートする際、他の非晶性担体、高分子担体とは異なったホストとして働き、そのため粘土層間に錯体を担持した場合、触媒反応への効果として次のようなものが期待される。

- ・層構造による基質の形状選択性及びサイズ選択性
- ・インターカレートしたゲストの立体配向性による選択性の変化
- ・選択性に関する層間の静電場の効果
- ・層間での錯体の安定化
- ・触媒の回収、生成物の精製が容易

実際に、粘土鉱物を用いた不斉触媒反応において、Pinnavaia ら¹⁾ や Mozzei ら²⁾ は不斉配位子をもつ錯体が限られた層空間内に修飾されることにより、不斉配位子と反応基質との相互作用が強められることを示した。また、リン酸ジルコニウムを用いた不斉認識についても、Mallouk らが、層空間により不斉配位子と反応基質との相互作用が強められることを示した。³⁾ つまり、不斉触媒反応において、触媒として用いられる金属錯体が金属と不斉配位子からなっており、不斉配位子の立体障害により反応基質の金属への立体的な配座が決定し、水素化などの反応で立体的選択性、不斉選択性が得られることから、⁷⁻¹²⁾ 金属錯体を粘土鉱物層間に固定化することによる、限られた層空間でのかさ高い不斉配位子を持つ金属錯体と反応基質との相互作用の向上、これによる不斉認識性、選択性の向上を得ることがで

きる。

また、有機金属錯体は活性と選択性が比較的高く、いろいろな金属原子を活性中心として用いることができることなどから、有機金属錯体による均一系触媒の研究が行われているものの、空気中で活性を失いやすく、金属製の反応容器に対して腐食性があり、反応終了後、生成物との分離と回収が困難であるなどの点が挙げられ、これを克服するため、金属錯体を無機酸化物、あるいは有機高分子²⁰⁾に担持した、固定化触媒(不均一系触媒)の調製が試みられており、これらの触媒は、触媒の回収、生成物の精製といった点で均一系触媒より優れたものである。その担体としては、先に述べたスメクタイト系層状粘土鉱物であるモンモリロナイトやヘクトライト、ポリスチレンやポリアクリル酸などの有機高分子担体、シリカやゼオライトなどの多孔性無機酸化物担体などが挙げられる。^{1, 2, 4-6, 21, 22)}

層状粘土鉱物にインターカレートするゲスト分子として、 $[\text{Rh}((S,S)\text{-DIOP})(\text{COD})]\text{ClO}_4$ ⁷⁾ や $[\text{Rh}((S)\text{-BINAP})(\text{COD})]\text{ClO}_4$ ²³⁾ といった、低分子配位子からなる錯体を使用してきたが⁴⁻⁶⁾、高分子を配位子とした錯体をゲストとして用いることにより、次のような高分子効果が期待できる。²⁴⁾

- ・単量体単位が連鎖的に結合してつながっており、官能基や錯体部を隣接または分散して固定可能
- ・高分子により作られる環境効果(高分子鎖によるマトリックスの形成)
- ・官能基の存在の空間的な密度が低分子錯体溶液に比べて高い
- ・高分子がヘリックスなどの高次構造をとることによる立体効果
- ・キレート効果による錯体の解離の抑制(錯体生成定数が大きい)
- ・配位不飽和な中心金属の安定化

このような高分子効果は、実際に、高分子のマトリックスによる不活性二量体の生成の抑制や、²⁵⁾高分子配位子が錯体の不飽和配座を比較的安定に保持し、中心金属を保護することによる錯体の安定性の向上がある。^{26, 27)}さらに、触媒反応においても、均一系反応と変わらない結果や、²⁸⁾高分子効果による選択性の向上など、²⁹⁾数多く報告されている。また、生体内での酵素は穏和な反応条件で高活性、高選択性を持つ天然高分子触媒であり、高分子効果による特異な作用があると考えられる。以上のような高分子効果に加え、粘土鉱物層間からの錯体の流出を抑えるといった効果も得られる。

高分子錯体の配位子として、アミノ糖などの多糖類の誘導体を用いることにより、不斉触媒反応において、上に挙げた高次構造による立体効果も得られると考えられる。一般に多糖類は、分子中に不斉炭素を多く持ち、セルロースのカルバメート誘導体である cellulose trisphenylcarbamate, cellulose tris(3,5-dimethylphenylcarbamate) やアミロースのカルバメート誘導体である amylose tris(3,5-dimethylphenylcarbamate) は液体クロマトグラフィー、シクロデキストリン誘導体はガスクロマトグラフィーのそれぞれ不斉分割用カラム充填剤として使われており、その高次構造が不斉認識に有用であるといった利点が挙げられる。¹⁴⁾ その他に、単糖類を配位子とした金属錯体による医薬品の合成や、アミノ糖を配位子とする $[\text{PtCl}_2(\text{GlcNN})]$, $[\text{PtCl}_2(\text{MeGlcNN})]$, $[\text{PtCl}_2(\text{ManNN})]$ といった錯体を医薬品として生体内で利用する研究なども行われており、不斉反応への利用も有効である。³⁰⁾

高分子錯体を不斉反応の触媒として用いることにより、不斉が得られる要因として、錯体

の C_2 対称なフェニル基の立体構造による不斉の誘導以外に、高分子の高次構造による不斉の誘導が期待され、この高分子構造を制御することにより高い選択性を得ることができると考えられる。実際に、高分子錯体溶液の pH を変えることによりその高次構造をランダムコイルから α -ヘリックスに変化させ、不斉選択性を変化させるという報告や、³¹⁾液体クロマトグラフィーのカラム充填剤であるセルロース誘導体において、高い光学分割能をもつものは液晶性を示し、低いものは液晶性を示さないことから、高い光学分割能をもつものは規則的な構造を取っていると考えられる、という報告がなされている。^{14, 32)} その他にも、セルロースのフェニルカルバメート誘導体では、特定波長の光により構造の一部がシス体またはトランス体へと変化し、光学分割能が変化することも報告されている。³³⁾

高分子錯体の合成にあたっては、次のような方法が挙げられる。

- ・最初に低分子錯体を合成し、これを重合させて高分子錯体とする
- ・高分子を合成、配位基を導入し高分子配位子として用い、錯体を合成する

典型的な調製法は、後者であり²⁴⁾、今回は、錯体配位子の前駆体として多糖類を用いることから、後者の中でも、高分子を合成せず、すでに存在する高分子を用いる方法をとる。また、多糖類は一般に水酸基などの官能基を多く持つことから、配位子の合成、誘導体化が容易であり、この点からも後者の方法が有効であると考えられる。

アミノ多糖類であるキトサンは、天然に多く産出するキチンという高分子を脱アセチル化したものであり、キチンはセルロース分子の 2 位の炭素上の OH 基が全て $NHCOCH_3$ 基で置換されたものである。キチンの脱アセチル化度により、生成するキトサンの溶解性が変化することが報告されており、脱アセチル化部位をランダムに 50% 程度行くと、水溶性キトサンが得られるが、その他の脱アセチル化度では水に可溶なものは得られず、その他の溶媒に対しても難溶性である。(Figure 2) よって、脱アセチル化度の高いキトサンを配位子合成に用いる場合、溶媒に可溶な誘導体を合成する必要がある。^{17, 34, 35)}

本研究では、アミノ多糖類であるキトサンからフタロイル化を行い、これを用いて高分子配位子 N-Chito-OP 及び N-Chito-P を合成し、均一系触媒として N-Chito-OP を配位子とする Rh 錯体を合成、不均一系触媒としてこれを NaHT ヘインターカレートした $Rh\text{-Chito}^+/\text{NaHT}$ を調製した。これらの錯体を用いて水素化反応を行い、層間への固定化による選択性の変化などについて検討した。

3. 結果と考察

3.1. 糖誘導体のキャラクタリゼーション

3.1.1. Chito-OP のキャラクタリゼーション

水溶性の water soluble chitosan から合成した配位子 Chito-OP のキャラクタリゼーションを行った。Figure 3 と Table 1 に IR スペクトルとその帰属³⁶⁾を示した。water soluble chitosan に由来する $\nu C-H(-CH_2-)$ 、 $\nu C-O-C$ などのピークが見られ、それに加えホスファイト基に由来する $\nu C-H(=CH-)$ 、 $\nu P-C$ 、 $\nu P-O-C$ などのピークが現れており、 $\nu O-H$ によるピークが減少していることなどから配位子が合成されていると考えられる。

次に合成に用いた water soluble chitosan の元素分析の結果を Table 2 に示す。表の上段に示した計算値は脱アセチル化度が 50% である場合の値である。使用した water soluble

chitosan は chitin をランダムに 50 % 程度脱アセチル化したものであり、水溶性であるには 50 % にかかなり近い値でなければならない。しかし、その計算値と測定値はかなり異なっており、その原因として、水溶性キトサンが吸湿性を持ち、元素分析測定時にかかなりの水分が含まれ、誤差が大きくなると考えられる。そこで、水分量を考慮に入れて計算を行ったが、水分 50 %, chitosan 36 - 40 %, chitin 13 - 8 % という値になり、脱アセチル化度が 80 % と算出される。その値は 50 % とはかなり差があり、用いた water soluble chitosan が植物培養用であるためか、脱アセチル化時の不純物がかなり含まれていると考えられる。

よって、この値をもとに算出した、Chito-OP の元素分析の計算値は、測定値と大きく異なる可能性がある。

次に合成した Chito-OP の元素分析の結果を Table 3 に示す。元素分析の結果から、C/N 比を求めると、その値は C/N=72 であり、計算値の C/N=30 とはかなり差がある。これは合成した Chito-OP に不純物であるホスフィン酸が含まれていること、用いた water soluble chitosan に不純物が含まれていたためであることなどが考えられる。

3.1.2. N-Chito のキャラクタリゼーション

water soluble chitosan を用いた場合、収率が低く、また副生成物である ホスフィン酸の分離、精製が困難である。収率の低さの原因として、water soluble chitosan を使用したこと、また、合成反応を不均一系で行っていたことなどが考えられる。そこで、脱アセチル化度の高い chitosan 500 を用い、これをフタロイル化することにより有機溶媒に可溶性 N-Chito を得た。

まず、用いた chitosan 500 の元素分析結果を Table 4 に示す。Table 4 に示した計算値は、脱アセチル化度が 100 % の場合のものである。元素分析の結果から脱アセチル化度を算出すると 80 % 程度であり、これに含まれる水分は 9.5 % 程度である。この値は chitosan 500 の規格とほぼ一致し、また、水分量についても TG の結果と一致する。これから合成した N-Chito の元素分析の計算値を算出した。

また、chitosan 500 の分子量について、キトサン水溶液の粘度からその分子量を算出した。文献の粘度-分子量データ¹⁷⁾から作成したグラフを Figure 4 に示した。これと chitosan 500 の規格に表示されている粘度が 300 - 700 cP であることから、分子量は 26000 - 29000 であると推定される。

次に、chitosan 500 から合成した N-Chito のキャラクタリゼーションを行い、Figure 5 と Table 5 に IR スペクトルとその帰属を示した。chitosan 500 に由来する ν C-H (-CH₂-)、 ν C-O-C などのピークが見られ、それに加え ν C-H (=CH-)、 ν CO-N、 δ C-H などのピークが現れており、また、Nishimura らの報告³⁷⁾と一致しており、N-Chito が合成されていると考えられる。

次に N-Chito の元素分析の結果を Table 6 に示す。

元素分析の結果からも、その計算値と測定値はほぼ等しい値であることから、N Chito が合成されていると考えられる。

3.1.3. N-Chito-OP のキャラクタリゼーション

N-Chito から合成した配位子 N-Chito-OP のキャラクタリゼーションを行った。Figure 5 と Table 7 に IR スペクトルとその帰属を示した。N-Chito に由来する $\nu\text{C-H}(\text{CH}_2)$ 、 $\nu\text{CO-N}$ などのピークが見られ、それに加え $\nu\text{P-C}$ 、 $\nu\text{P-O-C}$ などのピークが現れており、 $\nu\text{C-H}(\text{=CH-})$ のピークが増大し、 $\nu\text{O-H}$ によるピークが減少していることなどから、N-Chito-OP が合成されていると考えられる。

次に N-Chito の元素分析の結果を Table 8 に示す。表中の計算値はホスファイト基が二置換である場合の値である。H, N の値に関してはほぼ同じであるが、C に関しては測定値の方が低い値である。これはホスファイト基の修飾量が低いためであると考えられる。よって、元素分析の結果から C/N 比を求め、計算値と比較すると、キトサンユニット 1 に対しホスファイト基が 1.6 修飾されていると考えられる。以上の結果より、N-Chito-OP が合成されていると考えられる。

3.1.4. N-Chito-OTs のキャラクタリゼーション

N-Chito から合成した配位子前駆体 N-Chito-OTs のキャラクタリゼーションを行った。Figure 6 と Table 9 に IR スペクトルとその帰属を示した。N-Chito に由来する $\nu\text{C-H}(\text{-CH}_2)$ 、 $\nu\text{CO-N}$ などのピークが見られ、それに加えトシル基による νSO_2 のピークが現れていることから、N-Chito-OTs が合成されていると考えられる。

しかし、水酸基による $\nu\text{O-H}$ のピークがあまり減少していないことから、トシル化は一置換のみされていると考えられる。

次に、元素分析結果を Table 10 に示す。表中の計算値は一置換体の場合の計算値である。元素分析の結果は、計算値と測定値がほぼ等しく、この結果からも得られた N-Chito-OTs が一置換体であると推測される。

3.1.5. N-Chito-P のキャラクタリゼーション

N-Chito-OTs から合成した配位子 N-Chito-P のキャラクタリゼーションを行った。Figure 6 と Table 11 に IR スペクトルとその帰属を示した。N-Chito-OTs に由来する $\nu\text{C-H}(\text{-CH}_2)$ 、 $\nu\text{CO-N}$ などのピークが見られ、トシル基による νSO_2 のピークが消失し、さらに $\nu\text{P-C}$ のピークが現れていることから、N-Chito-P が合成されていると考えられる。

しかし、その収量は極僅かであり、配位子として用いることが可能な量は得られなかった。よって、次段階の錯体合成は N-Chito-OP を用いて行った。

3.2. 均一系触媒のキャラクタリゼーション及び立体構造の検討

3.2.1. $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ のキャラクタリゼーション

配位子前駆体である $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ を合成し、Figure 7 と Table 12 に IR スペクトルとその帰属を示した。 $\nu\text{C-H}$ 、 $\nu_{\text{as}}\text{C-H}$ 、 $\nu\text{C}=\text{C}$ などのピークが見られ、文献³⁸⁾とも一致することから、 $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ が合成されていると考えられる。

3.2.2. Rh-Chito のキャラクタリゼーション及び立体構造の検討

N-Chito-OP, $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ から合成した錯体のキャラクタリゼーションを行った。Figure

7 と Table 13 に IR スペクトルとその帰属を示した。N-Chito-OP に由来する $\nu_{\text{C-H}}(-\text{CH}_2-)$ 、 $\nu_{\text{CO-N}}$ 、 $\nu_{\text{P-C}}$ 、 $\nu_{\text{P-O-C}}$ などのピークが見られ、また、 $\nu_{\text{P-O-C}}$ によるピークがシフトしていることから、錯体が合成されていると考えられる。

合成した錯体中の Rh 量を推定するため、Rh-Chito 合成後のろ液を回収、配位子と分離後、 $\text{Rh}(\text{COD})\text{ClO}_4 \cdot \text{S}$ (S: solvent) と考えられるろ液全てを DMSO 25 ml に溶かし、この溶液の UV 測定を行った。Figure 8 に既知サンプルにより得られた検量線、Figure 9 に回収したサンプルの UV-vis スペクトルを示す。CT 遷移によるピークと考えられる 429 nm での absorbance とその検量線から、このろ液に含まれる Rh 量は 0.23 mmol と算出でき、合成した錯体 (0.73 g) に含まれる Rh 量は 0.82 mmol であると考えられる。これから、触媒反応に使用する Rh 錯体量 (6.25×10^{-6} mol) は 0.0056 g と算出した。

その構造は、元素分析の結果から、Chito-OP に修飾されたホスファイト基が、1 ユニットにつき 1.6 であり、Rh に対し、ホスファイト基が配位しやすいことから、2 座配位を形成しているものと考えられる。また、Figure 10 に示したキトサンの構造から考えると、キトサン 1 ユニット内での 2 座配位は困難であると考えられる。これらのことから、Figure 11 の様に、キトサン 2 ユニット間で 2 座配位しているものと考えられる。

3.3. Rh-Chito⁺/NaHT の構造解析と層間でのゲストの立体構造

Rh-Chito, NaHT から調製した Rh-Chito⁺/NaHT のキャラクタリゼーションを行った。Figure 12 と Table 14 に IR スペクトルとその帰属を示した。NaHT に由来するピークに加え、Rh-Chito に由来する $\nu_{\text{C-H}}(-\text{CH}_2-)$ 、 $\nu_{\text{C-O-C}}$ などのピークが見られ、また、 ClO_4^- によるピークが消失していることから、ヘクトライト層間内に錯体がインターカレートされているものと考えられる。

Figure 13 と Table 15 に NaHT, Rh-Chito⁺/NaHT の XRD パターンとそのパラメータを示した。クリアランススペースが 0.28 nm から 1.06 nm へと拡大していることから、ヘクトライト層間内に錯体がインターカレートされていると考えられる。

調製した Rh-Chito⁺/NaHT の TEM 像を Figure 14 に示した。これをみると、層間隔が 1.7 nm に拡大しており、その層構造が数十 nm にわたって保持されていることが確認できた。この値は XRD の結果である 2.02 nm より小さい値となっているが、これは、TEM 測定時の高真空状態により、XRD 測定時にはヘクトライト層間内に残存していた DMF 溶媒がなくなり、層間隔が狭まったためであると考えられる。また、TEM 像から底面間隔を計測する際、層構造の境界がはっきりしないため、これによる底面間隔の測定誤差も考えられる。

EDS 測定により、この構造物から Rh, P, Si, Mg などの元素が検出されており、Cl は検出されなかったことから、カチオン交換により、錯体が粘土鉱物にインターカレートされているものと考えられる。なお、EDS 測定結果のピーク強度から求めた、各元素のモル比は理論値とは一致していないが、ビームの照射方向がヘクトライトのシリケート層に対し垂直方向であるか、水平方向であるかにより、ピーク強度が変わってくると考えられ、定量性については特に述べられない。

次に Rh-Chito⁺/NaHT の元素分析の結果を Table 16, 17 に示す。この結果から、粘土鉱物

層間ヘインターカレートされた錯体量を算出した。Table 16 の計算値はカチオン交換率が 100% である時の値であり、これと測定値を比較すると、粘土鉱物層間への錯体のカチオン交換率は 40% であり、担持量は 34.6 meq/100g-NaHT であると考えられる。よって触媒反応 1 回あたりに使用する Rh-Chito⁺/NaHT の重量は 0.0183 g (6.25*10⁻⁶ mol-Rh)と算出できた。

以上の結果から、調製した不均一系触媒 Rh-Chito⁺/NaHT の構造について検討した。まず、高分子配位子の原料として用いたキトサンの構造については、Figure 10 に示すように、2/1 及び 8/3 らせん構造などが考えられる。2/1 らせん構造に比べ、8/3 らせん構造はその幅が厚く、粘土鉱物の層間隔と一致しない。2/1 らせん構造をとると、得られた配位子のモデルの厚さは 1 nm 程度であると考えられ、XRD の結果の 1.06 nm と良く一致する。よってヘクトライトの層間内に 2/1 らせん構造を持つ錯体の一分子層が形成されており、キトサン分子鎖は Figure 15 に示すように、ヘクトライトのシリケート層に対してほぼ平行に配向していると考えられる。

3.4. 触媒反応

3.4.1. イタコン酸ジエステルの不斉水素化反応

均一系触媒として Rh-Chito、不均一系触媒として Rh-Chito⁺/NaHT を用い、反応基質としてプロキラルなイタコン酸エステルの不斉水素化反応を行った。反応基質としてイタコン酸エステルを用いる利点としては以下のようなものが挙げられる。

- ・オレフィンの水素化により光学異性体が生成する
- ・エステル基を容易に置換でき、様々な誘導体が合成できる
- ・エステル基の分子サイズを変化でき、かさ高さの影響を調べられる
- ・エステル基に極性基などを導入することにより、その影響を調べられる
- ・光学異性体、分子サイズ、官能基などの分子の性質を同時に調べられる (多重認識性)

反応基質としてイタコン酸エステルを用いた場合、水素化反応は Scheme 1 に示すような経路で進行するものと考えられる。

均一系及び不均一系触媒を用いた反応での、イタコン酸エステルとその生成物の反応挙動 (反応初速度、選択性など) の各条件での変化について以下に示す。

3.4.1.1. 均一系、不均一系触媒による不斉水素化反応挙動

反応溶媒に MeOH, DMSO, DMF, MeOH/DMF=1, MeOH/DMF=30 などを用いた。均一系触媒及び不均一系触媒を用い、反応基質として、反応速度が最も速いと考えられる、直鎖状エステル基が dimethyl (C₁) のものを主に用いて反応を行い、一部 dibutyl (C₄) についても反応を行った。反応結果 (conversion curve と不斉選択性の経時変化) を Figure 16-23 に示した。これらの conversion curve において、●は反応基質、□は水素化生成物の R 体、■は水素化生成物の S 体、○はオレフィン異性体のメサコン酸エステルを示す。

まず、反応溶媒に MeOH を用いた場合、Rh-Chito, Rh-Chito⁺/NaHT とともに溶媒に溶解せず、反応はほとんど進行しなかった。よって、反応溶媒として、Rh-Chito とより親和性の

高い DMSO, DMF をもちいて反応を行った。

DMSO を用いた場合には、その反応速度は非常に遅く、不斉選択性を求めるまでに至らなかった。これについては、高分子錯体を触媒として用いた不斉水素化反応で、反応溶媒として DMSO を用いた場合、反応活性が落ちることが報告されている。³⁹⁾

次に、DMF を用いた場合の反応結果を Figure 16 に示した。これについては反応基質として dibutyl itaconate (C₄) を用いた。これを見ると反応基質が消失するとともに水素化生成物が徐々に生成することが分かる。また、オレフィン異性体のメサコン酸エステル (mesaconate) が 5% 程度生成している。また、もう一方のオレフィン異性体であるシトラコン酸エステル (citraconate) は生成しなかった。しかし、基質が 50% 程度反応した時点で反応が停止し、その時点で R, S 体の生成比はほぼ等しく、不斉選択性は 1.6% e.e. (S) と、ほとんど不斉選択性は得られていない。

よって、反応溶媒として alcohol/DMF 混合溶媒を用い、alcohol の種類、及びその比率を変化させて反応を行い、その結果を Figure 17-23 に示した。これらの Figure を見ると、全ての反応において、主生成物として R 体が得られており、Rh-Chito, Rh-Chito⁺/NaHT では、錯体と基質との配位構造が R 体生成に有利な構造をもっていると考えられる。反応の結果を Table 18 にまとめて示した。

