

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 23 日現在

機関番号：12501

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560929

研究課題名(和文) 開脚型ピラー錯体を利用した層状無機結晶空間への不斉触媒反応場の創製

研究課題名(英文) Creation of chiral interlayer catalytic system by use of straddled pillar complexes and inorganic layer crystal hosts

研究代表者

島津 省吾 (Shimazu, Shogo)

千葉大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：10178957

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,400,000円、(間接経費) 1,320,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、われわれが新規に開発した不斉層間触媒による不斉水素化反応について述べる。一般的に均一系触媒は、その不斉誘導には高高い配位子による不斉構造の構築が要求される。しかし、均一系触媒の弱点は、分離や再利用し難い点にある。そこで当研究室では長鎖アルキル基を持つ不斉Rhピラー錯体(Straddled型不斉ピラー錯体)を、層状粘土鉱物のリチウムテニオライト(LiTN)にカチオン交換によりインターカレートすることで、錯体固定化触媒を開発した。錯体の長鎖アルキル基が層間ではほぼ直鎖状に保持され、層間隔が鎖長に比例し拡大する事を見出し、均一系触媒を凌駕する不斉選択性を達成した。

研究成果の概要(英文)：The asymmetric hydrogenation using our newly developed "chiral interlayer catalysts" is described. Generally chiral homogeneous catalyst can be created by use of bulky ligands to fix the chiral conformation. Because the main drawback of the homogenous catalytic system is usually pointed out the difficulty in catalyst separation from the products and the recycling, we have developed a new type of catalysts, i.e., chiral interlayer catalysts have been synthesized by the intercalation of chiral Rh(I) pillar complexes (Straddled chiral pillar complexes) with linear alkyl chains into lithium taeniolite (LiTN). We found that the long alkyl chain groups in the pillar complexes were held between layers as a linear chain shape and the interlayer spacing was proportional to the chain length. By means of our novel chiral interlayer catalysts, we attained the asymmetry selectivity exceeding the corresponding homogeneous catalysts as well as the comparable high activity with the homogeneous ones.

研究分野：触媒化学

科研費の分科・細目：触媒・資源化学プロセス

キーワード：不斉水素化 粘土鉱物 キラルピラー錯体 プロキラルカルボニル化合物 キラル層間触媒 ロジウム錯体 インターカレーション 開脚型錯体

1. 研究開始当初の背景

(1) 不斉化合物の重要性と合成方法

天然物有機分子にはキラル構造を持つものが数多く存在し、互いに鏡像関係を持つ。この2つの鏡像異性体は空間的な配置の異なる立体異性体であり、その鏡像異性体は互いに異なる生体分子活性を示す^[1]。よって、一方の鏡像異性体だけを生成する不斉合成の開発は医薬、農薬、香料、食品産業、電子、光デバイスなどの分野で汎用性が高く、化学工業面の観点から莫大な利益をもたらす可能性を秘めている^[2,3,4]。そこで高収率で、高エンタチオ選択性を持つだけでなく、グリーンケミストリーにも配慮した合成が研究開発になっている^[5]。不斉合成を実現するための方法としては、①キラル補助剤を利用する方法、②キラル試薬を用いる方法、③キラル配位子を持つ触媒を利用する方法の3つが挙げられる^[1]。①、②の方法は、キラルな化合物を化学両論必要とするという欠点があるため、現在では、不斉増殖と呼ばれるキラルな触媒を用いる反応が不斉合成の中心であり、大量合成などの工業化に適した化学プロセスである。

