平成 18 年度学術賞

受賞論文

無機イオン交換体を利用したナノ構造体触媒の創製

島津省吾

千葉大学大学院工学研究科共生応用化学専攻
〒263 千葉市稲毛区弥生町 1-33

(受理日：2007 年 4 月 13 日)

要 旨

粘土鉱物などのイオン交換性層状化合物の層空間に金属錯体を活性種として導入してナノ構造体触媒を合成し、様々な分子認識触媒の開発を行った。膨潤性の層状化合物は、金属錯体（活性種）や反応場の修飾剤（チューニングゲスト）を導入するホストとして好適な材料である。特にスメクタイト系粘土鉱物は、膨潤性に優れ極性溶媒により大きく層間を広げることから、巨大な金属錯体を中性あるいはイオンの状態で容易に層間に導入できる。さらに、層間に導入したゲスト錯体の立体配座が制御可能であることを見だし、ナノレベルでの層間反応場の構築を試みた。ここでは、金属錯体と構造チューニングゲストとの組み合わせる方法と、構造チューニング機能を備えたピラー錯体を用いる方法で合成したナノ構造体触媒について紹介する。

キーワード：スメクタイト、ピラー錯体、不斉水素化、インターカレーション、イオン交換

1. はじめに

約 10 年前に「分子認識化学」というタイトルの本に「無機化合物による分子認識」の題で執筆した。内容全体では、無機化合物の例は少なく有機化合物、金属錯体を用いた超分子化合物が主体であった¹⁾。そこには、水素結合、疎水-疎水結合などの分子間力が巧みに組み合って高次元の集合体が形成されている。人工の分子認識に関しては、精密な分子設計が必須であることから、必然的に有機分子が中心になり、それらを組合わせた超分子が中心となっていた。しかし、これら集合体の骨格形成の結合は分子間力であるため、機能性材料として実用化の際に、耐溶媒性、物理的強度などが比較的弱いという難点が挙げられる。

一方、有機・無機ナノ複合材料の出発材料として粘土鉱物が数多く用いられている²⁾。前出の分子集合体に比較し

て、物理的強度が強く化学的にも安定であることから、実用化段階において非常に魅力的な原料と言える。福島らのナイロン・モンモリロナイト複合体は、有機・無機ナノ複合体の初期の研究として注目に値する³⁾。

さらに、金属錯体の複合体について見れば、有機化合物に比較して著しく報告例が少ない。Pinnavaia のウイルキンソン錯体をモンモリロナイト層間に導入した先駆的な触媒への応用は、非常にユニークな研究と言える⁴⁾。また、山岸らの研究も層間固定化トリスキレート錯体が、分子認識を引き起こすという現象を見いだした⁵⁾。

われわれが、分子認識触媒のホスト材料としてスメクタイトを選択した理由は、上記に述べたように、化学的な安定性も重要な要因であるが、分子レベルの微妙な相互作用が関与する分子認識の反応場としても作用するからである。すなわち、イオン交換体である層状粘土鉱物はイオン

*本稿は平成 18 年度学術賞受賞研究の内容をまとめたものである。

Shogo SHIMAZU

筆者紹介

〔略 歴〕 1983 年 Texas A&M 大学大学院理学研究科博士課程修了 (PhD)

1984 年 住友電気工業基盤研究所研究員

1985 年 千葉大学工学部助手、講師、助教授を経て、2005 年より同大学大学院工学研究科教授

〔専 門〕 錯体化学、触媒化学、無機イオン交換体

〔連絡先〕 〒263-8522 千葉市稲毛区弥生町 1-33

E-mail: shimazu@faculty.chiba-u.jp

Scheme 1 Preparation of clay-metal complex nanocomposites

や極性化合物を層間に容易に取り込み、取り込んだゲストの分子サイズに応じて柔軟に層間隔を変化させることが知られている⁶⁾。さらに、分子認識反応にとって重要なファクターの一つであるホスト-ゲスト相互作用によってゲスト分子を層間に規則的に配列させることが可能である。われわれは、このような粘土鉱物の性質から層間が触媒反応場として様々な利点を持つことを確信して、**Scheme 1**に示す合成法を試みた。