3.4.1.2. 触媒反応における不斉選択性の溶媒依存性

反応溶媒による均一系、不均一系触媒の不斉選択性の変化を Figure 24 に示した。これを見ると、DMF 濃度を低下させると均一系、不均一系ともに選択性の向上が見られた。これについて次のように考察した。

Halpern らによる不斉水素化反応のメカニズム⁴⁰⁻⁴³⁾ に基づいて考えると、活性種である [Rh(P-P*)S₂]⁺ から溶媒が脱離し、空いた d 軌道に反応基質がオレフィンと β-カルボニルとでキレート配位する段階は非常に速い平衡反応であり、このキレート配位した中間体が水素化生成物の立体配置を決定する。極性の高い溶媒ほど配位力は強く、活性種からの溶媒の脱離が困難となり、基質が錯体にキレート配位しにくくなると考えられる。反応物として C=O 水素化生成物が見られず、また、反応基質の C=O 基に対する溶媒和が考えられることから、錯体と C=O 基との配位が弱まり、錯体と C=C 基との単座配位で水素化が進行すると推測される。(Figure 25)

よって、極性の高い DMF 溶媒では、反応基質のキレート配位が困難となり、単座配位で反応が進行するため、選択性が低下すると考えられ、DMF 濃度を低下させることにより、Rh 錯体への DMF の配位を弱めると、錯体と基質とのキレート配位が容易となり、選択性が向上するものと考えられる。

3.4.1.3. 触媒反応における不斉選択性の均一系反応と不均一系反応の比較

均一系触媒と不均一系触媒の比較を行うと、均一系に比べ、不均一系では Turn Over は落ちているものの、不斉選択性については各条件とも向上が見られた。

この点について、次のように考察した。

不斉ジホスフィン系ロジウム錯体による itaconate の不斉水素化反応の反応機構は Figure

26 のような経路で進行し、反応基質の錯体への配位は平衡反応、水素の酸化的付加が律速段階であり、水素移動、還元脱離が速度支配であることが Halpern らにより明らかにされている。不斉の発現は、錯体と基質とが配位した反応中間体である Pro-R, Pro-S の安定性によることが分かっている。⁴⁰⁻⁴³⁾

この二つの中間体の安定性は、錯体の、 C_2 対称な 4 つのフェニル基のフェイス面、エッジ面と反応基質との相互作用に起因する。つまり、錯体に反応基質が配位する際、反応基質とフェニル基のフェイス面とが強く反発するのに対し、エッジ面との反発は弱く、これにより基質の配向（エナンチオ面）が決定し、水素化される方向が決定する。

つまり、Figure 27^{13, 44)} に示したような、 C_2 対称な構造を持つ、フェニル基のフェイス・エッジ面がリジッドな錯体を用いると高い不斉選択性が得られると考えられる。

よって、Rh-Chito に比べ、Rh-Chito⁺/NaHT の方が選択性が向上している点については、次のように推測される。Figure 28 に示すように、高分子配位子からなる Rh-Chito は反応溶媒中で比較的自由的な conformation をもち、フェニル基のフェイス・エッジ面の C_2 対称性が崩れて、錯体と反応基質との相互作用が弱まり、選択性が低いのに対し、Rh-Chito⁺/NaHT では、3.3. で考察したように (Figure 15) 層間へのインターカレーションによりその構造が規制され、フェイス・エッジ面の C_2 対称性がよくなり、錯体と基質との相互作用が強められることにより選択性が向上するものと考えられる。

選択性の絶対値自体は低分子ホスフィン配位子のものより低くなっている。これは、高分子配位子であることから、低分子配位子より均一性に劣り、フェニル基のフェイス・エッジ構造による C_2 対称性の均一性が低下しているためと考えられる。

3.4.1.4. 触媒反応における不斉選択性と錯体の旋光度との関係

触媒反応において得られた不斉選択性は他の低分子ホスフィン錯体に比べて低いものであり、その原因としては、錯体自体の構造に問題があることも考えられる。よって、合成した配位子及び錯体の旋光度について検討した。キトサン、配位子、錯体の旋光度を Table 19 に示した。これをみると、錯体 (Rh-Chito) の旋光度は、合成した配位子、また代表的な高選択性を示すホスフィン錯体である [Rh((R,R)-norphos)(NBD)]ClO₄ に比べて低い。旋光度と不斉選択性とは直接比較はできないが、[Rh((S,S)-DIOP)(COD)]ClO₄ や [Rh((R,R)-norphos)-(NBD)]ClO₄ といった、高い不斉選択性が得られる錯体に比べると Rh-Chito の旋光度は小さい⁴⁵⁾ また、低分子不斉ホスフィン Rh 錯体では、不斉配位子単独の旋光度より、大きく増加することが知られている。⁴⁵⁾ 例えば (R,R) norphos で $[\alpha]_{\lambda}$ が -44° ($\lambda=578$ nm) から -105° ($\lambda=589$ nm) へと増加している。これらのことから、Rh-Chito は効果的にキレート配位が行われていない可能性がある。よって、不斉選択性を高めるには、配位子合成、錯体合成段階で高い旋光度を得るための分子設計が重要である。

N-Chito-OP の前駆体である chitosan 500 は測定に適切な、可溶性溶媒が無い場合、旋光度測定が困難であった。参考として water soluble chitosan の旋光度を測定したが、その値は -8° であり、回転方向が逆転しているものの、高い値ではなかった。よって、キトサンが、高い不斉選択性を得るための配位子材料としてはあまり良いものではないことも考えられる。

不斉水素化反応では、Rh-Chito を NaHT へインターカレートすることにより高次構造を

規制し、選択性が向上したと考えられる。これは C_2 対称をとるという点ではよいが、液体クロマトグラフィーなどで不斉誘導の源となっている高分子の高次構造¹⁷⁾ をうまく利用できていないことになり、この高次構造を錯体の構造に活用できれば、さらに高い不斉選択性を得ることができると考えられる。

3.4.2. geraniol の部分水素化反応

他の基質として、プロキラルな物質である geraniol の水素化反応を行った。その反応は Scheme 2 に示すような経路で進行するものと考えられる。

この反応の比較、参照として $[Rh(PPh_3)_2(COD)]PF_6$ を用いて均一系での水素化反応を行った結果に基づき、均一系触媒を用いた反応での、geraniol と反応生成物の反応挙動について以下に示す。

3.4.2.1. 均一系触媒による水素化反応挙動

反応溶媒に MeOH 溶媒を用いた。参照触媒である $[Rh(PPh_3)_2(COD)]PF_6$ を用い、反応基質である geraniol の水素化反応を行った。反応結果 (conversion curve) を Figure 29 に示した。これらの conversion curve において、●は反応基質、□は部分水素化生成物の citronellol、■はもう一方の水素化生成物の 3,7-dimethyl-2-octen-1-ol、○は最終水素化生成物である 3,7-dimethyl-1-octanol を示す。

参照触媒である $[Rh(PPh_3)_2(COD)]PF_6$ では反応基質が徐々に消失するとともに、水素化生成物である citronellol 及び 3,7-dimethyl-1-octen-2-ol が生成した。しかし、均一系触媒として、Rh-Chito を用いた場合には 303 K, 313 K, 323 K 全ての反応温度において反応の進行が認められなかった。

itaconate の不斉水素化反応において、 $[Rh(PPh_3)_2(COD)]PF_6$ を用いた場合数時間で反応が終了するのに対し、Rh-Chito を用いた場合には数百から数千時間を要する。geraniol の水素化反応において $[Rh(PPh_3)_2(COD)]PF_6$ を用いた場合でも反応終了までに数十時間を要していることから、Rh-Chito ではさらに時間が必要であると推測され、この基質を用いた触媒反応については、水素高圧条件下での反応が望ましいと考えられる。

3.4.3. citronellal の部分水素化反応

反応基質として geraniol を用いた場合は、水素化反応はほとんど進行しなかった。よって次に、geraniol と同じテルペン類である citronellal を用いて水素化反応を行った。通常、疎水性の配位子を持つホスフィン - ロジウム錯体は $C=C$ に対してより活性を示す。キトサンのような親水性基の配位子は比較的 $C=O$ 基と親和性があることから、Rh-Chito は $C=O$ に対する高活性が期待される。citronellal は一分子内に $C=O$ 基と $C=C$ 基とを持つ化合物であり、この反応を行うことにより、これら二つの官能基の水素化選択性が検討できる。また、錯体配位子としてキトサンを用いていることから、配位子としてトリフェニルホスフィン基をもつ $[Rh(PPh_3)_2(COD)]PF_6$ とは異なる反応挙動が期待できる。反応は Scheme 3 に示すような経路で進行するものと考えられる。

この反応の比較、参照として $[Rh(PPh_3)_2(COD)]PF_6$ を用いて均一系での水素化反応を行っ

た結果に基づき、均一系及び不均一系触媒を用いた反応での、citronellal と反応生成物の反応挙動（反応初速度、官能基選択性等）の各条件での変化について以下に示す。

3.4.3.1. 均一系、不均一系触媒による水素化反応挙動

反応溶媒に MeOH, MeOH/DMF=1 溶媒を用い、参照触媒である $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2(\text{COD})]\text{PF}_6$, Rh-Chito, Rh-Chito⁺/NaHT を用い、反応基質である citronellal の水素化反応を行った。反応結果 (conversion curve) を Figure 30 - 32 に示した。これらの conversion curve において、●は反応基質、□は C=O 基水素化生成物の citronellol、■は C=C 基水素化生成物の 3,7-dimethyl-1-octanal、○は最終水素化生成物である 3,7 dimethyl-1-octanol を示す。

$[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2(\text{COD})]\text{PF}_6$ を用いた場合、octanal が主に生成し、citronellol はほとんど生成しない。（反応開始後 6 h で citronellal が 90 % 反応し、octanal が 87 %、citronellol が 2 % 生成）

Rh-Chito を用いた場合では初期に octanal が急激に生成するが、その後停止し、citronellol のみゆっくりと生成している。（反応開始後 2260 h で citronellal が 90 % 反応し、octanal が 33 %、citronellol が 58 % 生成）

Rh-Chito⁺/NaHT を用いた場合、その傾向は Rh-Chito の場合とあまり変わらず、octanal が急激に生成し、citronellol はあとからゆっくり生成している。（反応開始後 1674 h で citronellal が 86 % 反応し、octanal が 42 %、citronellol が 44 % 生成）

反応の結果を Table 20 にまとめた。

3.4.3.2. Rh-Chito, Rh-Chito⁺/NaHT と $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2(\text{COD})]\text{PF}_6$ （参照触媒）との触媒反応挙動の比較

反応の主生成物は、 $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2(\text{COD})]\text{PF}_6$ を用いた場合は octanal であり、Rh-Chito, Rh-Chito⁺/NaHT を用いた場合は citronellol である。

このような差があらわれる原因としては、 $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2(\text{COD})]\text{PF}_6$ は配位子として疎水性のホスフィン基を持つものに対し、Rh-Chito 及び Rh-Chito⁺/NaHT では、配位子として親水性の glucose 環を持つ糖類を用いていることから、基質の C=O 基とより強く相互作用するためと考えられる。また、かさ高い配位子を用いることにより、内部オレフィンを水素化しにくいといった、立体障害による反応性の変化があらわれていることも考えられる。

また、反応の経時変化についてだが、 $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2(\text{COD})]\text{PF}_6$ を用いた場合、octanal のみ生成し、Rh-Chito, Rh-Chito⁺/NaHT を用いた場合ではともに、octanal が初期に急激に生成し、citronellol はゆっくりと生成するという傾向がみられた。このような挙動を示す原因として、Rh-Chito 及び Rh-Chito⁺/NaHT に 2 種の錯体が含まれている可能性が考えられる。配位子である N-Chito-OP と Rh が二座配位している錯体と、これとは別に、Rh に配位子が配位していないか、もしくは単座配位している Rh 錯体が存在し、単座配位の錯体では、 $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2(\text{COD})]\text{PF}_6$ の場合と同様に、錯体と基質との立体障害が少ないために octanal が生成し、一方、二座配位している錯体では、基質と錯体との立体障害が大きいために、ゆっくりと citronellol が生成していると考えられる。（Figure 33）

3.4.3.3. 触媒反応における反応挙動の均一系反応と不均一系反応の比較

均一系反応と不均一系反応の結果では、不均一系の反応途中までは octanal が初期に急激に生成し、citronellol はゆっくりと生成するという傾向が見られたが、不均一系では、反応途中で急激に反応が進行し、citronellol, octanal がともに生成している。

反応の水素化選択性については、均一系において、不均一系に比べて高い C=O 水素化選択性が得られた。この原因としては、錯体がヘクトライト層間内にあることにより、配位子であるキトサン誘導体の glucose 環の平面がヘクトライトシリケート層により覆われ、均一系反応に比べ、基質の C=O 基との相互作用が弱まるためであると考えられる。また、ヘクトライト層間内で錯体の二座配位がくずれ、単座配位の錯体が増加し、C=C 水素化選択性が向上した可能性も考えられる。(Figure 34) ただし、反応は現在進行中であり、C=O 水素化選択性が向上する可能性はある。

各触媒での citronellol 生成の初速度を比較すると、Rh-Chito では $5.8 \times 10^{-3} \text{ mol mol-Rh}^{-1} \text{ h}^{-1}$ 、Rh-Chito⁺/NaHT では $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol mol-Rh}^{-1} \text{ h}^{-1}$ と、生成速度が多少遅くなっている。また、octanal の生成初速度に関してはほとんど変化がみられず、初速度に関しては両者に著しい違いは見られない。

なお、不均一系反応に見られた急激な反応進行に関しては、反応恒温槽の温度の急激な変化などの外的要因が考えられ、これにより C=C 及び C=O がともに水素化され、C=O, C=C 選択性が低下した可能性が考えられる。

4. 総括

4.1. 層間固定化錯体の合成およびその構造

Chito-OP の合成に関しては、FT-IR 及び元素分析の結果より、合成できたと考えられるが、最終的に収率は 45 % 程度であった。

N-Chito は収率 95 %, N-Chito-OP は収率 75 % で得られ、これから、Rh-Chito を合成することができた。収率は 70 %。

カチオン交換によりヘクトライト層間内に Rh-Chito をインターカレートし、Rh Chito⁺/NaHT を調製した。その底面間隔は 2.02 nm であり、クリアランススペースは 1.06 nm と推測され、インターカレートが確認された。元素分析結果から、担持量は 36.4 meq/100 g-NaHT であることを確認した。その TEM 像により、数十 nm にわたる層構造の保持、層間隔の拡大を確認した。この結果と分子モデルから、層間内での錯体の構造について検討すると、錯体は 2/1 らせん構造をとり、ヘクトライトのシリケート層に対してキトサン分子鎖がほぼ平行に配向していると考えられる。このように、層構造がキトサン分子鎖のコンフォメーションを制御していると思われる。

4.2. 触媒反応

4.2.1. itaconate の不斉水素化反応

均一系、不均一系触媒で、ともに、不斉選択性の反応溶媒依存性が見られ、DMF 濃度が低下すると選択性の向上が見られ、極性溶媒による反応の阻害が原因と推測された。

また、均一系触媒に比べ、不均一系触媒を用いた場合、不斉選択性の向上が見られ、これ

については層間での規制されたゲスト錯体の立体構造 (2/1 らせん構造) が関与していることが推測された。従って、層空間で糖鎖のコンフォメーションを制御することにより、選択性が向上したと考えられる。

4.2.2. citronellal の水素化反応

参照触媒である $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2(\text{COD})]\text{PF}_6$ では octanal のみ生成したのに対し、Rh-Chito, Rh-Chito⁺/NaHT を用いた場合、citronellol が主に生成し、糖配位子を用いることにより、その立体構造、化学的性質による特異な挙動が示された。均一系、不均一系反応の差については、顕著な差が見られず、この系での触媒挙動はキトサン主鎖が支配的であると考えられる。

5. 参考文献

- 1) T. J. Pinnavaia, A. C. S. *Symposium Series*, **192**, 241-253 (1982).
- 2) M. Mazzei, W. Marconi and M. Riocci, *J. Mol. Catal.*, **9**, 381-387 (1980).
- 3) G. Cao, M. E. Garcia, M. Alcalá, L. F. Burgess and T. E. Mallouk, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 7574-7575 (1992).
- 4) 仙頭準, " 千葉大学修士論文 (工業物理化学講座) ", (1995).
- 5) S. Shimazu, K. Ro, T. Sento, N. Ichikuni and T. Uematsu, *J. Mol. Catal. A*, **107**, 297-303 (1996).
- 6) S. Shimazu and T. Uematsu, *J. Synth. Org. Chem.*, **51**, 664-670 (1993).
- 7) T. P. Dang and H. B. Kagan, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 6429-6433 (1972).
- 8) 村橋俊一, 山本明夫, 野依良治編, " 化学増刊 124 号 ", 化学同人, 167-196 (1995).
- 9) 村橋俊一, 山本明夫, 野依良治編, *ibid.*, 203-218 (1995).
- 10) J. T. Groves and P. Viski, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 8537 (1989).
- 11) H. Sasaki, R. Irie, T. Hamada, K. Suzuki and T. Katsuki, *Tetrahedron*, **50**, 11827 (1994).
- 12) H. Becker, P. T. Ho, H. Kolb, S. Loren, P.-O. Norrby and K. B. Sharpless, *Tetrahedron Lett.*, **35**, 7315 (1994).
- 13) 尾島巖, 小暮哲夫, " 化学総説 No. 34 ", 学会出版センター, 162-175 (1982).
- 14) 岡本佳男, 海田由里子, *有機合成化学協会誌*, **51**, 59-71 (1993).
- 15) Y. Okamoto, R. Aburatani, Y. Kaida and K. Hatada, *Chem. Lett.*, 1125-1128 (1988).
- 16) Y. Okamoto, Z.-K. Cao, R. Aburatani and K. Hatada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **60**, 3999-4003 (1987).
- 17) キチン、キトサン研究会編, " キチン、キトサンハンドブック ", 技報堂出版, 227-231 (1995).
- 18) 白水晴雄, " 粘土鉱物学 ", 朝倉書店, (1988).
- 19) 鳥居一雄, *表面*, **27**, 349-359 (1989).
- 20) K. Kaneda, M. Terasawa, T. Imanaka and S. Teranishi, *Chem. Lett.*, 1005-1008 (1975).
- 21) 今中利信, 金田清臣, " 化学総説 No. 34 ", 学会出版センター, 176-189 (1982).
- 22) T. J. Pinnavaia, R. Rathatha, J. G. Lee, L. J. Halloran and J. F. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 6891-6897 (1979).

- 23) H. Takaya, K. Mashima, K. Koyano, M. Yagi, H. Kumobayashi, T. Taketomi, S. Akutagawa and R. Noyori, *J. Org. Chem.*, **51**, 629-635 (1986).
- 24) 平井英史, 戸嶋直樹編, " 高分子錯体触媒" , 高分子学会出版センター, 6-7 (1982).
- 25) T. H. Kim and H. F. Rase, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, **15**, 249-254 (1976).
- 26) W. Dumont, J.- C. Poulin, T.- P. Dang and H. B. Kagan, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 8295-8299 (1973).
- 27) R. H. Grubbs and E. M. Sweet, *Macromolecules*, **8**, 241-242 (1975).
- 28) K. Achiwa, *Chem. Lett.*, 905-908 (1978).
- 29) F. H. Jardine and G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. (C)*, 270-271 (1967).
- 30) 渡部正利, 矢野重信, 碓屋隆雄, " ウェルナー錯体と有機金属錯体" , 講談社サイエンティフィック, 190-193 (1991).
- 31) 平井英史, *触媒*, **15**, 117-125 (1973).
- 32) U. Vogt and P. Zugenmaier, *Makromol. Chem. Rapid. Commun.*, **4**, 759-765 (1983).
- 33) Y. Okamoto, H. Sakamoto and K. Hatada, *Chem. Lett.*, 983-986 (1986).
- 34) T. Sannan, K. Kurita and Y. Iwakura, *Makromol. Chem.*, **176**, 1191-1195 (1975).
- 35) K. Kurita, T. Sannan and Y. Iwakura, *ibid.*, **178**, 3197-3202 (1977).
- 36) 中西香爾, P. H. ソロモン, 古館信生 共著, " 赤外線吸収スペクトル - 定性と演習- (改訂版)" , 南江堂, (1978).
- 37) S. Nishimura, O. Kohgo, K. Kurita, C. Vittavatvong and H. Kuzuhara, *Chem. Lett.*, 243-246 (1990).
- 38) Tanaka and I. Ogata, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 735 (1975).
- 39) Nakamura and H. Hirai, *Chem. Lett.*, 645-650 (1974).
- 40) Landis and J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 1746-1754 (1987).
- 41) C. Chan, J. J. Pluth and J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 5952-5954 (1980).
- 42) Ojima, T. Kogure and N. Yoda, *J. Org. Chem.*, **45**, 4728-4739 (1980).
- 43) Brown and P. A. Chaloner, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 344-346 (1980).
- 44) 碓屋隆雄, 橋口晶平, 宮竹達也, 香月昂, 野崎良治, *日経サイエンス* 11 月号, 25 (1994).
- 45) Kyba, R. E. Davis, P. N. Juri and K. R. Shirley, *Inorg. Chem.*, **20**, 3616-3623 (1981).