(2) 触媒を不斉化合物の合成

キラル触媒を用いた不斉合成の方法の一つとして不斉水素化法が挙げられ、プロキラルなオレフィン類、ケトン類、及びイミン類のエナンチオ面選択的水素化は、対応する光学活性アルカン、アルコール及びアミンを得る直接的、かつ効率的な変換方法である。この方法は立体選択的有機合成で幅広く利用され、キラル遷移金属錯体を触媒としてプロキラルな化合物を不斉水素化する反応である。ケトンやイミンの不斉水素化反応は、P,N配位子からなるイリジウム錯体が高い触媒能を示す^[6]。官能性オレフィンやケトンの不斉水素化においては、ホスフィンやアミンのキラル配位子から成るロジウム、ルテニウム錯体が最も適する触媒である^[7]。これらの触媒は、近年、デヒドロアミノ酸、官能性アルケン、ケトンの不斉水素化反応において非常に高い活性、不斉選択性を達成している^[8]。例えば、Knowlesらは、(R,R)-DIPAMPを配位子とし、エナミド基質の不斉水素化において優れた触媒作用を示すことを報告した。対応するアミノ酸誘導体を95%eeで与え、TON=2万を達成している^[9]。しかし均一系触媒は反応後、触媒を溶媒や生成物から分離や再利用し難いという問題点がある^[10]。

そこで、近年、金属や配位子の再利用によ

りコストの削減を狙い、均一系触媒の性質を保持したまま不均一系触媒への変換を目指す研究が盛んに行われている。

金属-有機構造体 (MOFs)は、不斉水素化反応において高効率で再利用できる不均一系触媒として注目されている^[11,12,13]。例えば Wuらは、光活性な金属-有機構造体 (MOFs)を触媒としてアルデヒドの不斉アルキル化反応への応用に成功している^[14]。

メソポーラスシリカは、キラル錯体を固定化させる担体として多く報告されている^[15]。例えば Sayahらは、メソポーラスシリカの表面に DIOP-ロジウム錯体を固定化させ、ケイ皮酸を基質として不斉水素化反応に適応している^[16]。

他に、不均一化のため、高分子^[17]、イオン交換樹脂^[18]などを担体とする方法が挙げられる。しかし、単に金属錯体を固定化するだけでは、均一系触媒の活性と不斉選択性が同等の性質を示すことはあっても、それを上回る結果は得られていない^[16,19,20]。

Andreas Kuschelらは、錯体を固定化し均一系触媒の不斉選択性を上回る固体触媒を開発した^[21]。この触媒はシリカ表面全体が嵩高い錯体として機能を果たし、立体化学制御が可能であることを示した。さらに、シリカ表面を嵩高いシリル基によって修飾したことにより、遷移状態の基質の回転を立体制御し、より優れた不斉選択性を達成した。しかし、不斉触媒を用いた不斉誘導には、嵩高い分子による不斉構造の構築が不可欠であり、これが固定化触媒への応用に大きな課題となっている^[22]。

これらの問題を克服するには、固定化担体に即した新規な錯体を開発する必要がある。

(3) 粘土鉱物に錯体を固定化した不斉層間触媒の開発

当研究室では、金属錯体を固定化した固体触媒を用いて不斉水素化反応に適用した。固定化させる媒体として、スメクタイト系粘土鉱物であるナトリウムヘクトライト

(NaHT){(Mg_{3-y}Li_y)Si₄O₁₀(OH)₂·nH₂O}を用いた。スメクタイトは代表的な粘土鉱物の1つであり、常に微粒の粘土として産し、イオン交換性、膨潤性、複合体形性能などの化学的活性が顕著である。弱い層電荷をもった鉱物で層間に交換性陽イオンと水分子を持っている。ヘクトライトは、三八面体型でありMgの一部がLiに置換されているものを指す^[23,24]。そのナトリウムヘクトライトのカチオン交換量 (C.E.C. = Cation Exchange Capacity)は、

86.6 meq/100 g-NaHT である。われわれは、ヘクトライトに BINAP 及び DIOP などを配位子とした不斉 Rh 錯体をインターカレーションする事により、不斉反応場を構築できることを明らかにした^[22]。しかし、オレフィンやケトンの不斉水素化反応に応用すると、粘土層間固定化触媒は層間が狭いため、その活性が著しく低下した^[25, 26]。