まず、最初に取り組んだのはゲスト錯体だけを層間に導入した触媒の合成である。金属錯体カチオンのみをイオン交換法あるいは中性錯体のみを配位子交換法により層間に固定して合成する方法である⁷⁾。このゲスト分子は金属錯体種のみであることから“SMC (Single modified clay)”と読んでいた。多くの SMC 触媒系では層間反応場が狭く反応活性が低下することがわかった。このことから、層間反応空間を十分に得る必要性が生じた。層空間だけを任意に制御する目的で“構造チューニングゲスト (STG=structure-tuning guest)”の導入を試みた。ほとんどの場合、われわれの錯体と STG とは親和性がよく、両ゲストともに同一空間に存在し、いわゆる“Segregation”⁸⁾などの現象は観測されなかった⁹⁾。これらの触媒系を“MMC (Multiple modified clay)”と呼んでいる。さらに精密に錯体の配向性を規制するには、STG が錯体と独立して存在している MMC 系では難しいことがわかってきた。そこで、錯体自身で層空間サイズの制御可能なピラー部分と触媒活性部分を併せ持つ“ピラー錯体 (pillar complex)”の導入を試みた。また、ピラー錯体は層間で反応空間サイズを制御するだけでなく、ピラー部分同士分子集合性を発現して高度な立体構造規制が可能であることを見いだした¹⁰⁾。これらの触媒系を“PCMC (Pillar complex modified clay)”と呼び、ナノレベルでの構造制御が可能になった。

われわれの開発した金属錯体・粘土鉱物複合体は、分子レベルでゲスト分子構造を規制した真に“ナノ構造体触媒”と言える。合成方法もイオン交換法という極めてシンプルで汎用性の高い方法を用いており、触媒のみならず多様な無機・有機複合機能材料の精密な合成に展開可能である。

2. SMC 系触媒

金属錯体の粘土鉱物層間への固定化は、単一のゲスト錯体 (カチオン) をイオン交換法⁷⁾や配位子交換法¹¹⁾でインターカレーとすることにより容易に行うことができる。この方法で不斉ホスフィン錯体など様々な錯体の固定化を行ってきたが^{7d,e)}、最近行った固体酸触媒合成について述べる¹²⁾。**Scheme 2**に tris (β -diketonato) zirconium (IV) 錯体の合成と粘土鉱物へのインターカレーションを示す。Zr (a-d) / TN (TN = taeniolite) の底面間隔 (d_{001}) は 1.41–1.53 nm, Zr (a) / BNT のそれは 1.96 nm に拡大し、十分な反応空間が得られた。これらの触媒を用いてメタノールによるオキシランの開環反応を行った (**Table 1**)。この結果から、分かるように一般的なルイス酸 (Entry 1–4) や Zr (a) 錯体 (Entry 5) に比較して、taeniolite や bentonite に固定化した Zr (a) / TN, Zr (a) / TN 触媒は、著しく高い活性を示した (Entry 7–8)。また、担体の比較でも天然ゼオライトに比較しても (Entry 9), 約 1.3 倍以上の高活性を示した。選択性も大きく変化し、粘土層間固定化触媒では、1 級アルコールをより選択的に生成した。

アルコール以外にアクリル酸を求核剤として用いると塗料や光学材料の原料として有用なヒドロキシアルキルアクリル酸エステルが合成できる。われわれの触媒を用いて、

Scheme 2 Preparation of clay-Zr(IV) complex nanocomposites

Table 1 Ring opening reaction of methyloxirane with methanol^a

Entry	Catalyst		Conv. /%	Yield /%		Select. /%
	Guest	Host	MO	2MP	2MP	
1	TiCl ₄ ^b	—	17	3	45	
2	NiCl ₂	—	21	5	32	
3	CoCl ₂	—	23	5	26	
4	ZrCl ₄	—	50	8	39	
5	Zr(a)	—	41	11	34	
6	Zr(a)	TN	>99	57	58	
7	Zr(a)	BNT	>99	58	58	
8	Zr(a)	Zeolite ^c	74	31	42	
9	—	TN	24	5	20	
10	—	BNT	29	11	38	