Table 1. Absorption peaks and peak assignment of water soluble chitosan and Chito-OP

| sample | wavenumber / cm ⁻¹ | | | | | |
|----------|-------------------------------|------------------------------|--|----------------------|--------------------|----------------------|
| | $\nu_{\text{O-H}}$ | $\nu_{\text{C-H}}$ (=CH-) | $\nu_{\text{asC-H}}$ (-CH ₂ -) | $\nu_{\text{C-O-C}}$ | $\nu_{\text{P-C}}$ | $\nu_{\text{P-O-C}}$ |
| chitosan | 3413 | - | 2929 | 1136 | - | - |
| Chito-OP | 3412 | 3057 | 2926 | 1119 | 1438 | 1182, 998 |

Table 2. Elemental analysis of water soluble chitosan

| sample | C / % | H / % | N / % |
|--------|-------|-------|-------|
| calcd | 46.0 | 6.7 | 7.8 |
| found | 32.1 | 6.4 | 4.3 |

Table 3. Elemental analysis of Chito-OP

| sample | C / % | H / % | N / % |
|--------|-------|-------|-------|
| calcd | 63.7 | 5.4 | 2.5 |
| found | 67.5 | 5.7 | 1.1 |

Table 4. Elemental analysis of chitosan 500

| sample | C / % | H / % | N / % | C/N |
|--------|-------|-------|-------|-----|
| calcd | 44.7 | 6.9 | 8.7 | 6.0 |
| found | 41.0 | 7.3 | 7.5 | 6.4 |

Table 5. Absorption peaks and peak assignment of chitosan 500 and N-Chito

| sample | wavenumber / cm ⁻¹ | | | | | |
|--------------|-------------------------------|------------------------------|--|----------------------|---------------------|---------------------------------|
| | $\nu_{\text{O-H}}$ | $\nu_{\text{C-H}}$ (=CH-) | $\nu_{\text{asC-H}}$ (-CH ₂ -) | $\nu_{\text{C-O-C}}$ | $\nu_{\text{CO-N}}$ | $\delta_{\text{C-H}}$ (=CH-) |
| chitosan 500 | 3439 | - | 2919 | 1080 | - | - |
| N-Chito | 3471 | 3072 | 2926 | 1068 | 1714, 1390 | 873, 720 |

Table 6. Elemental analysis of *N*-Chito

| sample | C / % | H / % | N / % |
|--------|-------|-------|-------|
| calcd | 55.7 | 4.9 | 5.2 |
| found | 55.3 | 4.9 | 5.5 |

Table 7. Absorption peaks and peak assignment of *N*-Chito and *N*-Chito-OP

| sample | wavenumber / cm ⁻¹ | | | | | |
|--------------------|-------------------------------|------------------------------|--|---------------------|--------------------|----------------------|
| | $\nu_{\text{O-H}}$ | $\nu_{\text{C-H}}$ (=CH-) | $\nu_{\text{C-H}}$ (-CH ₂ -) | $\nu_{\text{CO-N}}$ | $\nu_{\text{P-C}}$ | $\nu_{\text{P-O-C}}$ |
| <i>N</i> -Chito | 3471 | 3072 | 2926 | 1714,1390 | - | - |
| <i>N</i> -Chito-OP | 3432 | 3055 | 2942 | 1718,1386 | 1438 | 1118, 998 |

Table 8. Elemental analysis of *N*-Chito-OP

| sample | C / % | H / % | N / % |
|--------|-------|-------|-------|
| calcd | 69.2 | 4.7 | 2.1 |
| found | 64.5 | 4.8 | 2.2 |

Table 9. Absorption peaks and peak assignment of *N*-Chito and *N*-Chito-OTs

| sample | wavenumber / cm ⁻¹ | | | | | |
|---------------------|-------------------------------|------------------------------|--|----------------------|---------------------|---------------------|
| | $\nu_{\text{O-H}}$ | $\nu_{\text{C-H}}$ (=CH-) | $\nu_{\text{asC-H}}$ (-CH ₂ -) | $\nu_{\text{C-O-C}}$ | $\nu_{\text{CO-N}}$ | ν_{SO_2} |
| <i>N</i> -Chito | 3471 | 3072 | 2926 | 1068 | 1714, 1390 | - |
| <i>N</i> -Chito-OTs | 3470 | 3068 | 2926 | 1068 | 1714, 1390 | 1177 |

Table 10. Elemental analysis of *N*-Chito-OTs

| sample | C / % | H / % | N / % |
|--------|-------|-------|-------|
| calcd | 56.6 | 4.3 | 3.1 |
| found | 55.4 | 4.5 | 3.4 |

Table 11. Absorption peaks and peak assignment of *N*-Chito-OTs and *N*-Chito-P

| sample | wavenumber / cm ⁻¹ | | | | | |
|---------------------|-------------------------------|------------------------------|--|--------------------|---------------------|---------------------|
| | $\nu_{\text{O-H}}$ | $\nu_{\text{C-H}}$ (=CH-) | $\nu_{\text{asC-H}}$ (-CH ₂ -) | $\nu_{\text{P-C}}$ | $\nu_{\text{CO-N}}$ | ν_{SO_2} |
| <i>N</i> -Chito-OTs | 3470 | 3068 | 2926 | - | 1714, 1390 | 1177 |
| <i>N</i> -Chito-P | 3470 | 3057 | 2921 | 1436 | 1710, 1390 | - |

Table 12. Absorption peaks and peak assignment of [Rh(COD)Cl]₂

| sample | wavenumber / cm ⁻¹ | | | |
|--------------------------|--|---|--------------------|---------------------------------|
| | $\nu_{\text{asC-H}}$ (-CH ₂ -) | $\nu_{\text{sC-H}}$ (-CH ₂ -) | $\nu_{\text{C=C}}$ | $\delta_{\text{C-H}}$ (=CH-) |
| [Rh(COD)Cl] ₂ | 2936 | 2873 | 1468 | 1423 |

Table 13. Absorption peaks and peak assignment of *N*-Chito-OP and Rh-Chito

| sample | wavenumber / cm ⁻¹ | | | | | |
|--------------------|-------------------------------|------------------------------|--|---------------------|--------------------|----------------------|
| | $\nu_{\text{O-H}}$ | $\nu_{\text{C-H}}$ (=CH-) | $\nu_{\text{C-H}}$ (-CH ₂ -) | $\nu_{\text{CO-N}}$ | $\nu_{\text{P-C}}$ | $\nu_{\text{P-O-C}}$ |
| <i>N</i> -Chito-OP | 3470 | 3055 | 2942 | 1718, 1386 | 1438 | 1118, 998 |
| Rh-Chito | 3447 | 3058 | 2931 | 1717, 1388 | 1438 | 1122, 995 |

Table 14. Absorption peaks and peak assignment of Rh-Chito and Rh-Chito⁺/NaHT

| sample | wavenumber / cm ⁻¹ | | | | |
|-----------------------------|--|---------------------|--------------------|----------------------|---------------------|
| | $\nu_{\text{C-H}}$ (-CH ₂ -) | $\nu_{\text{CO-N}}$ | $\nu_{\text{P-C}}$ | ν_{ClO_4} | $\nu_{\text{Si-O}}$ |
| Rh-Chito | 2931 | 1717, 1388 | 1438 | 1097 | - |
| NaHT | - | - | - | - | 1010 |
| Rh-Chito ⁺ /NaHT | 2924 | 1717, 1388 | 1437 | - | 1010 |

Table 15. XRD parameters of NaHT and Rh-Chito⁺/NaHT

| sample | 2 θ / degree | d ₀₀₁ / nm | C.S.* / nm |
|-----------------------------|---------------------|-----------------------|------------|
| NaHT | 7.10 | 1.24 | 0.28 |
| Rh-Chito ⁺ /NaHT | 4.38 | 2.02 | 1.06 |

*Clearance space=d₀₀₁ - 0.96 (thickness of silicate layer).

Table 16. The element composition of Rh-Chito⁺/NaHT

| sample | mol ratio / % | | | |
|---------|---------------|-----|------|------|
| | Rh | P | Si | Mg |
| calcd | 1.0 | 2.0 | 30.3 | 20.2 |
| found 1 | 1.0 | 0.7 | 10.9 | 6.0 |
| found 2 | 1.0 | 1.1 | 13.8 | 9.1 |
| found 3 | 1.0 | 2.0 | 23.4 | 15.4 |

Table 17 Elemental analysis of Rh-Chito⁺/NaHT

| sample | C / % | H / % | N / % |
|--------|-------|-------|-------|
| calcd | 43.0 | 3.0 | 1.5 |
| found | 25.7 | 2.5 | 1.3 |

Table 18 Asymmetric hydrogenation of dimethyl itaconate by Rh-Chito and Rh-Chito⁺/NaHT

| catalyst | solvents | initial rate / mol h ⁻¹ mol-Rh ⁻¹ | reaction time / h | yield / % | e.e. (R) / % |
|-----------------------------|-------------|--|----------------------|-----------|--------------------|
| Rh-Chito | MeOH/DMF=1 | 1.4 | 402 | 99 | 5.5 |
| Rh-Chito | MeOH/DMF=30 | 3.0x10 ⁻¹ | 90 | 61 | 6.3 |
| Rh-Chito | EtOH/DMF=1 | 1.9x10 ⁻¹ | 960 | 75 | 2.9 |
| Rh-Chito | EtOH/DMF=30 | 3.4x10 ⁻² | 574 | 69 | 7.7 |
| Rh-Chito | MeOH | 4.3x10 ⁻² | 50 | 3 | 3.5 ^{a)} |
| Rh-Chito (C ₄) | DMF(313 K) | 2.6 | 122 | 50 | -1.6 ^{b)} |
| Rh-Chito ⁺ /NaHT | MeOH/DMF=30 | 2.2x10 ⁻¹ | 165 | 48 | 14.0 |
| Rh-Chito ⁺ /NaHT | EtOH/DMF=1 | 6.9x10 ⁻¹ | 72 | 47 | 7.7 |
| Rh-Chito ⁺ /NaHT | EtOH/DMF=30 | 1.6x10 ⁻¹ | 192 | 34 | 16.7 |
| Rh-Chito ⁺ /NaHT | MeOH | 1.7x10 ⁻² | 305 | 2 | -5.2 ^{a)} |

a) These values deviate ± 5 % errors since peak areas are considerably small.

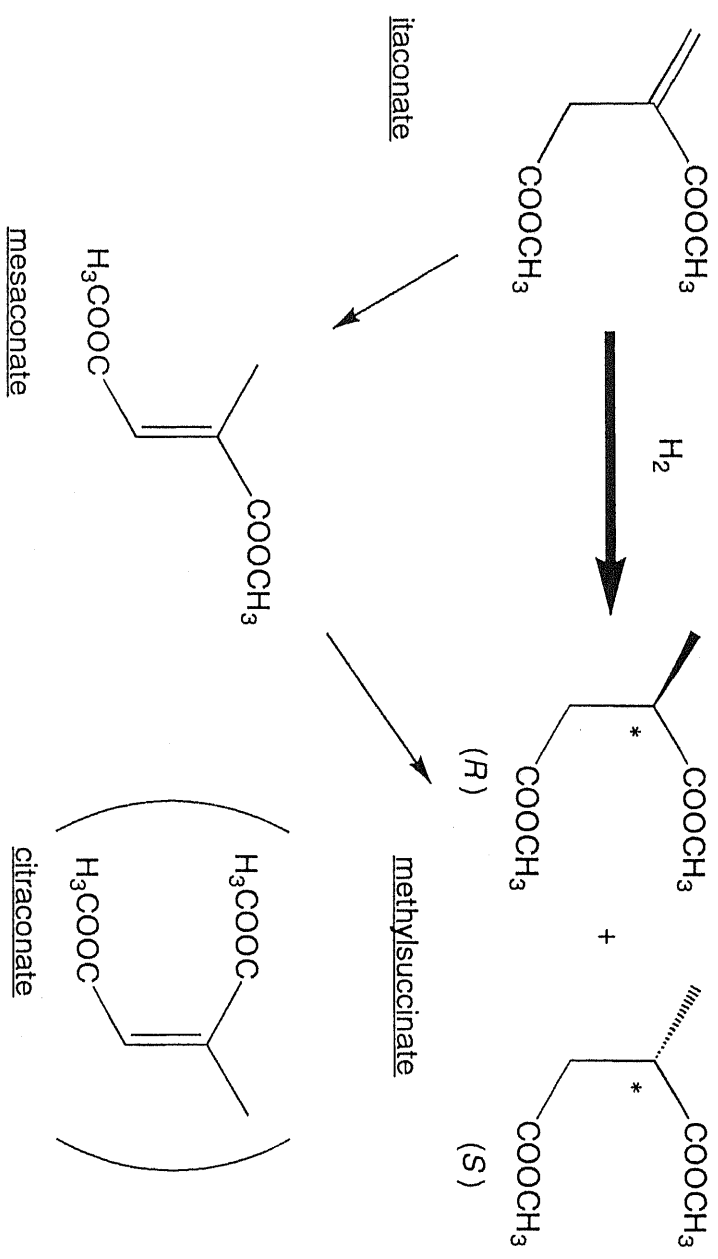
b) Hydrogenation of dibutyl itaconate by Rh-Chito at 313 K.

Table 19. Optical rotation of water soluble chitosan, N-Chito-OP and Rh-Chito

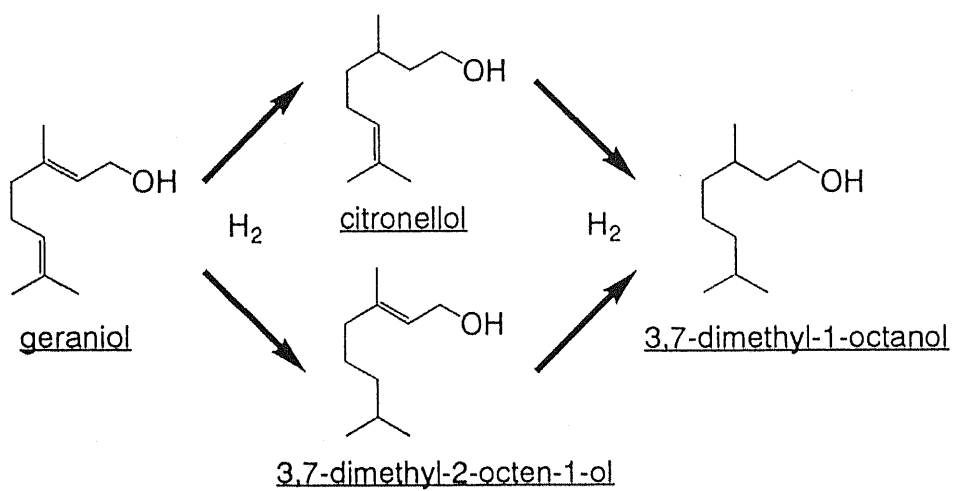
| sample | [α] _D |
|---|---------------------------------|
| water soluble chitosan | - 8 ° (c=0.5, H ₂ O) |
| N-Chito-OP | + 12 ° (c=0.5, DMF) |
| Rh-Chito | + 8 ° (c=0.5, DMF) |
| [Rh((R,R)-norphos)(NBD)]ClO ₄ ⁴⁵⁾ | - 105 ° (c=0.3, MeOH) |

Table 20 Hydrogenation of citronellal by [Rh(PPh₃)₂(COD)]PF₆, Rh-Chito and Rh-Chito⁺/NaHT

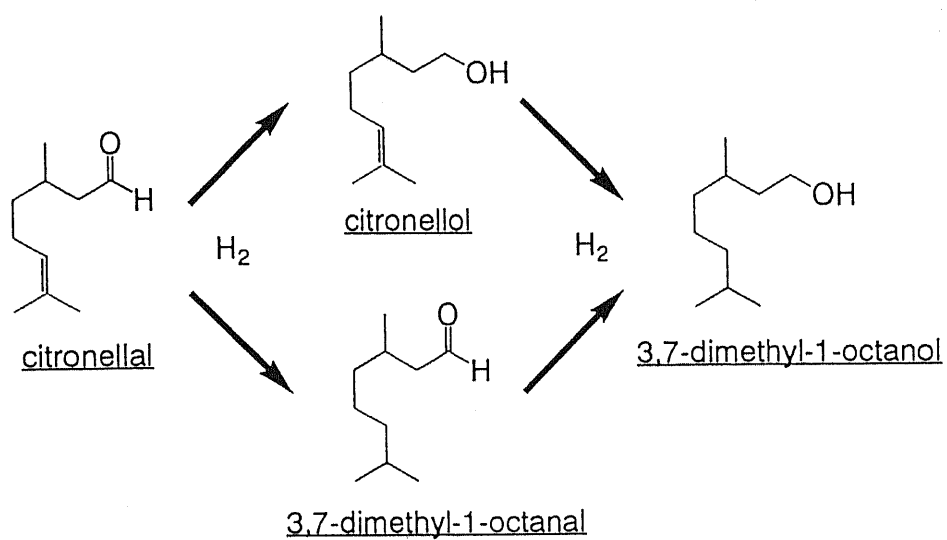
| catalyst | solvents | reaction time / h | yield / % | citronellol (C=O react) | octanal (C=C react) |
|---|------------|----------------------|-----------|----------------------------|------------------------|
| [Rh(PPh ₃) ₂ (COD)]PF ₆ | MeOH | 6 | 90 | 2 | 87 |
| Rh-Chito | MeOH/DMF=1 | 2260 | 90 | 58 | 33 |
| Rh-Chito ⁺ /NaHT | MeOH/DMF=1 | 1674 | 86 | 44 | 42 |



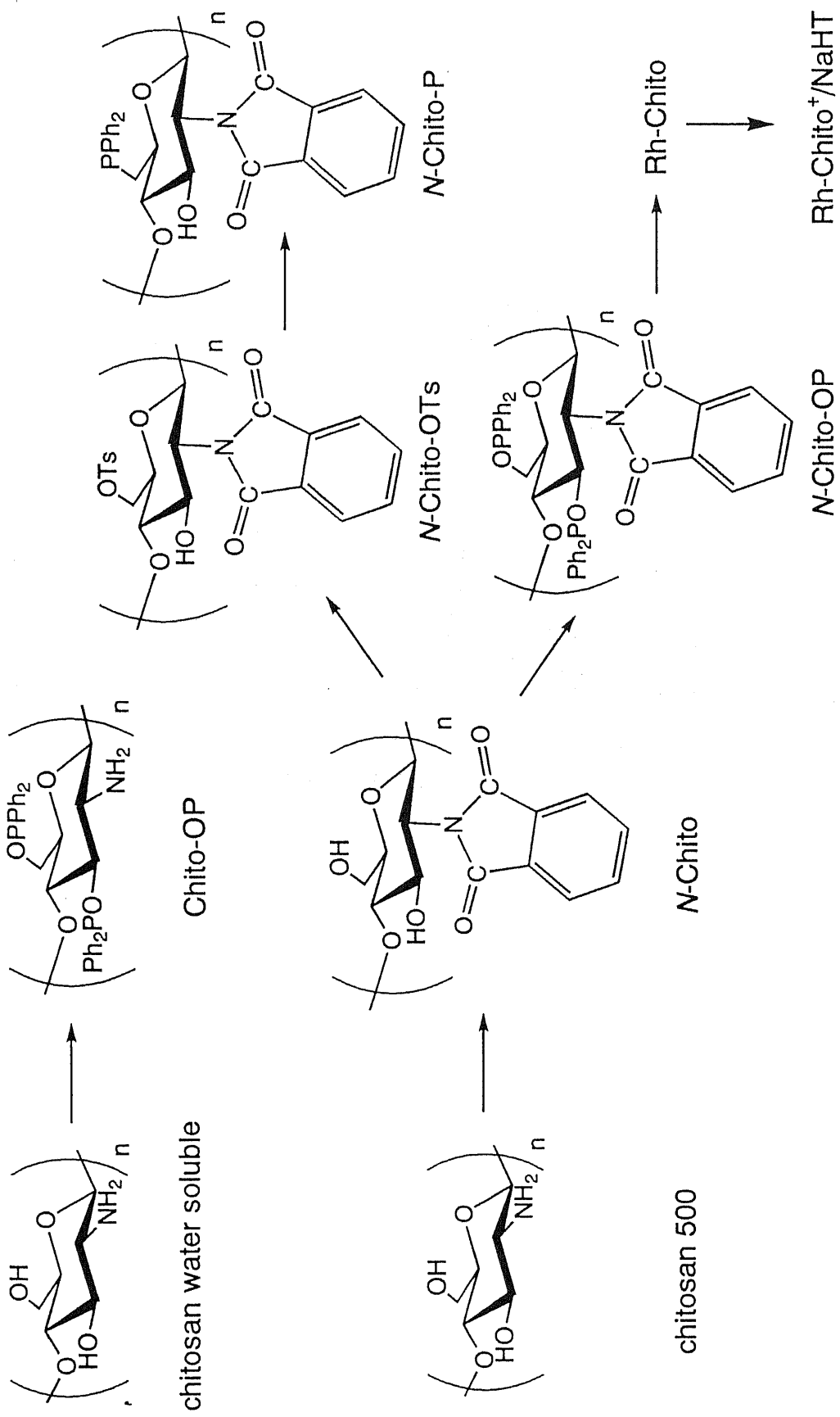
Scheme 1. Asymmetric hydrogenation of dimethyl itaconate.



Scheme 2. Hydrogenation of geraniol.



Scheme 3. Hydrogenation of citronellal.



Scheme 4. Preparation of Rh-Chito and Rh-Chito⁺/NaHT.

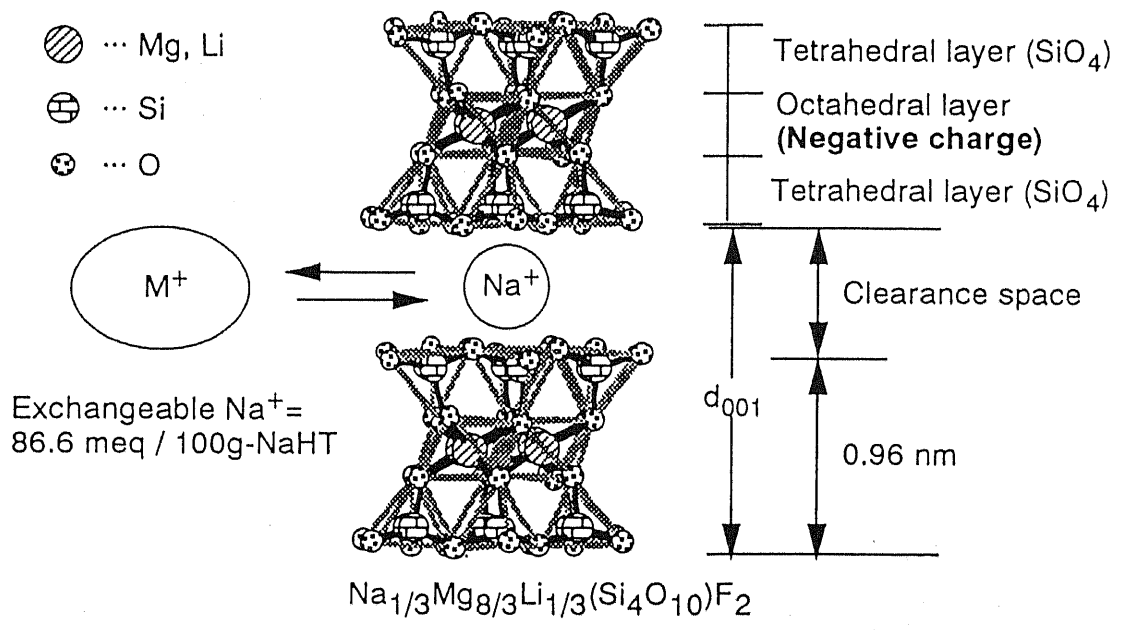


Figure 1. Schematic structure of NaHT.