その後の研究で宿主層にマイカ系粘土鉱物であるリチウムテニオライト(LiTN)に着目した。LiTN は、膨潤性に優れ、高い電荷密度を持つという特徴を持つ。その C.E.C. は、268.2 meq/100-LiTN であり NaHT の約三倍である。一方ゲスト層には、長鎖アルキル基を持つピラー錯体を採用した。これらは、ニコチン酸系(*i*-nicCn)、ピピリジン系(*bpy*Cn)、ピリジン系(*Py*Cn)を出発物質として、直鎖アルキル鎖を持つ配位子を生成、その後、 $[\text{Rh}-(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$ と反応させることにより合成した。このピラー錯体を LiTN にカチオン交換によりインターカレーションすると TN の層間距離が鎖長に比例し拡大することが判明した。そのアルキル鎖のコンフォメーションはオールトランス構造をとっていると推測できる^[27]。これは、TN と金属ピラー錯体の 1) 強い静電相互作用、2) 層間での脱溶媒和、3) ゲスト分子間の疎水相互作用の 3 つの効果によると考えている。この立体制御効果により、その錯体より高い不斉認識能を示す固体触媒が得られた。しかしながら、ピラー錯体のみを粘土鉱物層間に担持するだけでは、30~54%ee 程度でさらなる選択性の向上を目指す必要がある^[28, 29]。

(4) 粘土鉱物へのピラー挿入による層間サイズとピラーの立体構造制御

層状ケイ酸塩に有機アンモニウムイオンをインターカレートする研究は多く報告されている^[30]。層間内の金属カチオンが、カチオン性の界面活性剤に交換されたとき、疎水性であるスメクタイトの表面が有機物親和性に変化する。疎水性な特性と安定な層構造の組合せにより、特有の物理化学的な特性を示す。これは有機粘土や有機親和性粘土と呼ばれ、工業的に塗料、潤滑油、化粧品などのレオロジーコントロール剤として用いられている^[31]。

層状無機固体の中で、スメクタイトが宿主分子として広く利用されており、それは前述したようにスメクタイト系粘土鉱物がイオン交換性、膨潤性、複合体形性能などの化学的活性をもつことに起因する^[23]。ここにア

ルキル鎖をもつアンモニウムをインターカレーションすると、その配列は層の電荷密度とアルキル鎖の長さに依存する。層状粘土鉱物内では、短いアルキル基を持つアンモニウムは一分子層を形成するが、一方、長鎖アルキル基を持つアンモニウムは、2 分子層をシリカ層に並行してそれぞれ形成する。もし、層に対し並行に形成している 1 分子層のアルミニウムイオンがスメクタイト層の相当面積より大きくなれば、2 分子層に再配列する。従って、アルキル鎖長の増加により 1 分子層から 2 分子層の推移が観察でき、表面の電荷密度の測定に用いられてきた。

スメクタイトの中でも比較的高い電荷密度を持つ粘土鉱物にインターカレーションすると、アルキル鎖のコンフォメーションがねじれて 3 層に重なることもある。スメクタイトの電荷密度がさらに高い場合、 $-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, $n = 2$ 以上のアルキル鎖を持つ 4 級のアンモニウムイオンをインターカレーションすると、アルキル鎖が集合体を形成する。そのアルキル鎖の平均配向角度は、層の電荷密度に比例し増加し垂直に近付き、その層間距離も拡大した^[30]。われわれは、このアルキルアンモニウム修飾した層間内に不斉反応場を構築することで活性の向上を狙った。