^aReaction conditions: catalyst, 1 mol%; methyloxirane, 3.55 mmol; methanol, 0.274 mol; temp., 60°C; pressure, 1 atm; time, 24 h. ^bRoom temp.; catalyst, 10 mol%. ^cNatural zeolite containing 18 % clinoptillolite.

Table 2 Ring opening reaction of methyloxiran with acrylic acid^a

Entry	Catalyst		Conv. /%	Select. /%	
	Guest	Host	MO	PrAcr	
1	none	—	trace	—	
2	Zr(a)	—	33	70	
3	Zr(b)	—	75	70	
4	Zr(a)	TN	93	70	
5	Zr(b)	TN	>99	70	

^aReaction conditions: **MO**, 10 mmol; **AcrOH**, 10 mmol; Zr catalyst, 1 mol%, solvent, CHCl₃ 10 mL; temp., 60°C; pressure, 1 atm; time, 24 h. ^bDetermined by GC-MS.

Table 3 Asymmetric hydrogenation of itaconates by Rh-DIOP and Rh-DIOP/HT^a

Entry	Catalyst		R of substrate	Reaction time /h	<i>e.e.</i> (R) /% ^b	Yield/%
	Guest	Host				
1	Rh-DIOP	—	methyl	1.3	24.8	100
2	Rh-DIOP	—	ethyl	2.0	29.6	100
3	Rh-DIOP	—	propyl	2.0	33.6	100
4	Rh-DIOP	—	butyl	1.0	28.8	100
5	Rh-DIOP	TN	methyl	3.0	1.4	100
6	Rh-DIOP	TN	ethyl	6.0	20.3	100
7	Rh-DIOP	TN	propyl	6.0	3.6	100
8	Rh-DIOP	TN	butyl	160.3	1.4	21

^aReaction conditions: solvent, 3 mL; $P(\text{H}_2)$, 1 atm; temp., 30°C; substrate, 6.25×10^{-4} mol; substrate/Rh = 100. ^bEnantiomeric excess (*e.e.*) is defined as $e.e. (R) = |(R) - (S)| / [(R) + (S)]$.

アクリル酸を求核剤として反応させたところ、粘土層間固定化触媒は (**Table 2**, Entry 4–5) は、均一系の Zr(IV) 錯体触媒 (Entry 2–3) より、著しく高い活性を示した (最高約 3 倍)^{12c)}。高活性、高選択性の理由の 1 つは、層間活性種の溶媒と分子の量が均一系触媒のそれと比較して減少していることがあげられる¹³⁾。

3. MMC 系触媒

DIOP, BINAP などの嵩高い不斉ホスフィン-Rh 錯体をヘクトライトなどの粘土鉱物層間に固定化して、オレフィンおよびケトンの水素化反応を行ったところ、多くの場合、粘土層間固定化触媒は活性が著しく低下した。例えば、**Table 3** に示す Rh-DIOP 錯体の場合、様々な分子サイズのイタコン酸エステルの水素化反応を行ったところ、その基質サイズが大きくなるに従い、粘土鉱物固定化触媒の活性は大きく低下した^{7e)}。また、hectorite(HT) 層間固

Scheme 3 Preparation of MMS by the intercalation of alkyl ammoniums (C_nN^+) and metal complexes