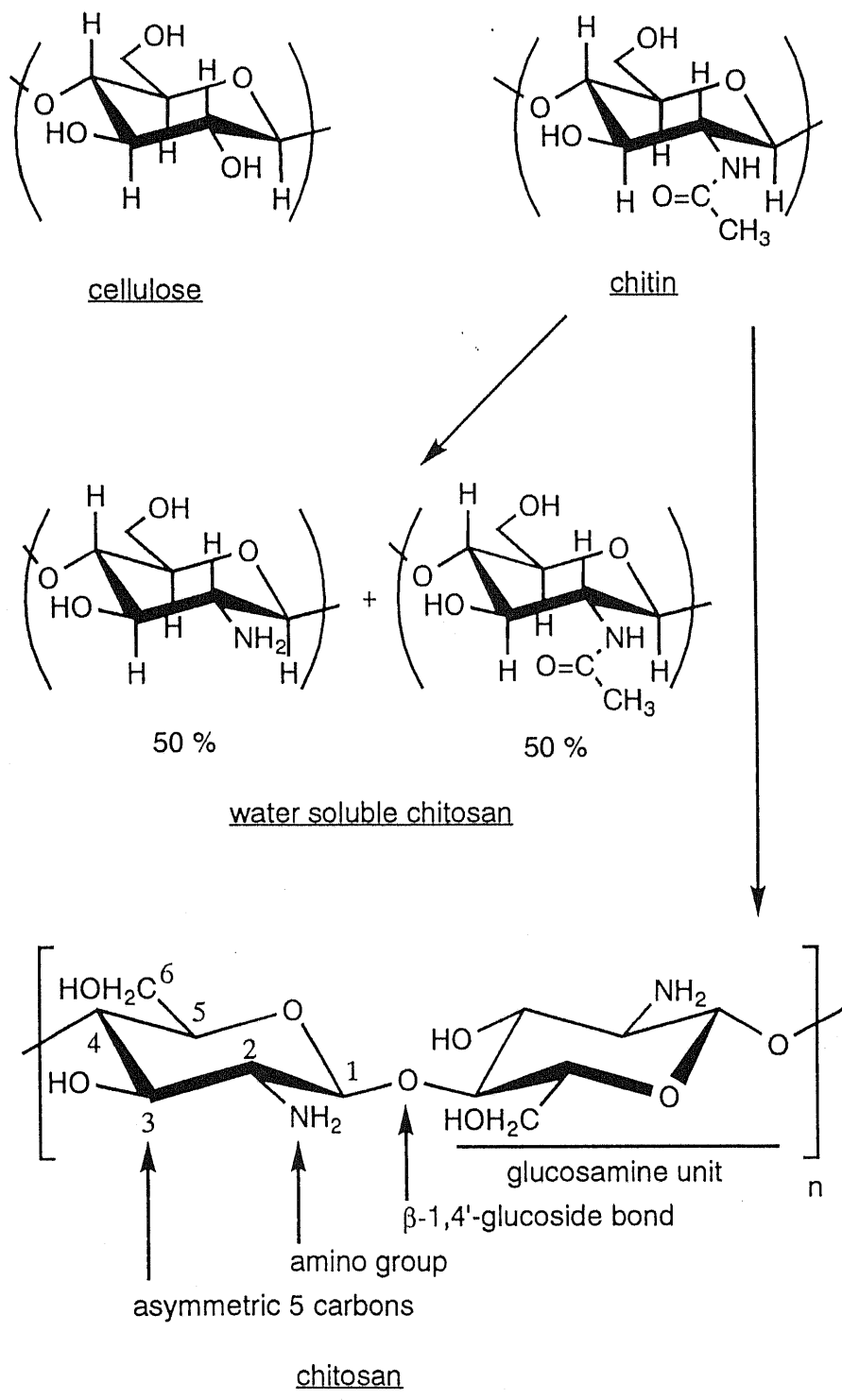


Figure 2. Schematic structures of sugars.

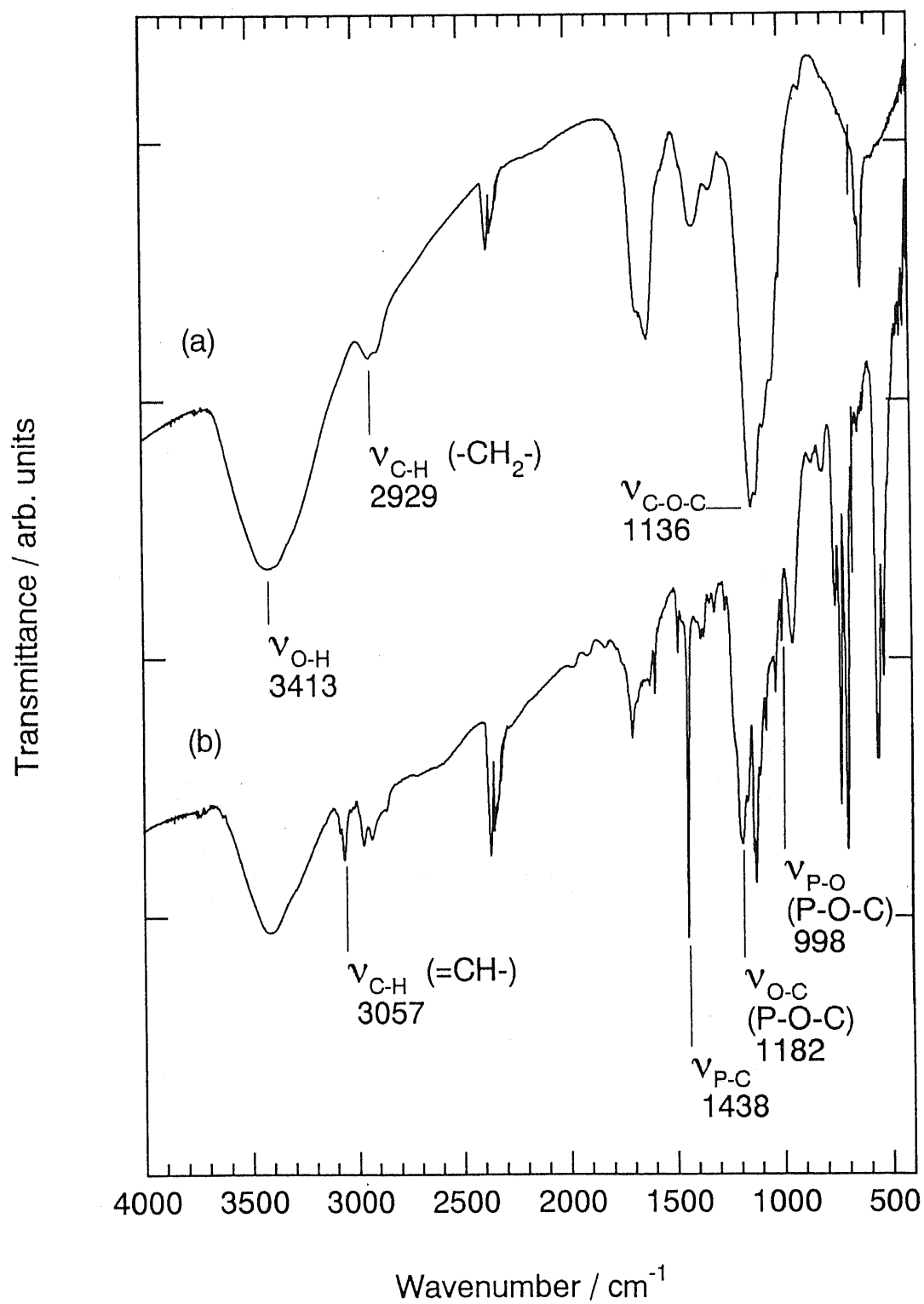


Figure 3. IR spectra for (a) water soluble chitosan and (b) Chito-OP.

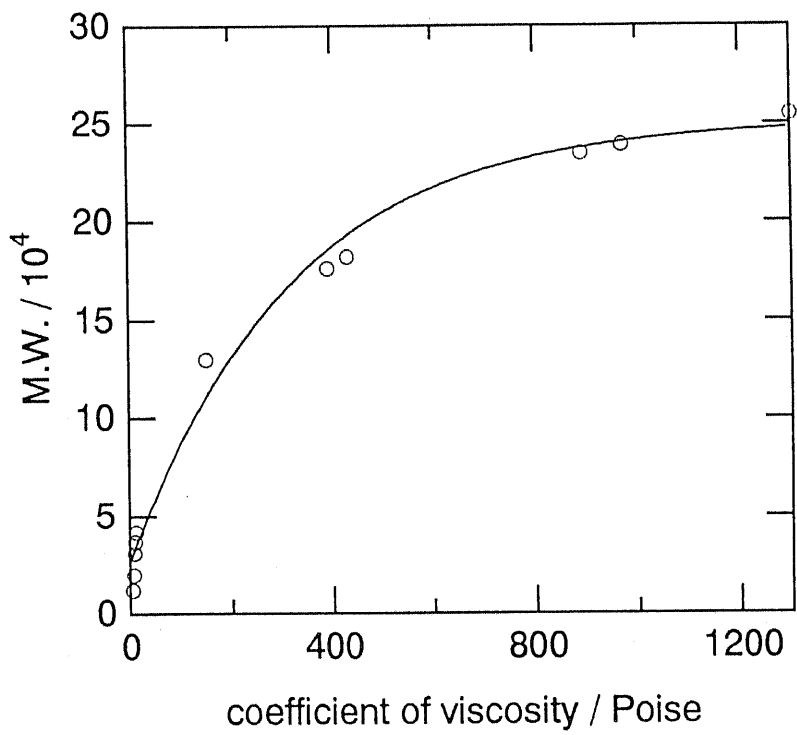


Figure 4. Plots of viscosity at different molecular weight. ¹⁵⁾

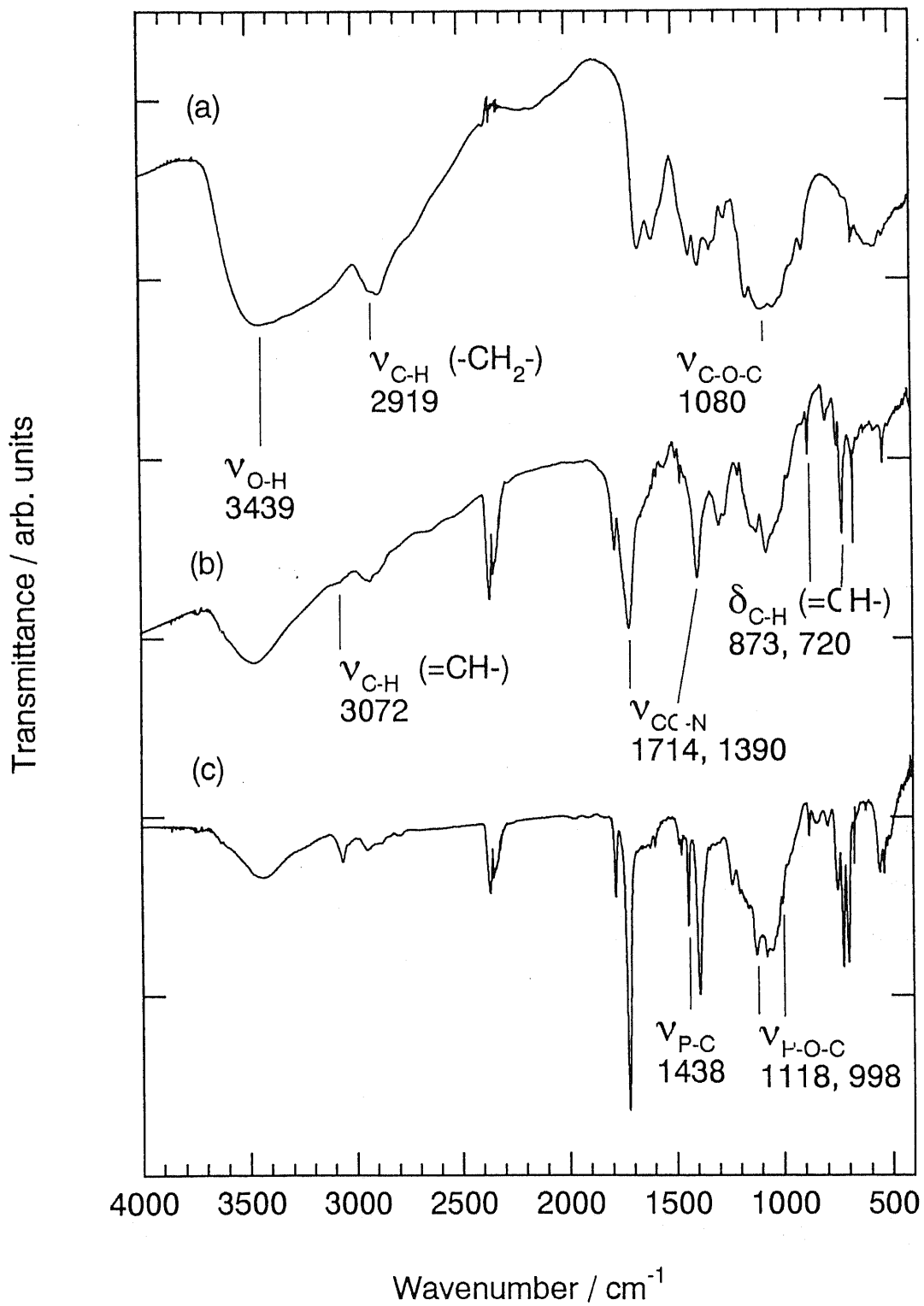


Figure 5. IR spectra for (a) chitosan500, (b) *N*-Chito and (c) *N*-Chito-OP.

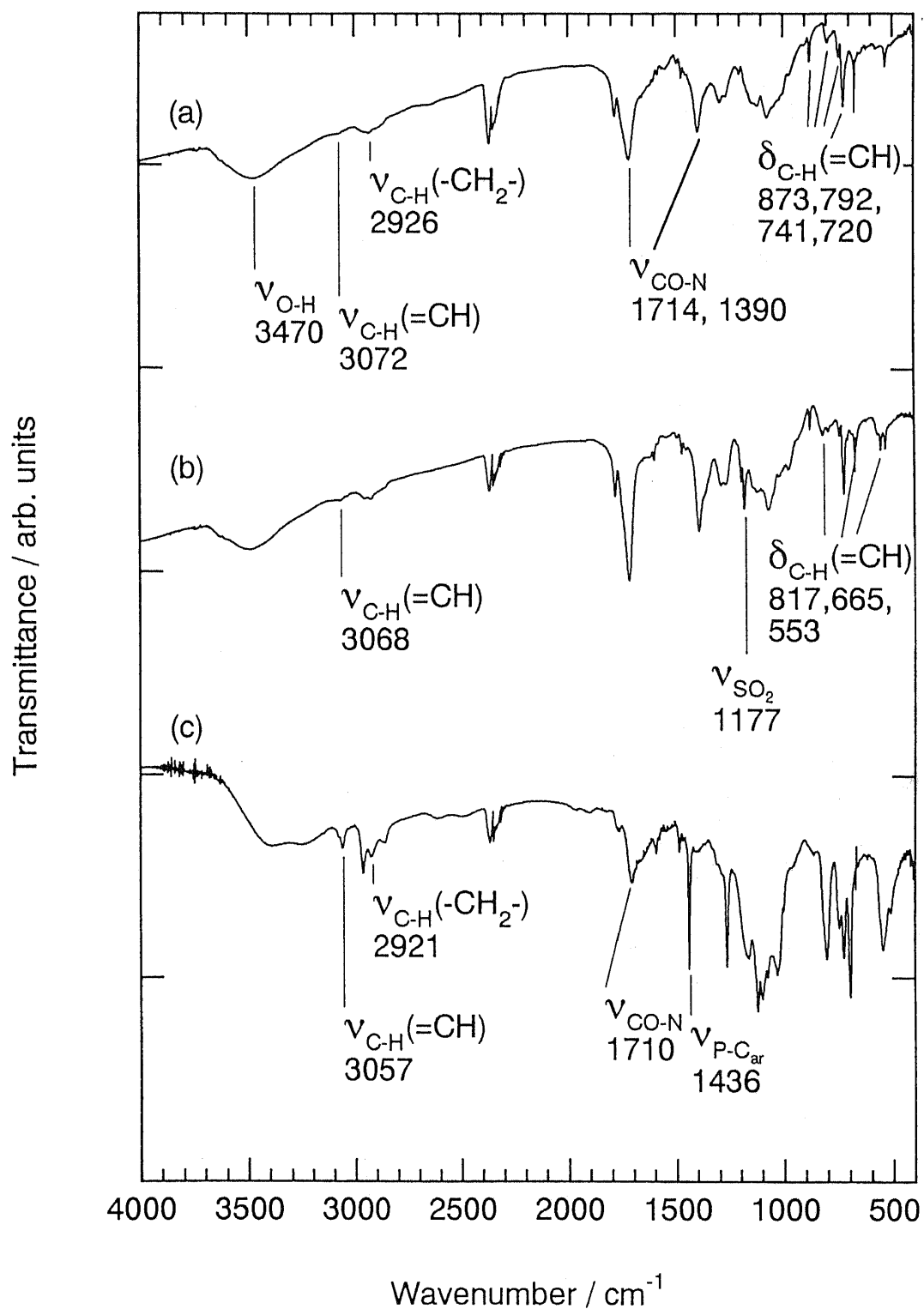


Figure 6. IR spectra for (a) *N*-Chito, (b) *N*-Chito-OTs and (c) *N*-Chito-P.

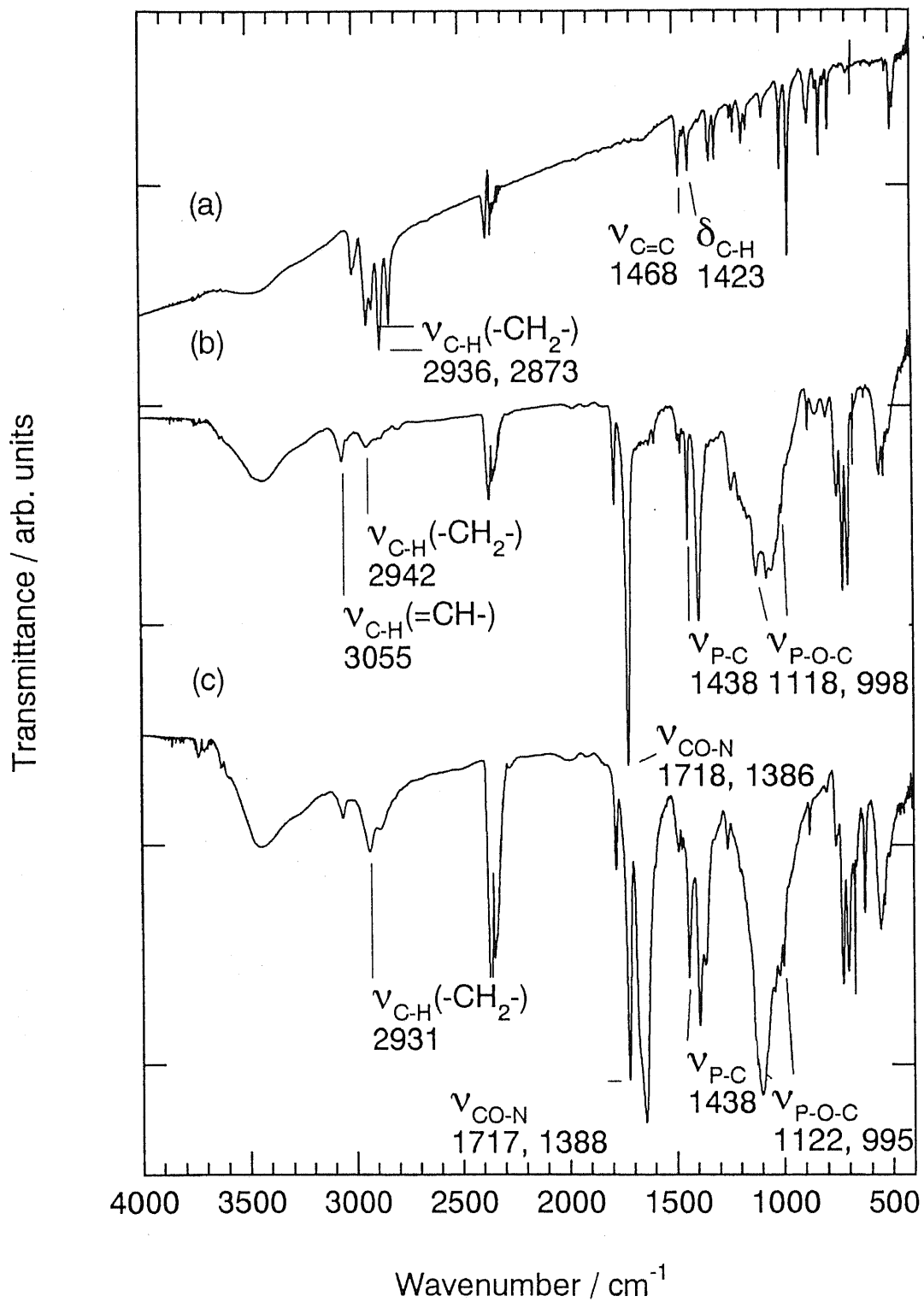


Figure 7. IR spectra for (a) $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$,
 (b) *N*-Chito-OP and (c) Rh-Chito.

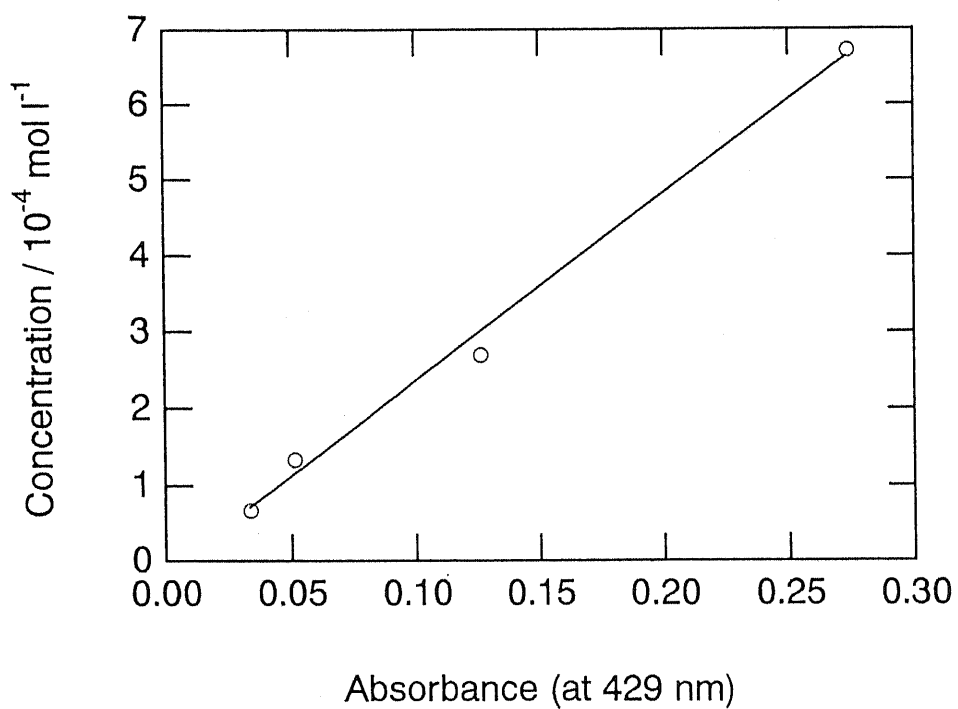


Figure 8. Plots of absorbance at different concentration.