すなわち、アルキルアンモニウムを修飾した LiTN に DIOP を配位子とした金属錯体 Rh-DIOP をインターカレーションし固体触媒を調製した^[27]。この固体触媒の層間内でのアンモニウムのアルキル鎖のコンフォメーションは、¹³C CP MAS NMR 測定により *all-trans* 構造を取っている事が判明した。この立体構造と XRD 測定により算出した層間距離から、アルキル鎖の層平面に対する角度を算出すると、90°の状態であり層平面に対してほぼ直立していることが、明らかになった。この固体触媒を用い 4-*tert*-butylcyclohexanone の水素化反応に応用すると均一系の Rh-DIOP とほぼ同様の活性と *cis* 選択性を示した。これは、LiTN が高い電荷密度をもつので、層空間が大きく拡大し、Rh 錯体を歪ませる事無く均一系触媒と同等以上の触媒活性を得られたと考えている。しかし、均一系触媒の選択性を上回る結果を得られていない^[32]。

そこで、粘土鉱物層間を予め、アルキルアンモニウムで修飾し、その後、ピラー錯体をインターカレーションすることにより、アルキルアンモニウムのアルキル鎖同士の疎水-疎水相互作用により、不斉認識能の向上が見込める。さらには、疎水-疎水相互作用により、

ピラー錯体のリーチングも抑制可能と期待できる。

(5) 文献

- [1] 日本化学会編, 実力養成化学スクール 1 キラル化学-不斉合成 第1版, 丸善, **2005**, pp. 40-41.
- [2] H. Pellissier, et al., *Tetrahedron*, **2007**, 63, 9267-9331.
- [3] 日本化学会, 先端化学シリーズ I 有機金属 キラル 触媒 高分子 第1版, 丸善, **2003**, 30-31, 55-56.
- [4] H. U. Blaser, et al., *Chem. Commun.*, **2003**, 293-296.
- [5] S. J. Jeon, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 16416-16425.
- [6] A. Bartoszewicz, et al., *Chem. Eur. J.*, **2013**, 19, 7274-7302.
- [7] P. W. N. M. van Leeuwen, et al., *Chem. Rev.*, **2011**, 11, 2077-2078.
- [8] K. V. L. Crepy, et al., *Adv. Synth. Catal.*, **2003**, 345, 79-80.
- [9] H.U. Blaser, et al., *Adv. Synth. Catal.*, **2003**, 354, 118.
- [10] D. J. Cole-Hamilton, *Sci.*, **2003**, 299, 1702-1706.
- [11] C. Wang, et al., *J. Phys. Chem. Lett.*, **2011**, 2, 1701-1709.
- [12] M. Yoon, et al., *Chem. Rev.*, **2012**, 112, 1196-1231.
- [13] J. R. Long, et al., *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, 38, 1213-1214.
- [14] P. Wu, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 14991-14999.
- [15] R. Liu, et al., *J. Catal.*, **2013**, 307, 55-61.
- [16] R. Sayah, et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2010**, 315, 51-59.
- [17] L. X. Dai, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 5726-5729.
- [18] G. Chollet, et al., *Catal. Commun.*, **2010**, 11 351-355.
- [19] N. Fukaya, et al., *Chem. Lett.*, **2011**, 40, 212-214.
- [20] C. G. Investigacio'n, et al., *Chirality*, **2011**, 23, 178-184.
- [21] A. Kuschel, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 6558-6565.
- [22] S. Shimazu, et al., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1996**, 107, 297-303.
- [23] 白水晴雄, *粘土鉱物学*, 第1版, **1988**, 154.
- [24] 加藤忠蔵, 黒田一幸編, *層状化合物の開発と応用*, シーエムシー, **1985**, 20-67.
- [25] S. Shimazu, *日本イオン交換学会誌*, **2007**, 18, 60-66.
- [26] S. Shimazu, et al., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1999**, 137, 263-267.
- [27] S. Shimazu, et al., *Chem. Lett.*, **2004**, 33, 208-209.

- [28] 鈴木信吾, 修士論文, **2009**.
- [29] 大森雄太, 修士論文, **2007**.
- [30] M. Ogawa, et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1997**, 70, 2593-2618.
- [31] T. R. Jones, *Clay Miner.*, **1983**, 18, 399-410.
- [32] S. Shimazu, et al., *Chem. Lett*, **1998**, 27, 1191-1192.

2. 研究の目的

本研究では層状結晶構造を持つイオン交換体(ホストイオン)に、開脚(Straddled)型不斉ピラー錯体(ゲストイオン)を組み込むことで固体不斉反応場を創製する。従来の均一系不斉錯体と異なり、われわれの開発した Straddled 型不斉ピラー錯体は、(1) 嵩高い官能基を持たない、(2) 配位子の官能基が層間内で直鎖状に開き(開脚(Straddled)型と命名)ホスト層間を拡大する、(3) ピラー錯体はホストと静電相互で層間に強く固定される、(4) 脱溶媒和で層間でのピラー錯体の立体配座があたかも剛直分子のように固定される、(5) 層構造を保持したまま安定な反応空間を構築できる。(6) さらに、これらの新規 straddled 型不斉ピラー錯体のアルキル鎖をより効果的に直鎖状に配列させるために、予め粘土鉱物の LiTN にアルキルアンモニウムを修飾したアルキル修飾 TN にこのピラー錯体組み込んだ「不斉層間触媒」を用いて種々の不飽和化合物の不斉水素化反応への展開を試みる。

本研究では、(6)の方法で合成した不斉層間触媒の結果について重点的に述べる。

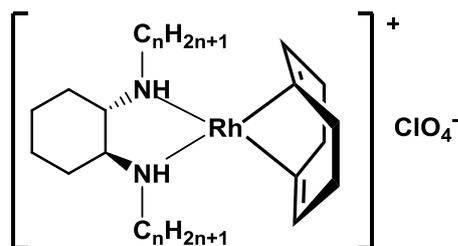


Figure 1. Structure of Straddled Rh-C_n-CHDA.

3. 研究の方法

まず、(S,S)-1,2-cyclohexanediamine を出発物質として長鎖アルキル基 (C₆₋₁₀) を持つジアミン化合物誘導体 (C_n-CHDA) の不斉配位子を合成し、これを Rh 錯体[Rh-(μ-Cl)(cod)]₂ と反応させることで、不斉 Rh(I) ピラー錯体 (Rh-C_n-CHDA) を合成した (Figure 1)。

ピラー錯体のアルキル鎖をより効果的に直鎖状に配列させるために、予め LiTN にアルキルアンモニウムを修飾した TN

($q-C_n/LiTN$, $n' = 8, 18$)を合成し、これに長鎖アルキル基 ($n = 6, 10$)を持つRhピラー錯体 ($Rh-C_n-CHDA$)を層間にインターカレートすることで多重装飾層間固定化錯体 ($Rh-C_n-CHDA/q-C_n/LiTN$)を合成した。

触媒反応は、Rh触媒、基質アセトフェノン、KOH、溶媒 MeOH を耐圧反応管に導入し、3 MPa 水素加圧下、所定の温度で行なった。

4. 研究成果

(1) 不斉層間触媒のキャラクタリゼーション

合成した触媒の XRD 測定を行い、それぞれ d_{001} の底面間隔、層間距離、アンモニウムのアルキル鎖の平均配向角度を算出した結果を Table 1 に示す。 $q-C_8$ と $q-C_{18}$ をアルキル鎖がトランス型であると仮定し分子サイズを計算したところ、それぞれ 2.75 nm、1.49 nm であった。平均配向角度は、ゲストが1分子層を形成していると仮定して計算した。