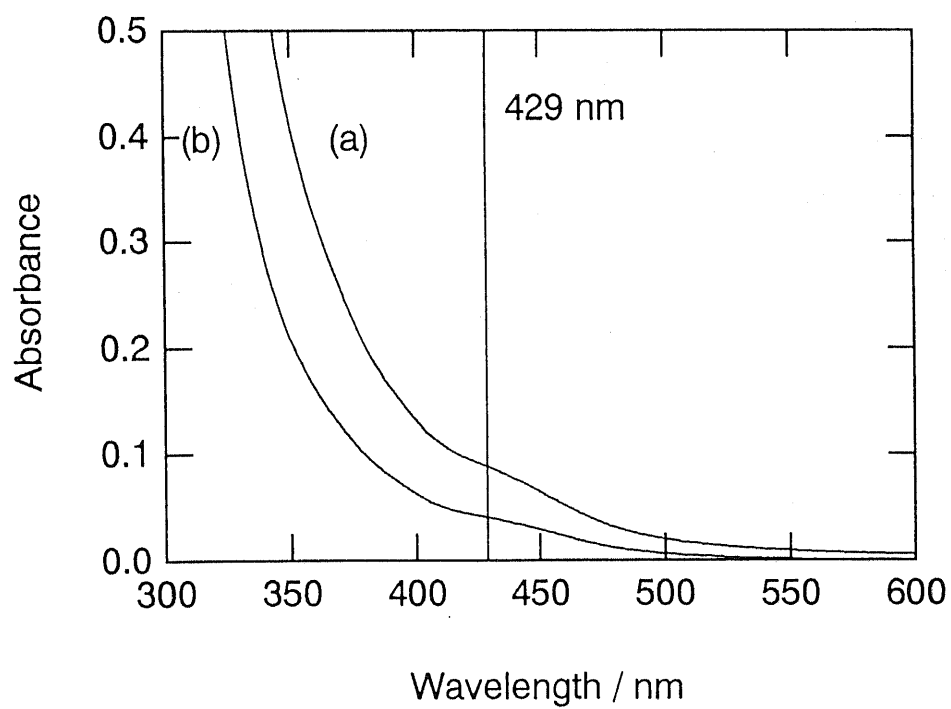


Figure 9. UV spectra for (a) $\text{Rh}(\text{COD})\text{ClO}_4\text{S}$ 1/50 and (b) $\text{Rh}(\text{COD})\text{ClO}_4\text{S}$ 1/100.

Type I
2/1 helical structure

Type II
8/3 helical structure

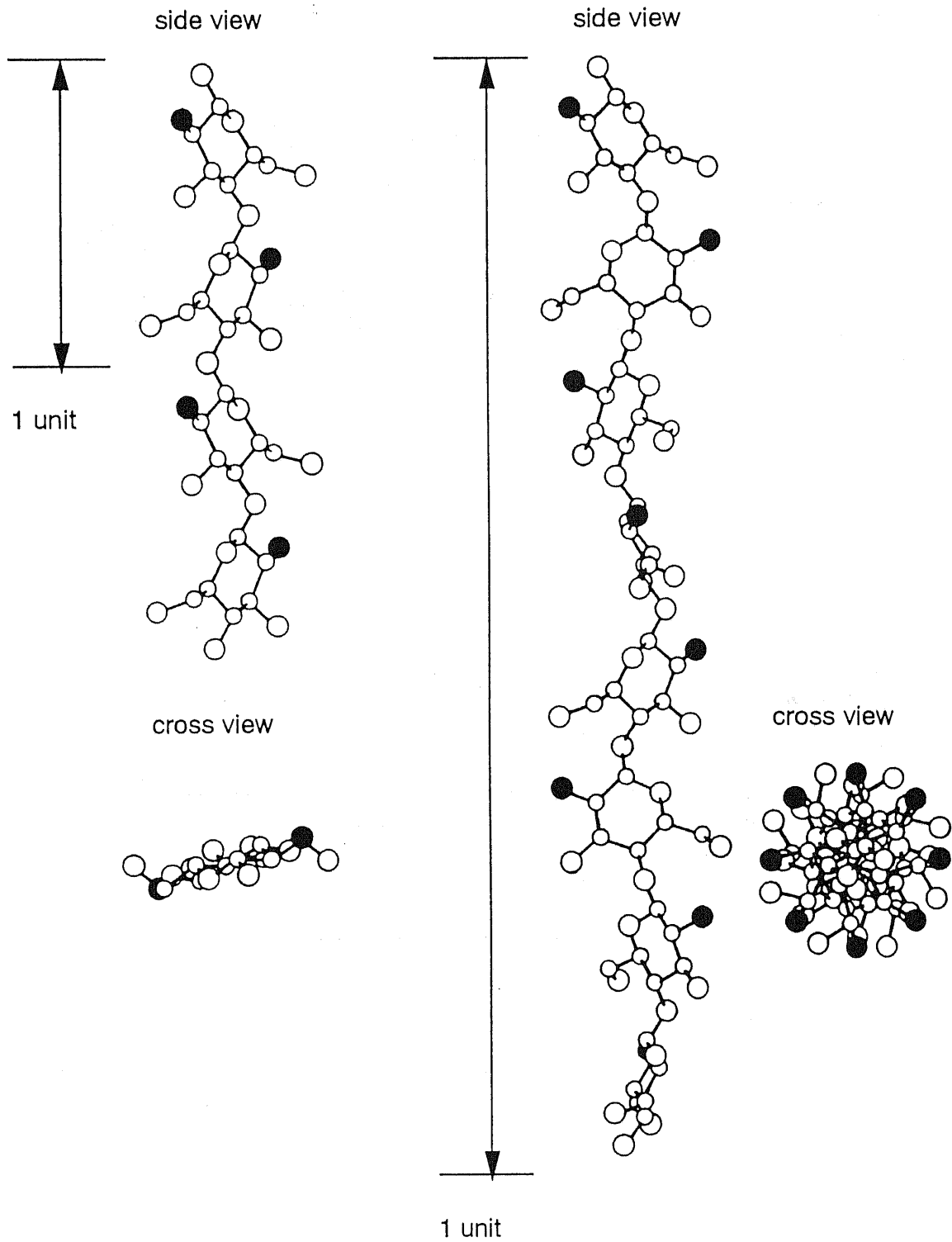


Figure 10. Conformation of chitosan.

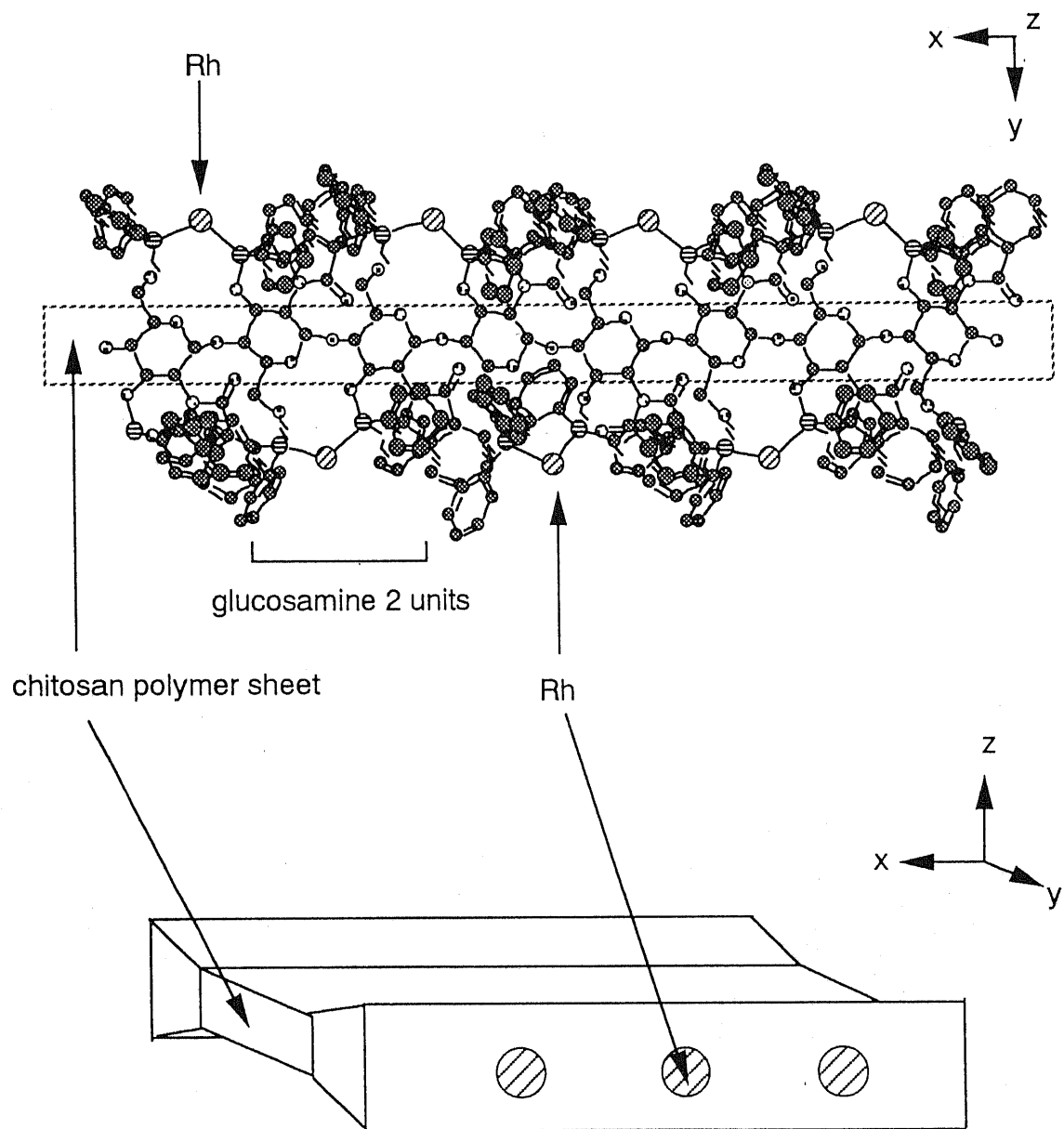


Figure 11. Plausible structure of Rh-Chito.

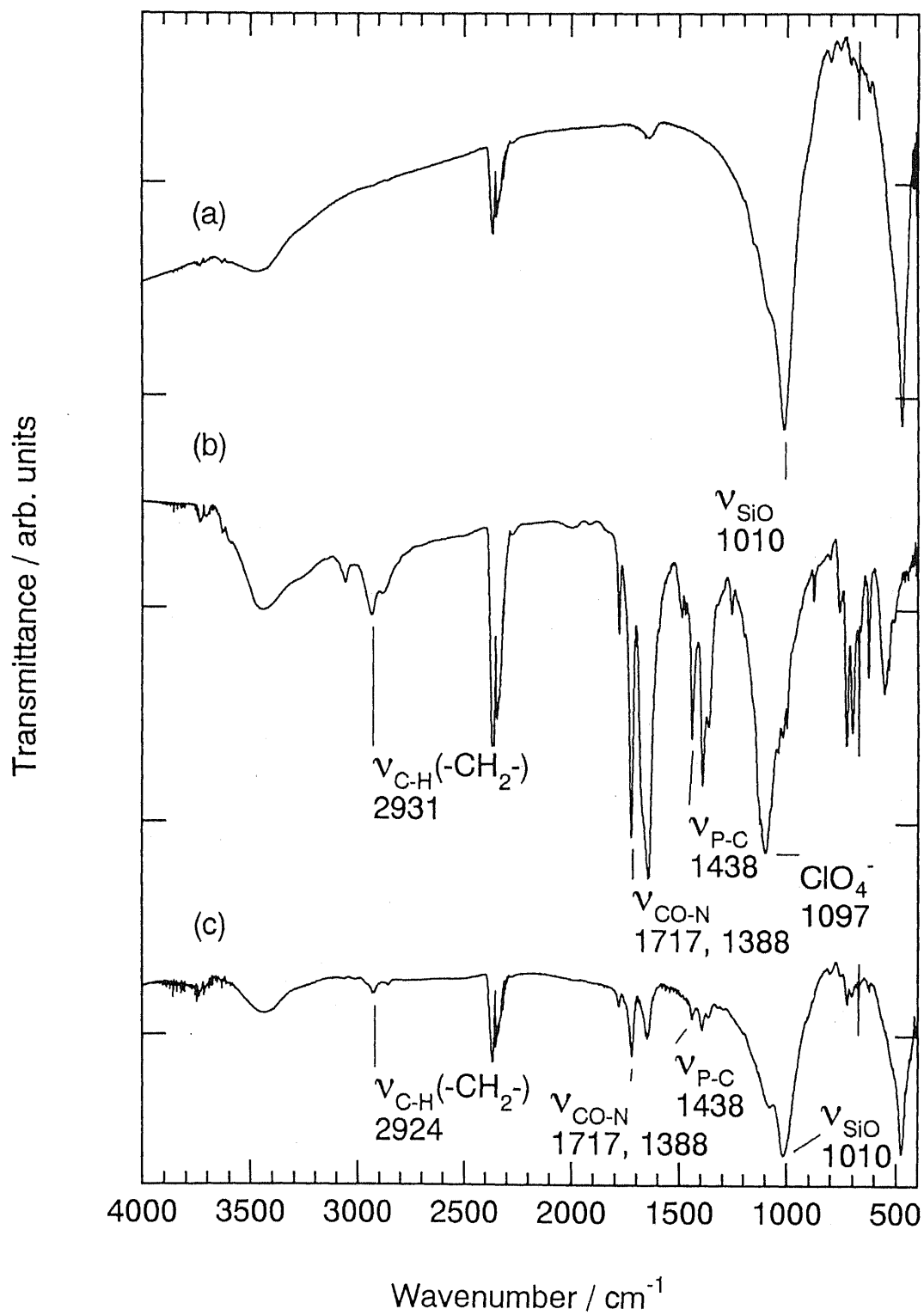


Figure 12. IR spectra for (a) NaHT, (b) Rh-Chito and (c) Rh-Chito⁺/NaHT.

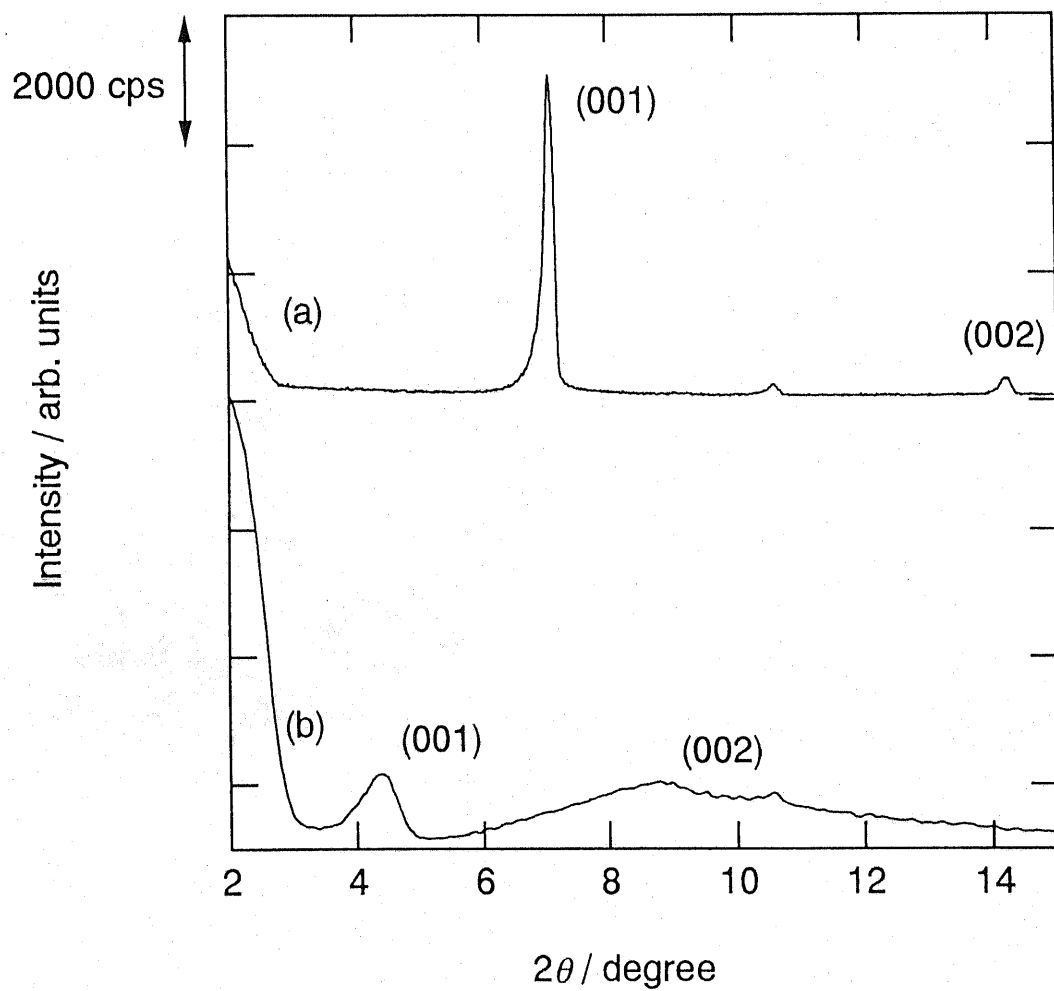
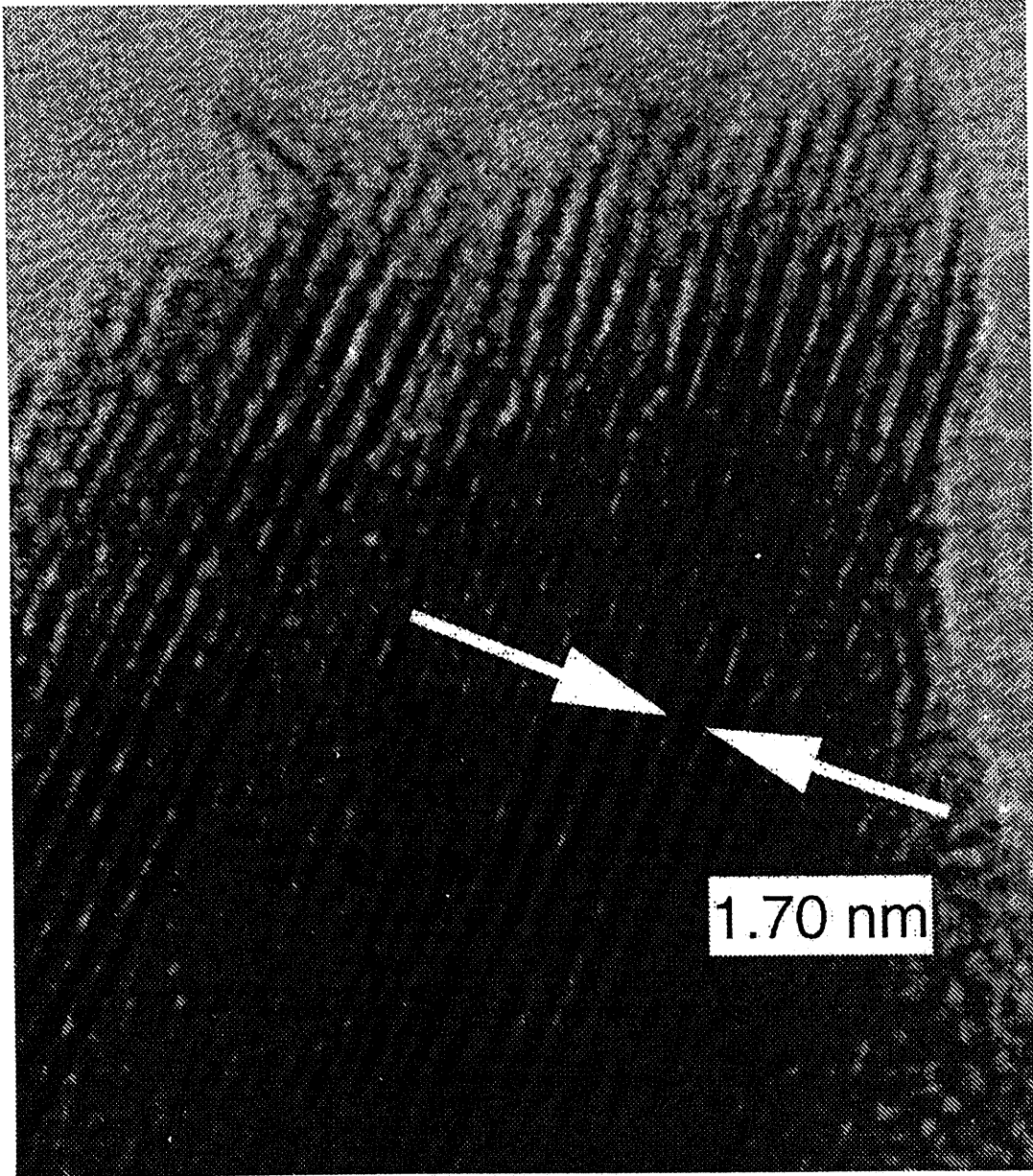


Figure 13. XRD patterns for (a) NaHT and (b) Rh-Chito⁺/NaHT.



EDS → Rh, P, Si, Mg

Figure 14. TEM image of Rh-Chito+/ NaHT.

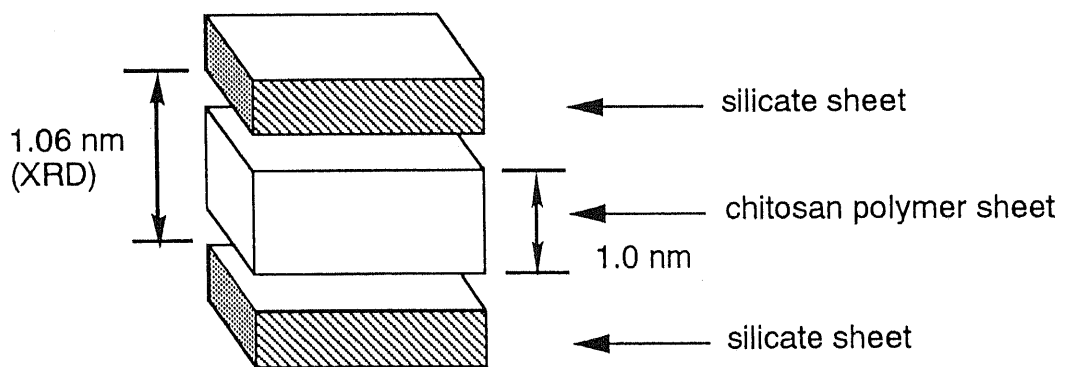
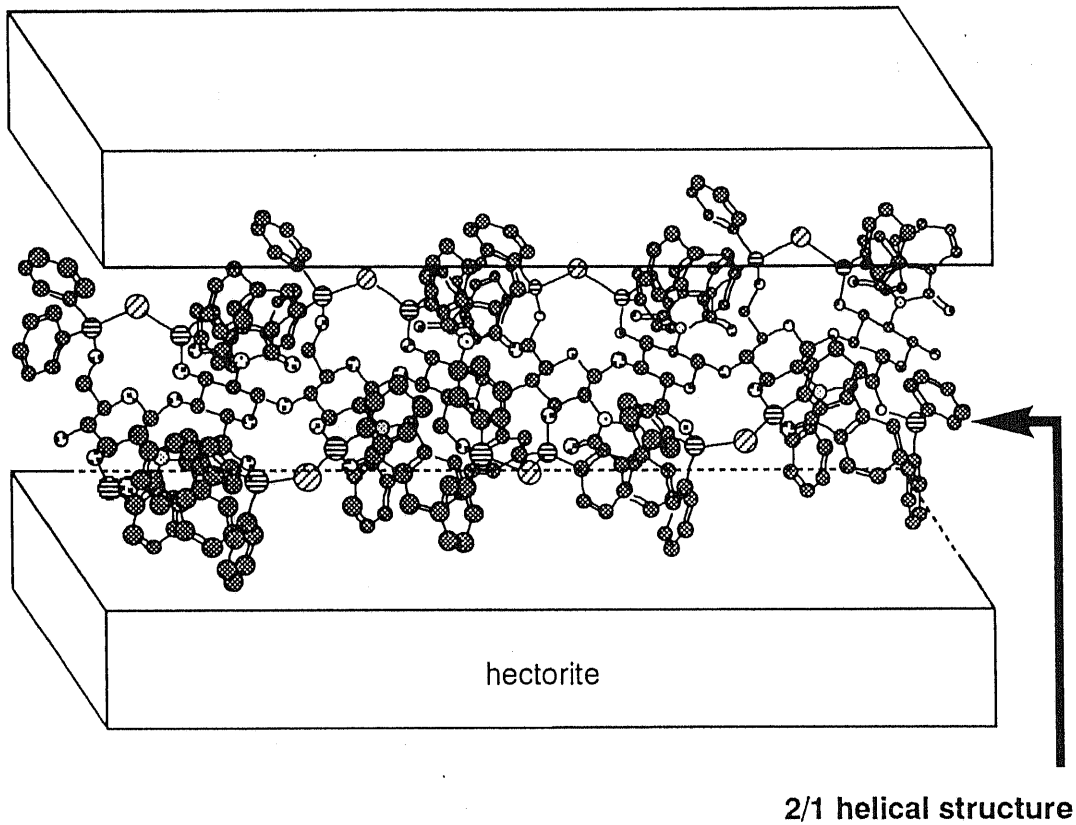


Figure 15. Plausible structure of Rh-Chito⁺/NaHT.