層間にアルキルアンモニウムをインターカレーションした結果、 $n' = 8$ と 18 ではそれぞれ TN 層間隔が、1.28 と 2.41 nm ほど拡大した。ピラー錯体を $q-C_n/LiTN$ にインターカレート後、すべての $Rh-C_6-CHDA/q-C_n/LiTN$ 系触媒の層間距離は、元の $q-C_n/LiTN$ の層間距離とほぼ同じ値を示したことから、アンモニウムのアルキル鎖の配向角度は錯体担持前後で殆ど変化していないことがわかった。 $Rh-C_{10}-CHDA/q-C_8/LiTN$ 系触媒は、ピラー錯体のインターカレーション量に比例して層間距離が拡大した。 $Rh-C_{10}-CHDA$ のインターカレーション量が少ない場合 (1 および 10 mol%)、層間距離はピラー錯体のみをインターカレーションした $Rh-C_{10}-CHDA/LiTN$ (10 mol%) の層間距離 (1.88 nm) より小さい値となった。以上の結果から、層間に存在する $Rh-C_{10}-CHDA$ の量が少ないとピラー錯体のアルキル鎖が層間の中で歪んでいると考えられる。

合成した触媒を用い、263 K でのアセトフェノンの不斉水素化反応を行った結果を Table 2 に示す。 $Rh-C_6-CHDA/q-C_8/LiTN$ (1, 10, 25 mol%) の不斉選択性はインターカレーション量に比例して増加し、ピラー錯体のみをインターカレートした $Rh-C_6-CHDA/LiTN$ (10 mol%) の不斉選択性 (44.5% ee) を上回る値を示した。一方、 $Rh-C_6-CHDA/q-C_{18}/LiTN$ (1, 10, 25%) の選択性は均一系反応の 34.7% ee と同等の低い値を示した。

$Rh-C_{10}-CHDA/q-C_8/LiTN$ (1, 10, 25 mol

Table 1. XRD parameters for $LiTN$, $q-C_n/LiTN$ and $Rh-C_n-CHDA/q-C_n/LiTN$

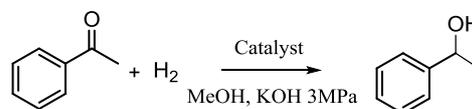
| Rh catalyst | d_{001} / nm | CS ^a / nm | ATA ^b / degree |
|---|----------------|----------------------|---------------------------|
| LiTN | 1.20 | 0.24 | - |
| $q-C_8/LiTN$ | 2.48 | 1.52 | 90.0 |
| $q-C_{18}/LiTN$ | 3.61 | 2.65 | 74.5 |
| $Rh-C_6-CHDA/LiTN$ (10 mol%) ^c | 2.40 | 1.44 | - |
| $Rh-C_6-CHDA/q-C_8/LiTN$ (1 mol %) | 2.53 | 1.57 | 90.0 |
| $Rh-C_6-CHDA/q-C_8/LiTN$ (10 mol %) | 2.51 | 1.55 | 90.0 |
| $Rh-C_6-CHDA/q-C_8/LiTN$ (25 mol %) | 2.53 | 1.57 | 90.0 |
| $Rh-C_6-CHDA/q-C_{18}/LiTN$ (1 mol %) | 3.56 | 2.60 | 71.0 |
| $Rh-C_6-CHDA/q-C_{18}/LiTN$ (10 mol %) | 3.66 | 2.70 | 79.1 |
| $Rh-C_6-CHDA/q-C_{18}/LiTN$ (25 mol %) | 3.58 | 2.62 | 72.3 |
| $Rh-C_{10}-CHDA/LiTN$ (10 mol%) | 2.84 | 1.88 | - |
| $Rh-C_{10}-CHDA/q-C_8/LiTN$ (1 mol %) | 2.42 | 1.46 | 78.5 |
| $Rh-C_{10}-CHDA/q-C_8/LiTN$ (10 mol %) | 2.65 | 1.69 | 90.0 |
| $Rh-C_{10}-CHDA/q-C_8/LiTN$ (25 mol %) | 2.89 | 1.93 | 90.0 |

^a CS (Clearance space) = d_{001} - thickness of silicate layer (0.96 nm).