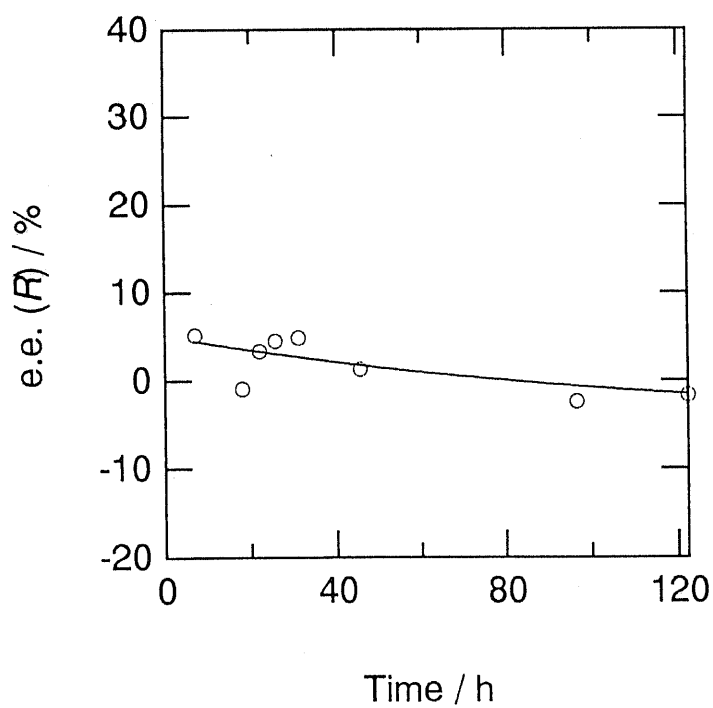
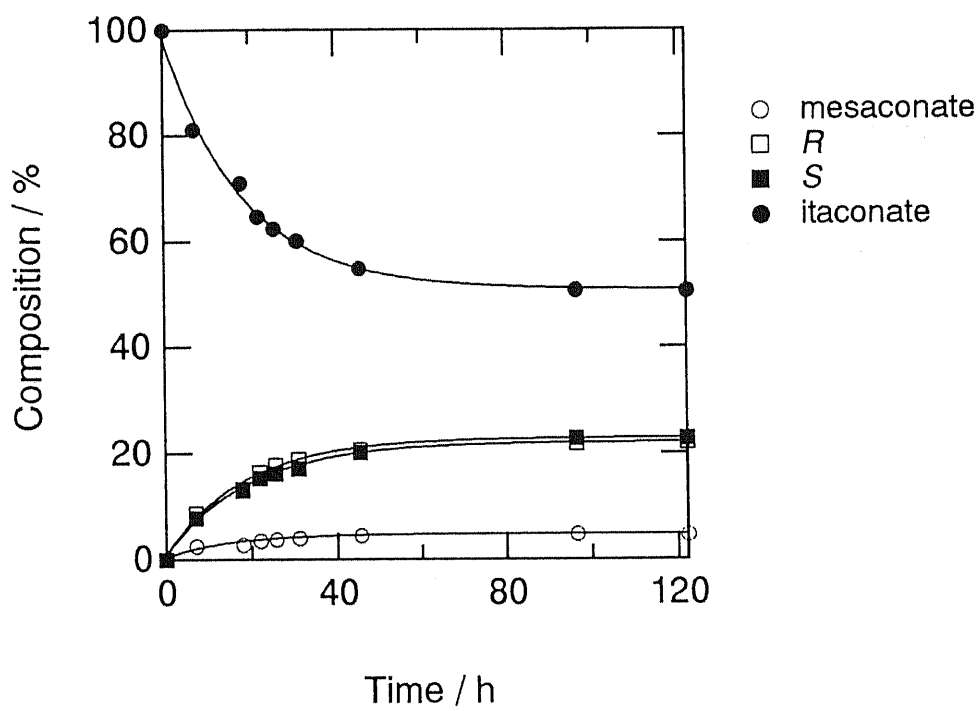


Figure 16. Asymmetric hydrogenation of dibutyl itaconate by Rh-Chito in DMF at 313 K.

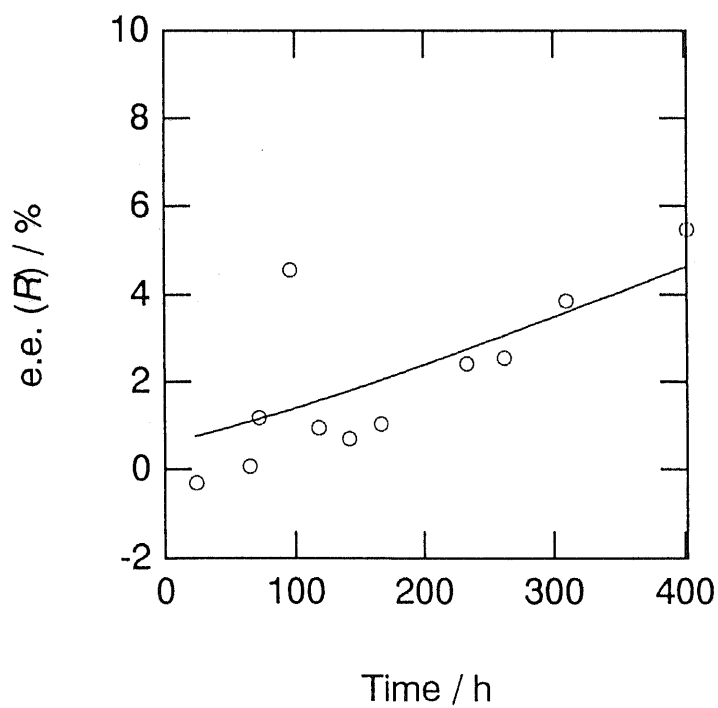
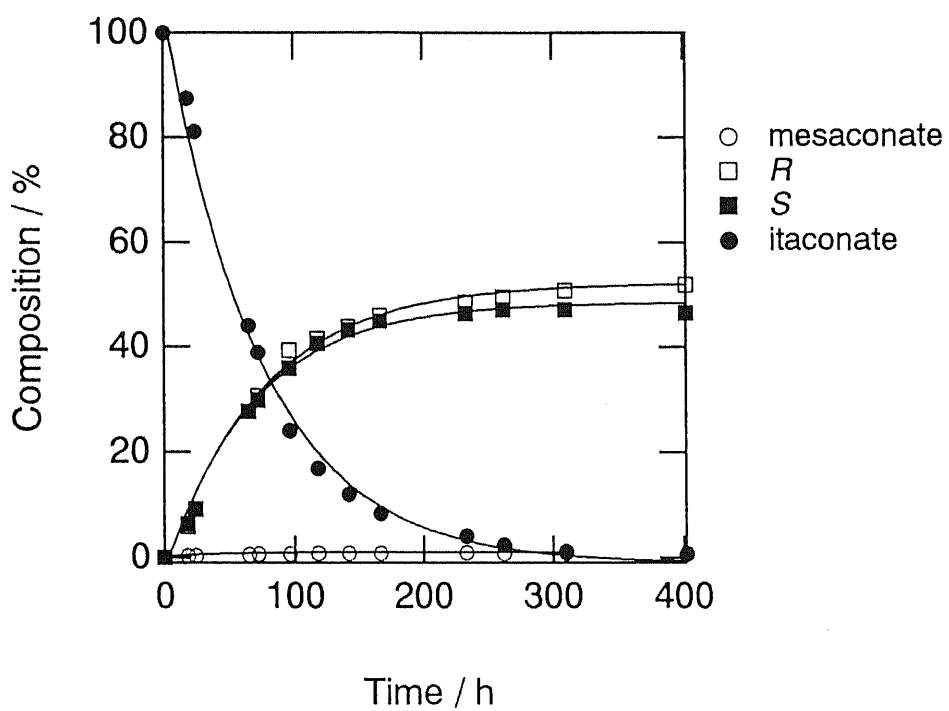


Figure 17. Asymmetric hydrogenation of dimethyl itaconate by Rh-Chito in MeOH/DMF=1 at 303 K.

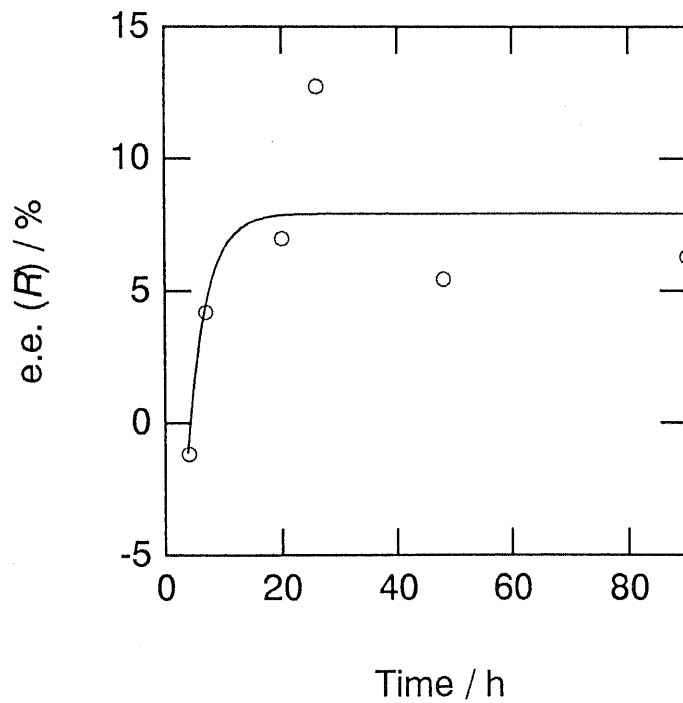
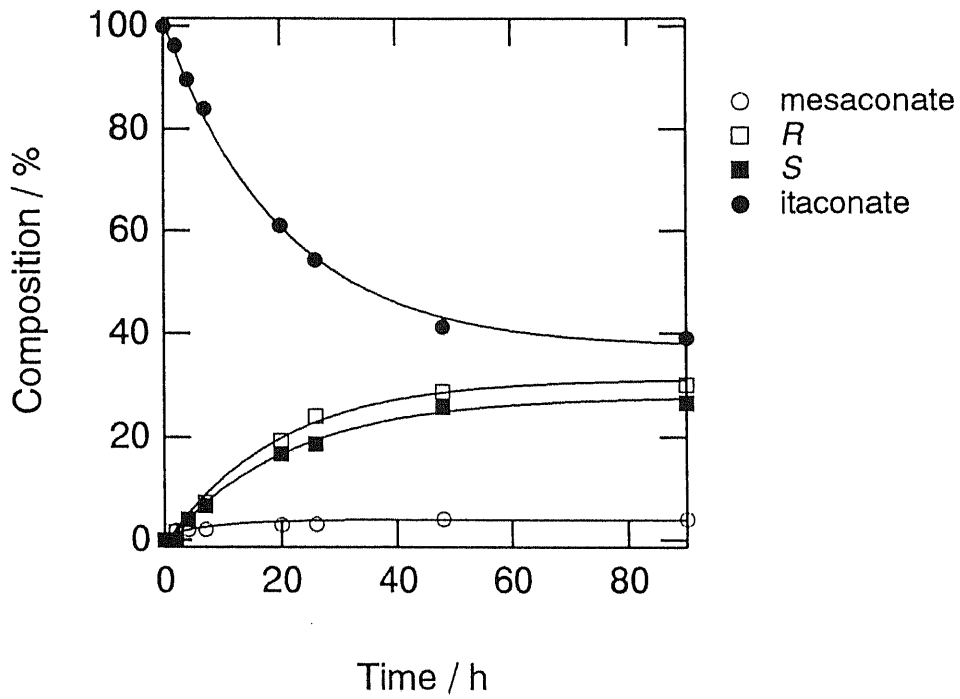


Figure 18. Asymmetric hydrogenation of dimethyl itaconate by Rh-Chito in MeOH/DMF=30 at 303 K.

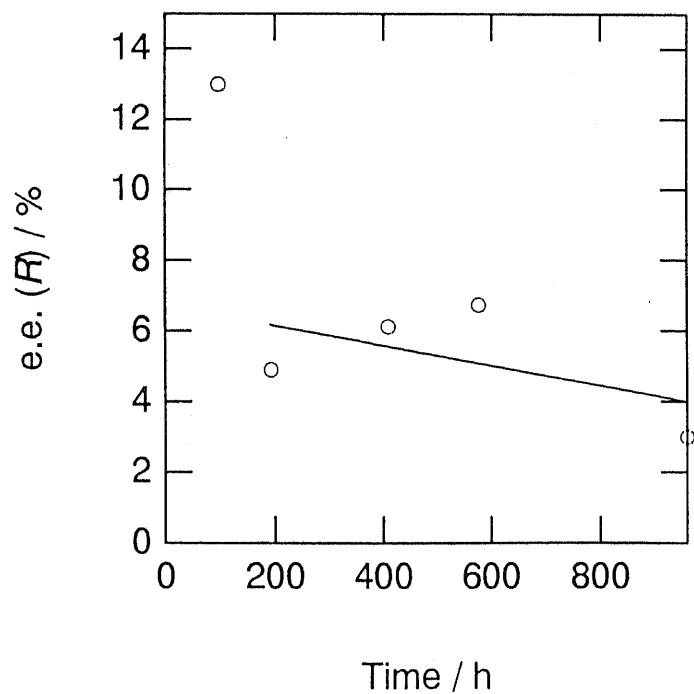
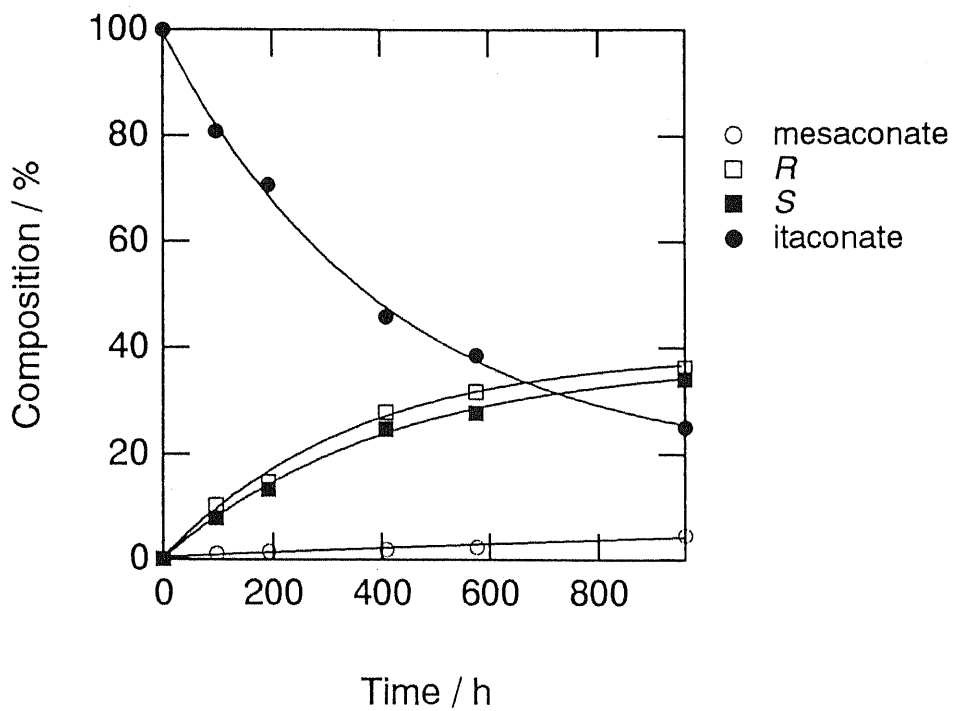


Figure 19. Asymmetric hydrogenation of dimethyl itaconate by Rh-Chito in EtOH/DMF=1 at 303 K.

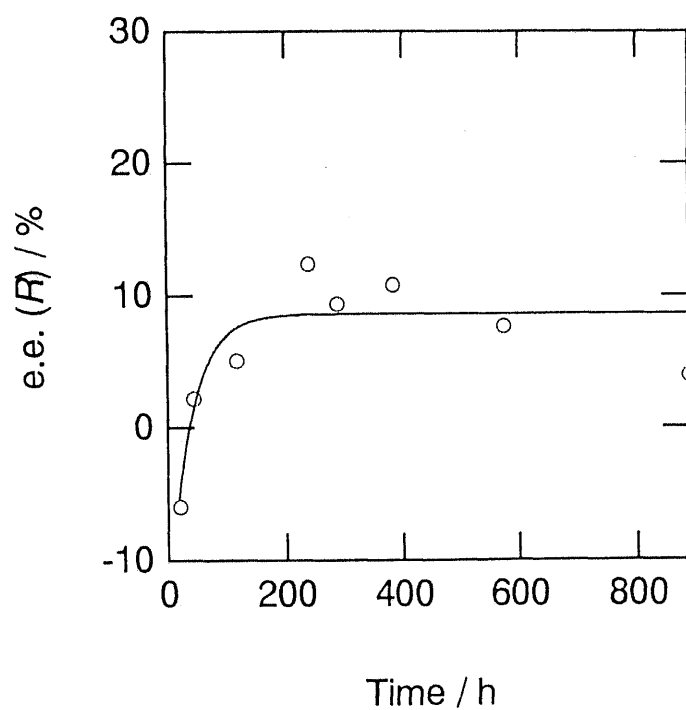
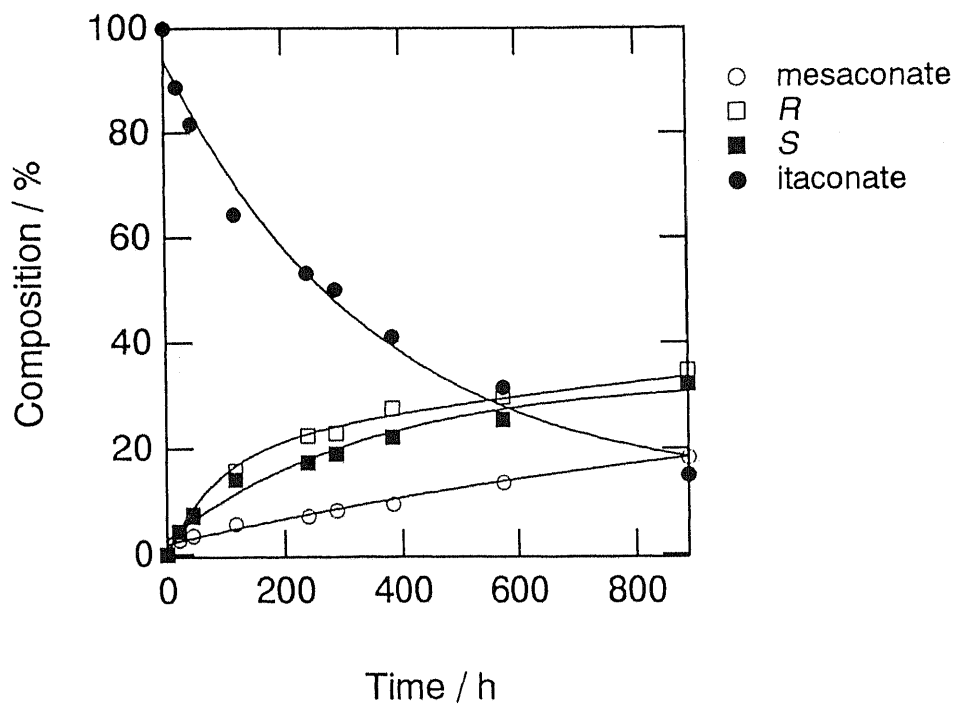


Figure 20. Asymmetric hydrogenation of dimethyl itaconate by Rh-Chito in EtOH/DMF=30 at 303 K.