^b ATA: Average tilting angle of alkyl ammonium to the layer plane, based on CS. ^c Intercalation amount is estimated in terms of % based on CEC (Cation Exchange Capacity).

%)の選択性も、ピラー錯体の量に比例して選択性が向上した。インターカレーション量が少ない $Rh-C_{10}-CHDA/q-C_8/LiTN$ (1 mol%) では、狭い層間隔のためにピラー錯体のアルキル鎖が少し歪み、選択性の増加は低いものの、ピラー錯体担持のみより幾分増加した。一方、インターカレーション量を増やした $Rh-C_6-CHDA/q-C_8/LiTN$ (10, 25 mol%) および $Rh-C_{10}-CHDA/q-C_8/LiTN$ (10, 25 mol%) では、錯体とアンモニウムのアルキル鎖同士の疎水-疎水相互作用が強まり、選択性が向上したと考えられる。層間の拡大に加えて、アルキルアンモニウム-配位子間相互作用が層間内での配位子の直鎖状のコンフォメーションを剛直に固定

Table 2. Catalytic hydrogenation of acetophenone



| Entry | Rh catalyst | Yield (%) ^{a, b} | ee (%) ^c |
|-------|--|---------------------------|---------------------|
| 1 | $Rh-C_6-CHDA$ | 9.3 | 34.7 (R) |
| 2 | $Rh-C_6-CHDA/LiTN$ (10 mol%) | 10.3 | 44.5 (R) |
| 3 | $Rh-C_6-CHDA/q-C_8/LiTN$ (1 mol %) | 13.6 | 43.3 (R) |
| 4 | $Rh-C_6-CHDA/q-C_8/LiTN$ (10 mol %) | 14.1 | 48.1 (R) |
| 5 | $Rh-C_6-CHDA/q-C_8/LiTN$ (25 mol %) | 12.7 | 53.3 (R) |
| 6 | $Rh-C_6-CHDA/q-C_{18}/LiTN$ (1 mol %) | 8.9 | 37.9 (R) |
| 7 | $Rh-C_6-CHDA/q-C_{18}/LiTN$ (10 mol %) | 19.9 | 29.1 (R) |
| 8 | $Rh-C_6-CHDA/q-C_{18}/LiTN$ (25 mol %) | 4.5 | 33.9 (R) |
| 9 | $Rh-C_{10}-CHDA$ | 13.1 | 34.9 (R) |
| 10 | $Rh-C_{10}-CHDA/LiTN$ (10 mol%) | 10.4 | 23.0 (R) |
| 11 | $Rh-C_{10}-CHDA/q-C_8/LiTN$ (1 mol %) | 12.3 | 28.5 (R) |
| 12 | $Rh-C_{10}-CHDA/q-C_8/LiTN$ (10 mol %) | 10.9 | 48.7 (R) |
| 13 | $Rh-C_{10}-CHDA/q-C_8/LiTN$ (25 mol %) | 12.1 | 50.4 (R) |

^a Substrate (0.625 mmol), Rh catalyst (Rh: 1 mol%), KOH (0.625 mmol), MeOH (3 mL), H_2 (3 MPa), 24 h, -10 °C. ^b Yield of 1-phenylethanol.

^c Determined by GC.

することで、不斉認識能が向上した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 18 件)