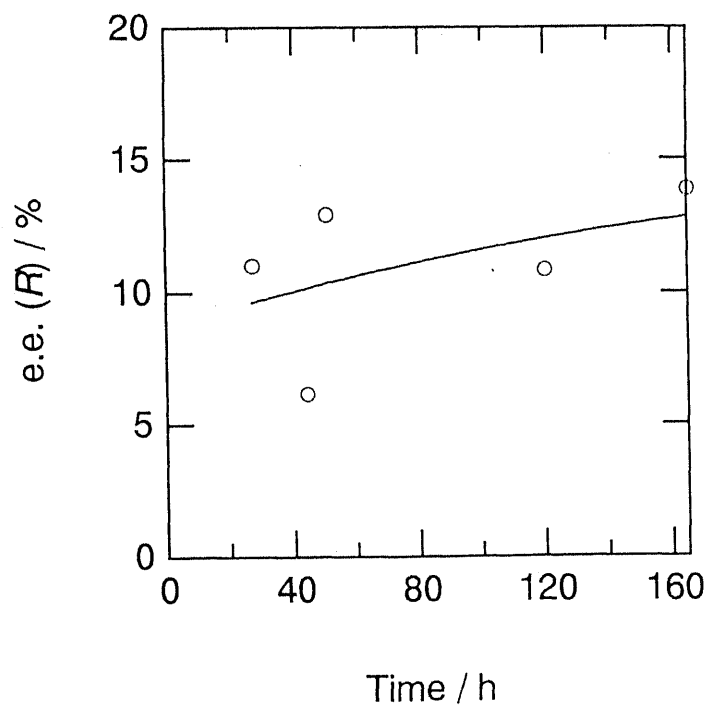
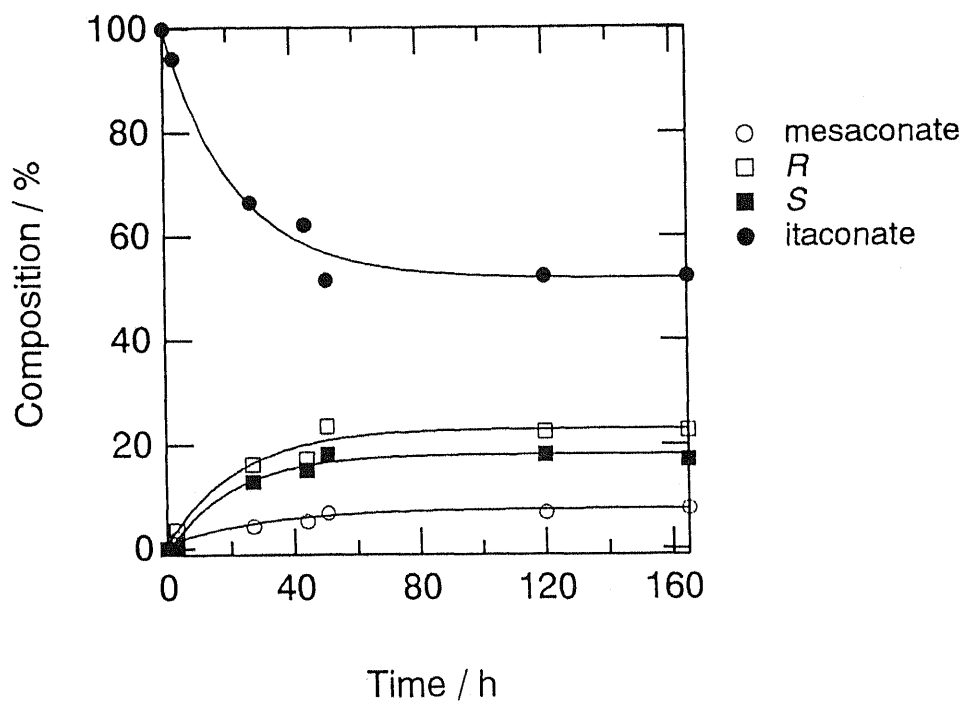


Figure 21. Asymmetric hydrogenation of dimethyl itaconate by Rh-Chito⁺/NaHT in MeOH/DMF=30 at 303 K.

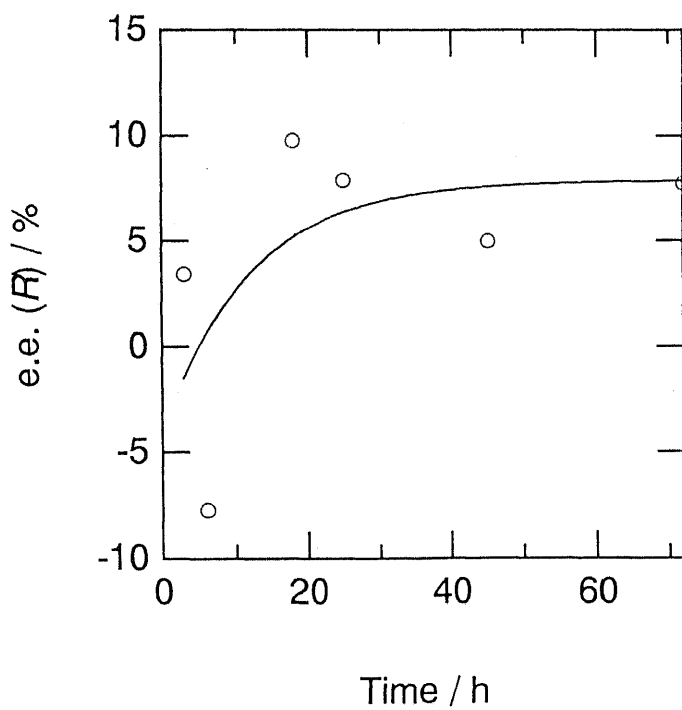
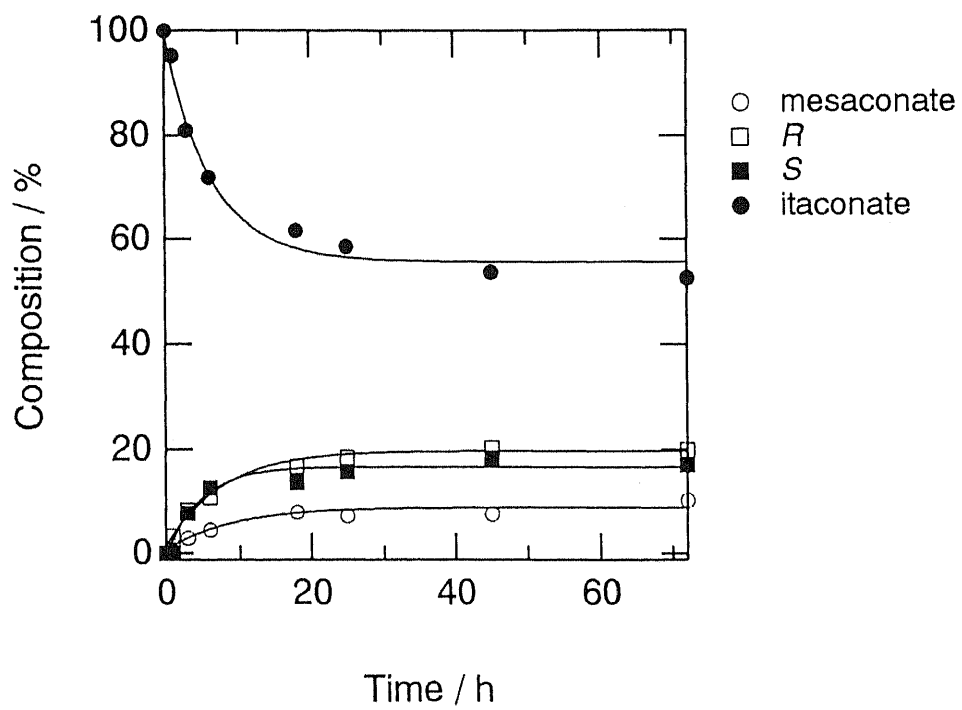


Figure 22. Asymmetric hydrogenation of dimethyl itaconate by Rh-Chito⁺/NaHT in EtOH/DMF=1 at 303 K.

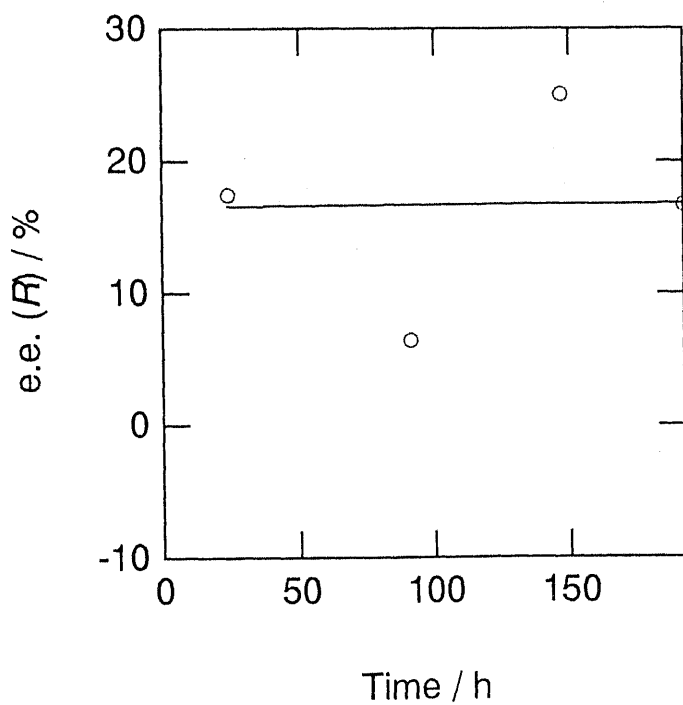
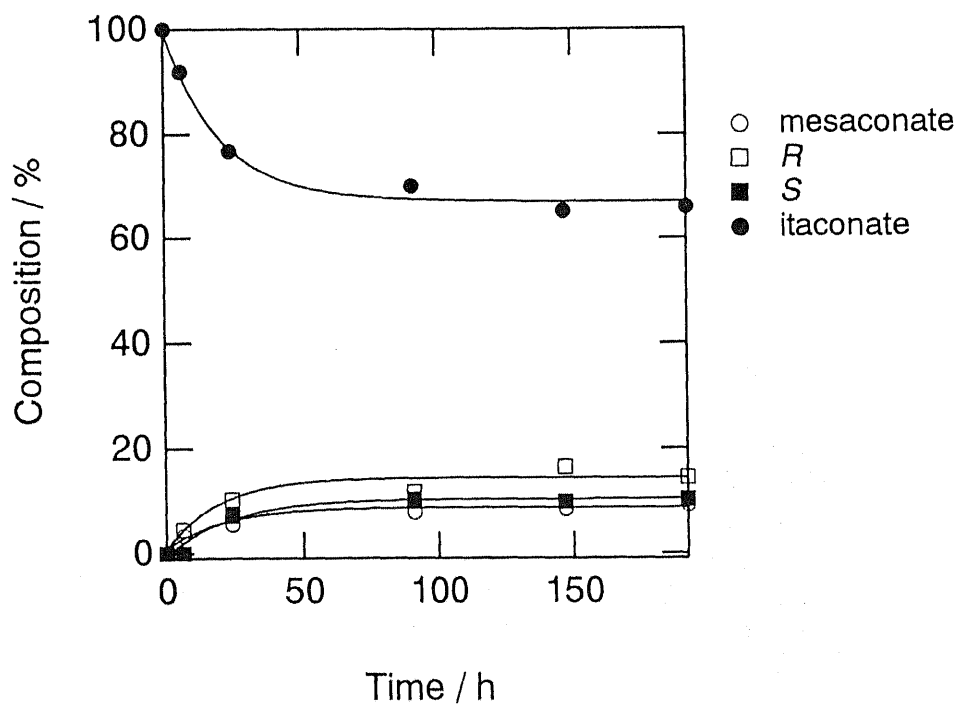


Figure 23. Asymmetric hydrogenation of dimethyl itaconate by Rh-Chito⁺/NaHT in EtOH/DMF=30 at 303 K.

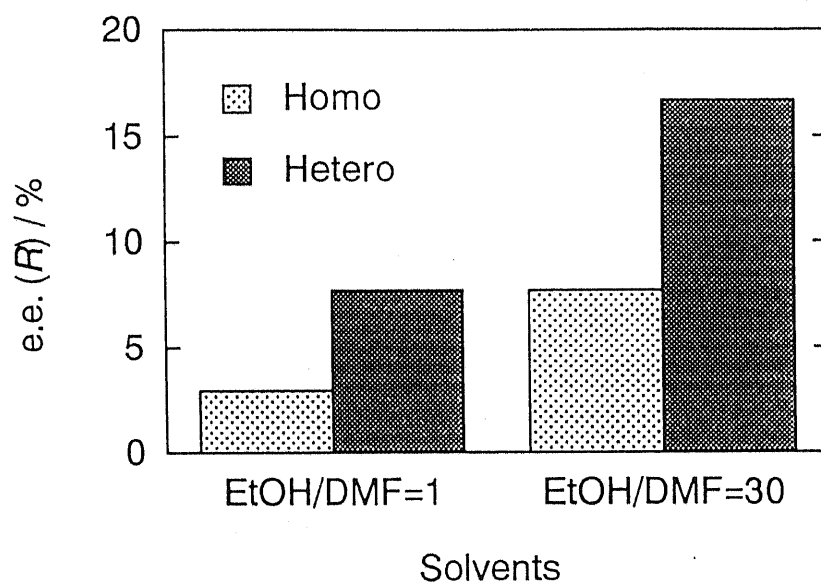


Figure 24. Solvent effect on selectivity in asymmetric hydrogenation of dimethyl itaconate by Homo: Rh-Chito and Hetero: Rh-Chito⁺/NaHT.

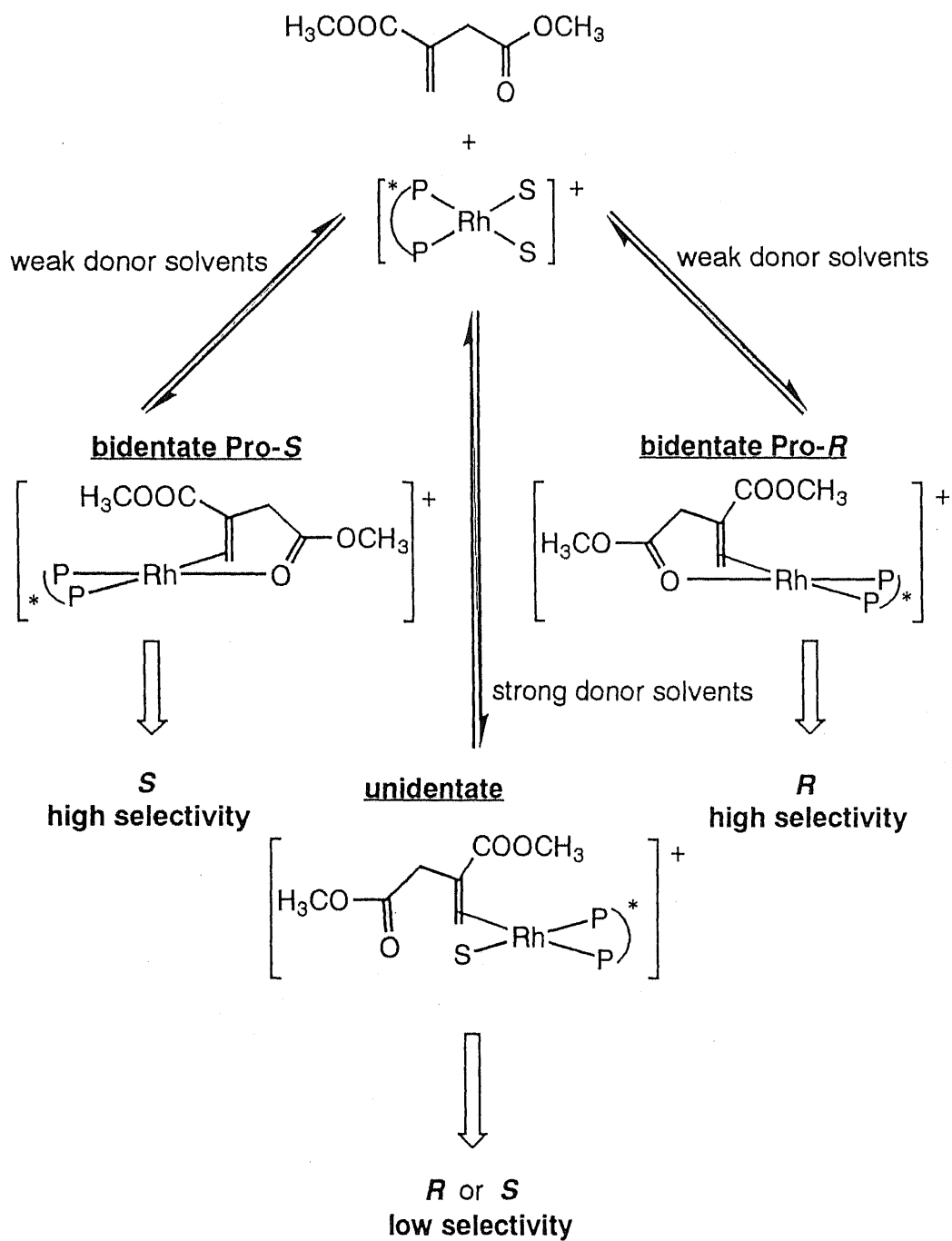


Figure 25. Mechanistic scheme for equilibrium state.

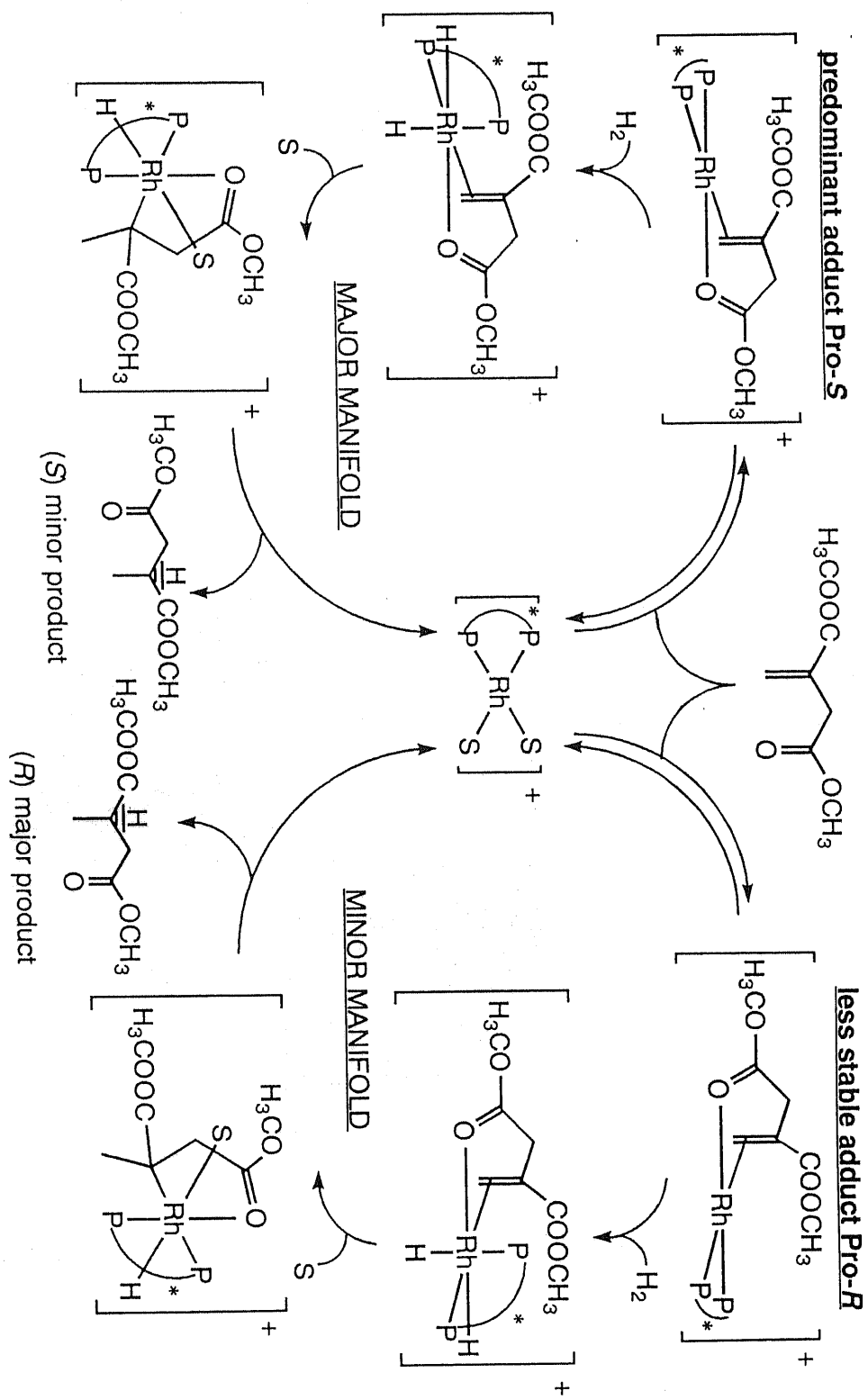


Figure 26. Mechanistic scheme for the Rh-Chito⁺-catalyzed asymmetric hydrogenation of itaconates.

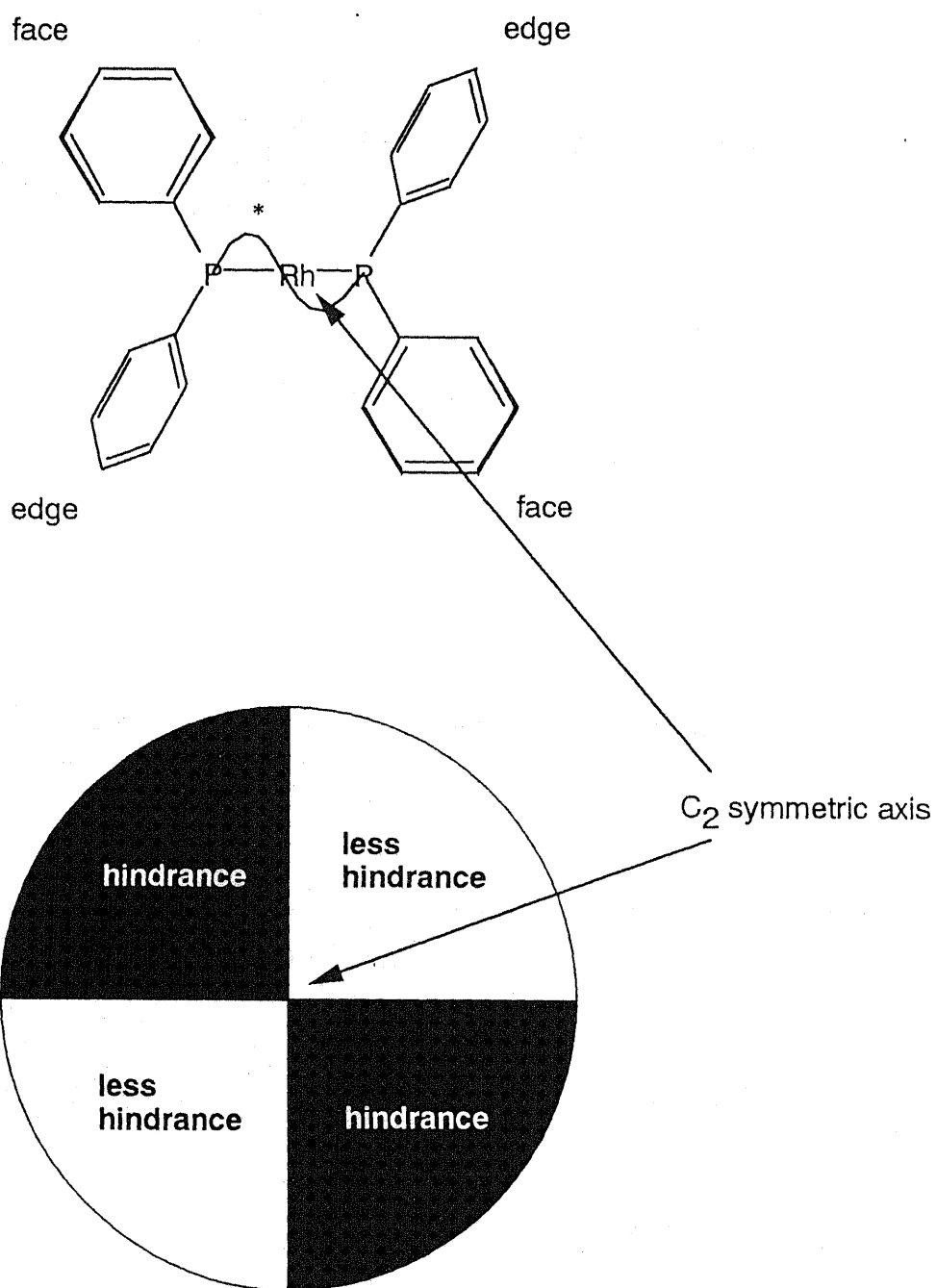
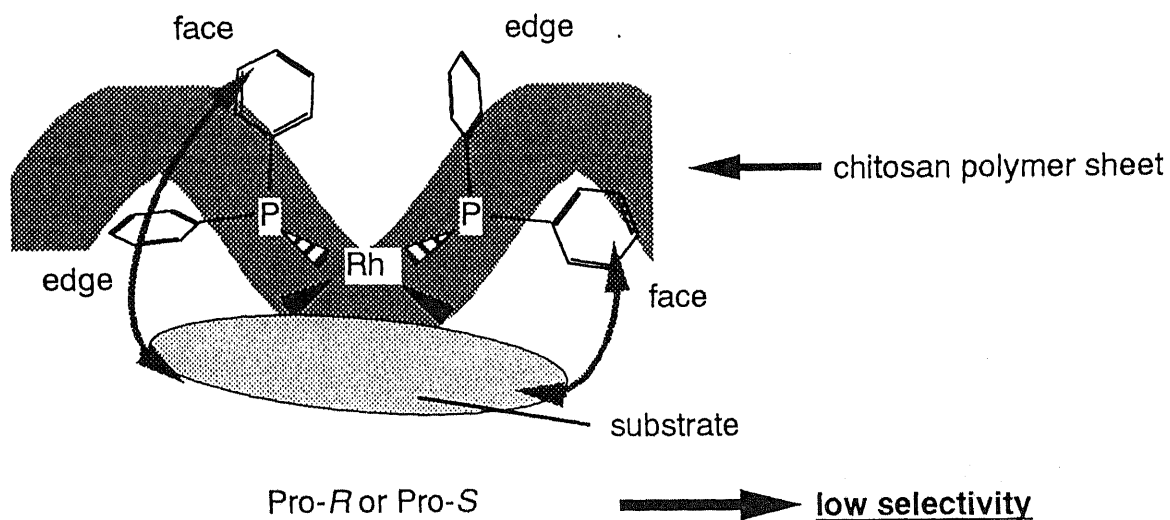


Figure 27. Schematic drawing showing the four aryls (face and edge structure).

Rh-Chito (in homogeneous system)



Rh-Chito⁺/NaHT (in heterogeneous system)

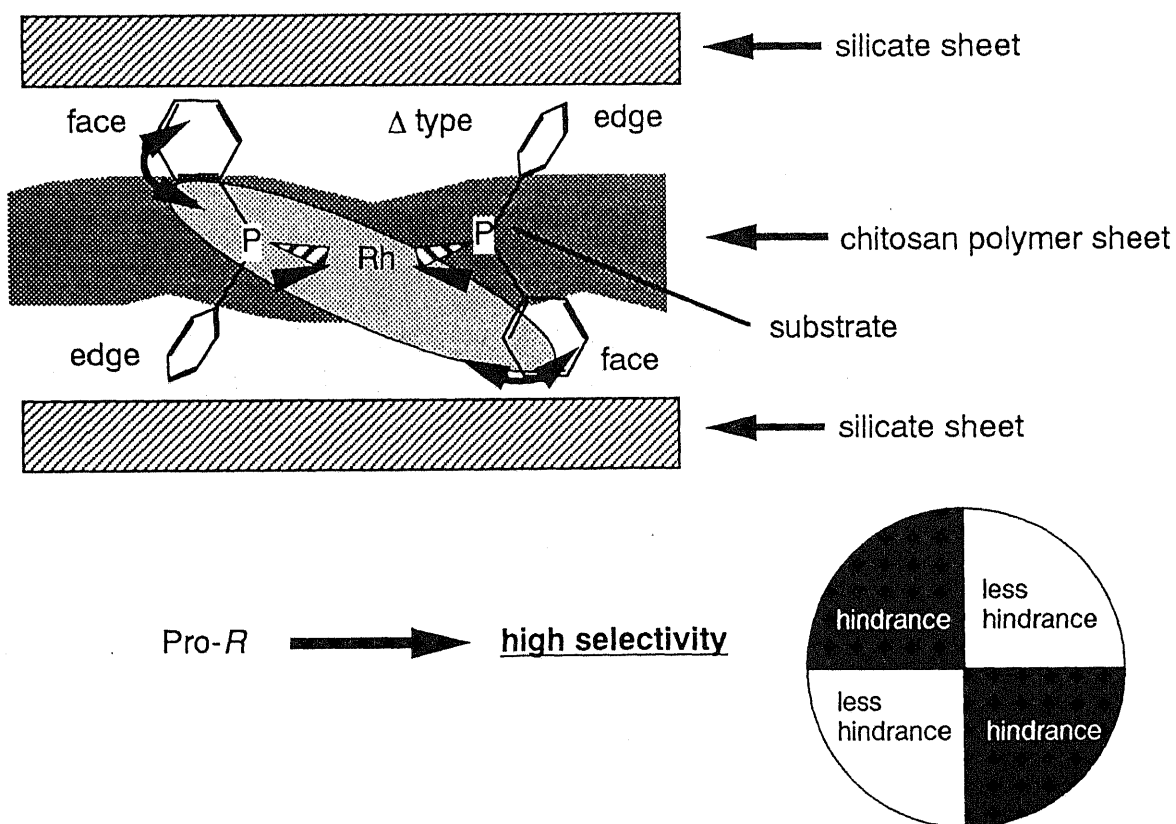


Figure 28. Plausible structure of Rh-Chito and Rh-Chito⁺/NaHT.

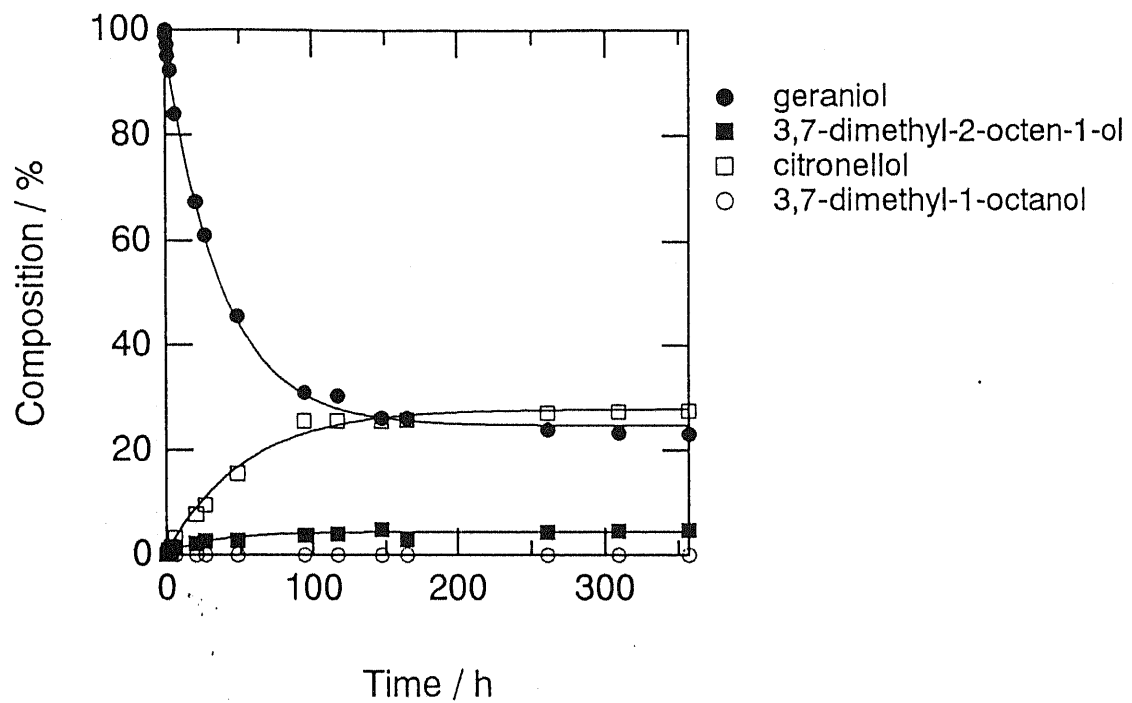


Figure 29. Hydrogenation of geraniol by $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2(\text{COD})]\text{PF}_6$ in MeOH at 303 K.

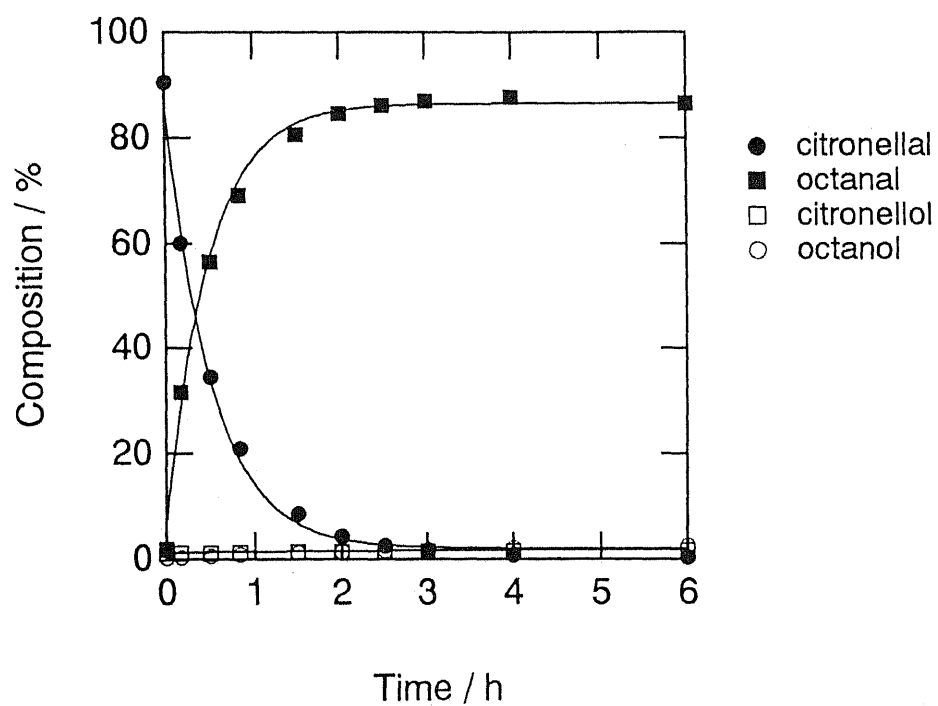


Figure 30. Hydrogenation of citronellal by $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2(\text{COD})]\text{PF}_6$ in MeOH at 303 K.

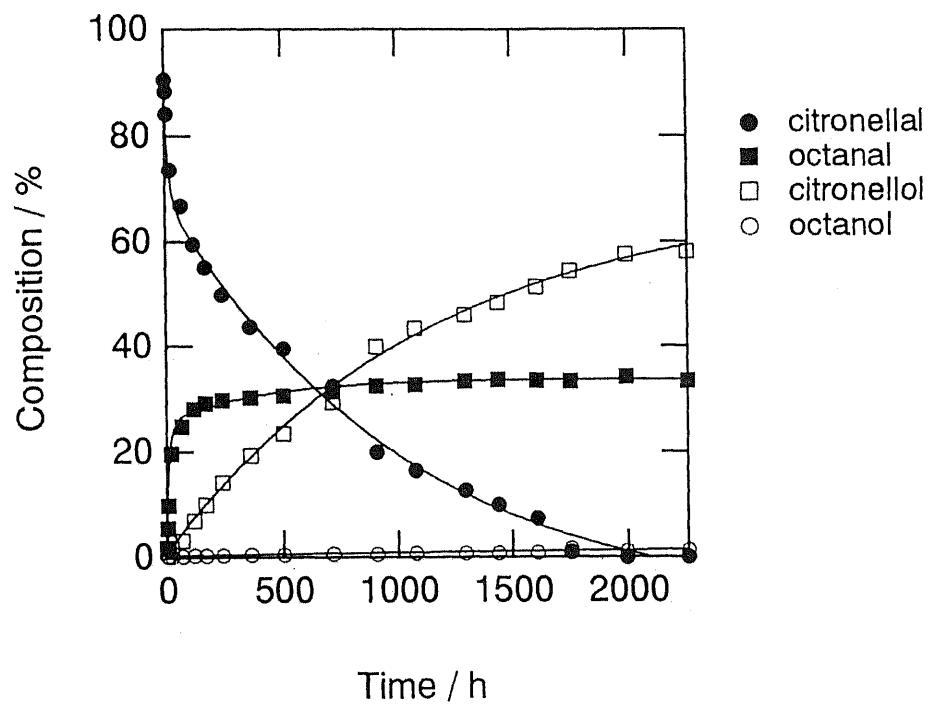


Figure 31. Hydrogenation of citronellal by Rh-Chito in MeOH/DMF=1 at 303 K.

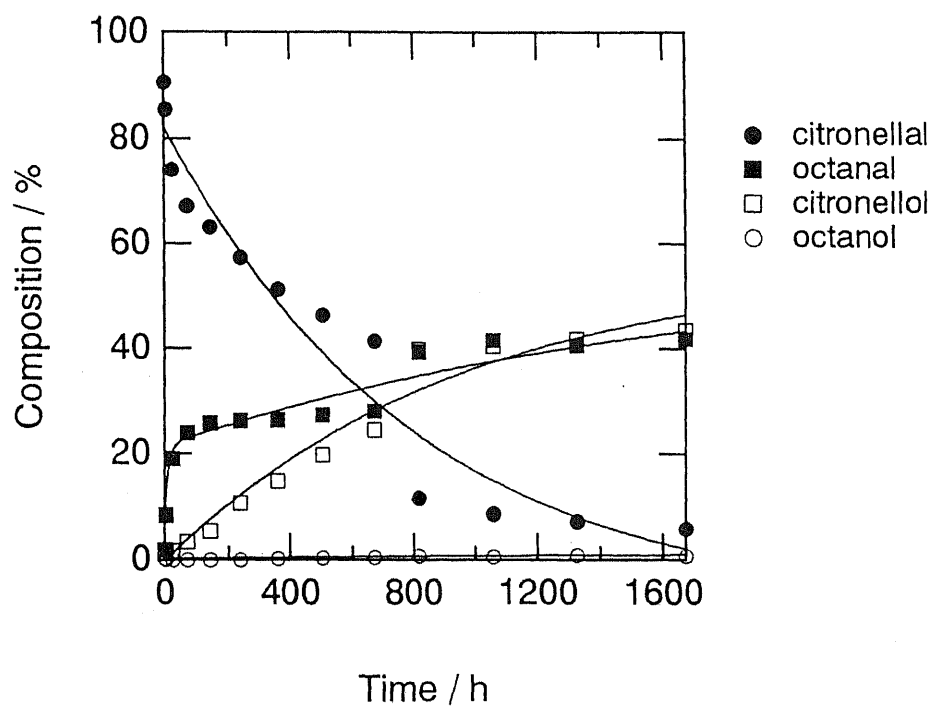


Figure 32. Hydrogenation of citronellal by Rh-Chito⁺/NaHT in MeOH/DMF=1 at 303 K.

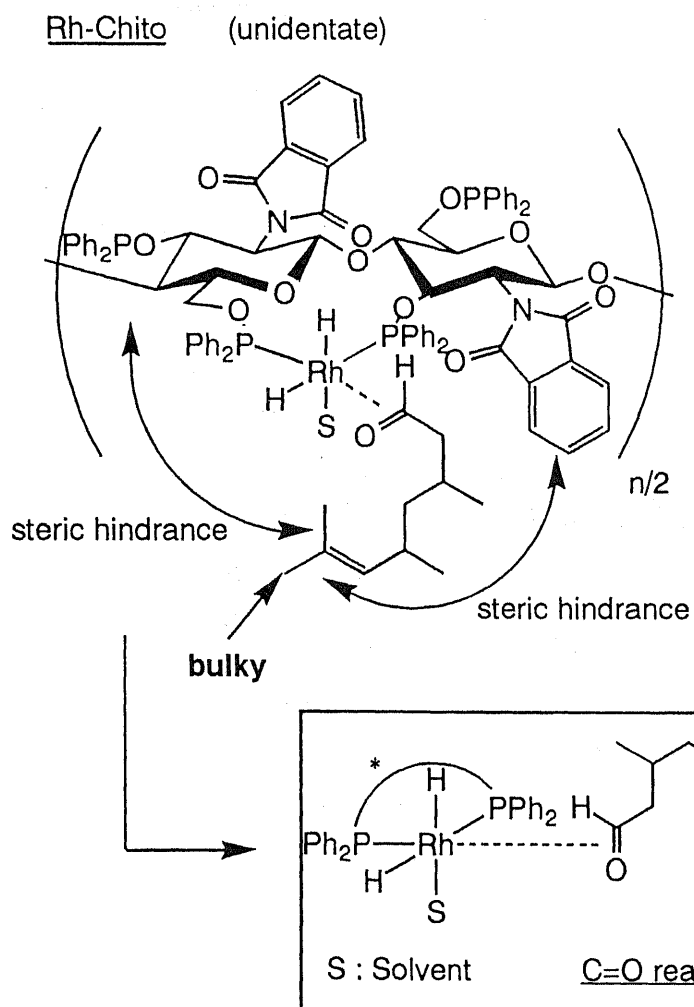
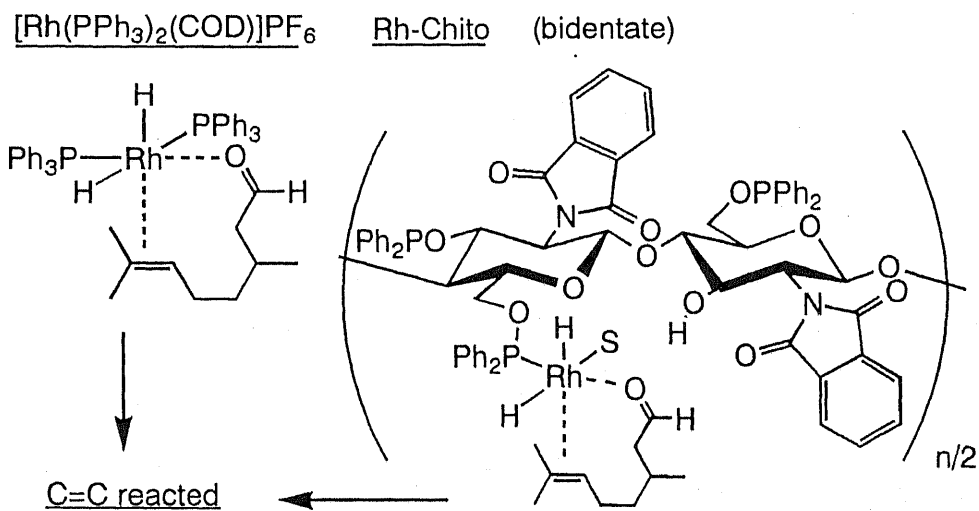


Figure 33. Plausible structure of $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2(\text{COD})]\text{PF}_6$ and Rh-Chito.

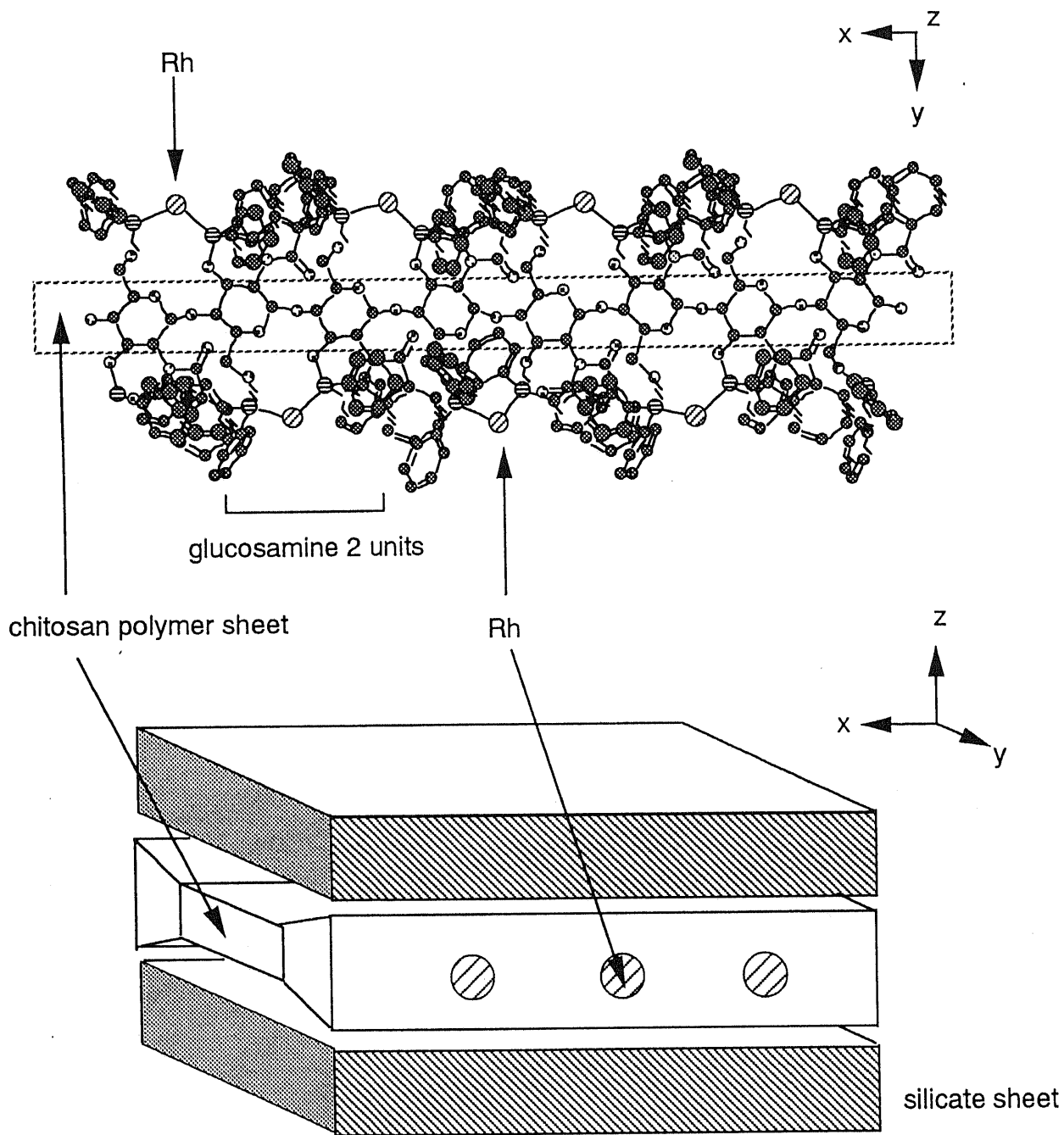


Figure 34. Plausible structure of Rh-Chito⁺/NaHT.