- ① P. Trikitiwong, N. Sukpirom, S. Shimazu, W. Chavasiri, Iron Oxide-pillared Clay Catalyzed the Synthesis of Acetonides from Epoxides, *Catalysis Communications*, 査読有, 2014, DOI: 10.1016/j.catcom.2014.05.002
- ② I. B. Adilina, T. Hara, N. Ichikuni, N. Kumada, and S. Shimazu, Recyclable Pd-incorporated perovskite-titanate catalysts synthesized in molten salts for the liquid-phase oxidation of alcohols with molecular oxygen, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 査読有, **86(1)**, 2013, 146-152
- ③ N. Kumada, A. Miura, T. Takei, I. B. Adilina and S. Shimazu, Low temperature synthesis of ATiO_3 (A: Mg, Ca, Sr, Ba) by using molten salt, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 査読有, **121**, 2013, 74-79
- ④ Y. Permana, N. Ichikuni, S. Shimazu, Ring-opening of oxiranes using taeniolite-supported tris(β -diketonato)zirconium, *ITB Journal of Science*, 査読有, **44 A(3)**, 2012, 263-274
- ⑤ Rodiansono, T. Hara, N. Ichikuni and S. Shimazu, Highly efficient and selective hydrogenation of unsaturated carbonyl compounds using Ni-Sn alloy catalysts, *Catalysis Science & Technology*, 査読有, **2(10)**, 2012, 2139 - 2145
- ⑥ I. B. Adilina, T. Hara, N. Ichikuni, and S. Shimazu, Oxidative cleavage of isoeugenol to vanillin under molecular oxygen catalysed by cobalt porphyrin intercalated into lithium taeniolite clay, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 査読有, **361-362**, 2012, 72-79
- ⑦ Rodiansono, T. Hara, N. Ichikuni and S. Shimazu, A Novel Preparation Method of Ni-Sn Alloy Catalysts Supported on Aluminium Hydroxide: Application to Chemoselective Hydrogenation of Unsaturated Carbonyl Compounds, *Chemistry Letters*, 査読有, **41(8)**, 2012, 769-771
- ⑧ T. Hara, M. Hatakeyama, A. Kim, N. Ichikuni, and S. Shimazu, Preparation of Clay-Supported Sn Catalysts and Application to Baeyer-Villiger Oxidation, *Green Chem.*, 査読有, **14 (3)**, 2012, 771 -777
- ⑨ T. Hara, J. Sawada, Y. Nakamura, N. Ichikuni, and S. Shimazu, An anionic D-Valine-Palladium(II) Complex Supported on Hydroxy Double Salt with Brønsted Basic Phosphate Anion: Application for Heterogeneous Catalyst toward Aerobic Alcohol Oxidation, *Catalysis Science & Technology*, 査読有, **1**, 2011, 1376-1382

- ⑩ Y. Ogaki, Y. Shinozuka, T. Hara, N. Ichikuni, and S. Shimazu, Hemicellulose Decomposition and Saccharides Production from Various Plant Biomass by Sulfonated Allophane Catalyst, *Catal. Today*, 査読有, **164**, 2011, 415-418

[学会発表] (計 36 件)

- ① 鈴木海土, 原孝佳, 一國伸之, 島津省吾, アルキルアンモニウム修飾粘土鉱物層間への不斉Rh(I)ピラー錯体の固定化と不斉水素化触媒作用, 日本化学会第94春季年会, 名古屋大学(名古屋), 2PA-031, 2014年3月28日
- ② S. Shimazu, Development of Intercalation Catalysts and Application for Various Organic Reactions, インドネシア化学会国際会議(ICICS2012) (Brawijaya University, Indonesia), September 4 -5, 2012
- ③ 遠藤水彩, 原孝佳, 一國伸之, 島津省吾, L-プロリン誘導体を用いた新規 Rh ピラー錯体による固体不斉触媒反応場の構築と不斉水素化反応への応用, 日本化学会第5回関東支部大会(東京農工大学), PB2b008, 2011年8月31日

[図書] (計 2 件)

- ① 島津省吾, トコトンやさしいイオン交換の本, 4章32無機イオン交換体触媒, 日刊工業新聞社, 2013年6月
- ② 島津省吾, 触媒調製ハンドブック, 1章 Pd/粘土鉱物層間固定化触媒, NTS, 2011年4月25日, pp. 32-33

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

島津 省吾 (SHIMAZU, Shogo)
千葉大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号: 10178957