定化触媒では選択性も低下している。層間に存在するゲストの Rh-DIOP 錯体が狭い層空間で歪んでいる可能性がある。そこで、Rh-DIOP 錯体以外に STG として直鎖状長鎖アルキル基を持つアンモニウム (C_nN^+ , n =炭素数) をスメクタイトに予めイオン交換し、その後に金属錯体を導入して MMC を合成した (Scheme 3)^{9a)}。このようにして合成した MMC の底面間隔を示す (Table 4)。 $C_{18}N^+$ で予めスメクタイトを修飾しその後に Rh-DIOP を導入しても、層間隔はほとんど変化しない。ところが、ホストの種類を変えると、層間隔が著しく変化することが分かった。層電荷密度の高い TN が HT よりも層間を大きく拡大し、また、そのゲスト分子のサイズに依存してその底面間隔が増加した。¹³C CP MAS NMR 測定により、STG の層間でのコンフォメーションを調べるとホストの種類に依存せず全て *all-trans* 構造をとっていることが判明した。従って、STG のアルキル鎖は層間でほぼ直鎖状になっており、この立体構造と XRD 測定による C.S. の値から、アルキル鎖の層平面に対する角度 (Tilting angle) を算出すると、HT の場合は約 60 度であるのに対し、TN の場合はいずれも 90 度になり、アルキル鎖は層平面に対してほぼ直立していることがわかった。

これらの MMC を用いて触媒反応を行ったところ、立体構造同様にホストに依存して大きく触媒挙動が異なった。例えば、4-*tert*-butylcyclohexanone の水素化を行うと、層間の狭い 7.4/41.8/NaHT(18) では転化率が 9.4% に対し、18.3/42.8/LiTN(18) では 95.1% と均一系の Rh-DIOP とほぼ同様の活性と *cis* 選択性を示した (Table

Table 4 XRD parameters^a and loading amounts of smectites and the modified smectites

Catalyst	Rh complex	C.S. /nm ^c	Tilting angle /degree
Rh/complex/ C_nN^+ /clay(n) ^b			
NaHT	—	0.28	—
27.6/0.0/NaHT(18)	Rh-DIOP	1.33	—
0.0/36.4/NaHT(18)	—	2.49	60
7.4/41.8/NaHT(18)	Rh-DIOP	2.57	65
15.4/31.8/NaHT(18)	Rh-DIOP	2.46	58
LiTN			
10.2/0.0/LiTN(18)	Rh-DIOP	1.03	—
0.0/46.6/LiTN(18)	—	2.88	90
18.3/42.8/LiTN(18)	Rh-DIOP	2.88	90
11.5/68.8/NaHT(10)	Rh-BINAP	1.55	65
10.0/60.7/NaHT(14)	Rh-BINAP	2.10	63
9.09/69.0/NaHT(18)	Rh-BINAP	2.54	77
23.8/23.7/LiTN(10)	Rh-BINAP	2.02	90
23.5/24.6/LiTN(14)	Rh-BINAP	2.39	90
24.8/23.5/LiTN(18)	Rh-BINAP	2.75	90

^aCuK α . ^bCEC (cation exchange capacity) is 86.6 meq (100 g-clay)⁻¹ for NaHT and 268.2 meq-(100 g-clay)⁻¹ for LiTN. MMS is denoted as $x/y/clay(n)$ where x and y are the loading amounts (mmol (100 g-clay)⁻¹) of Rh complex and C_nN^+ , respectively, and n indicates the carbon number of alkylgroups in C_nN^+ . ^cC.S. = d_{001} –0.96 nm. The C.S. sizes of NaHT and LiTN are 0.28 and 0.22 nm, respectively. ^dElevation angle of C_nN^+ longitudinal straight chain to the layer plane.

Table 5 Hydrogenation of 4-*tert*-butylcyclohexanone by Rh-DIOP and MMS of Rh-DIOP^a

Catalyst ^b	Conversion /% ^c	Selectivity /%
Rh-DIOP	94.2	98.9
7.4/41.8/NaHT(18)	9.4	82.7
18.3/42.8/LiTN(18)	95.1	99.6

^aReaction conditions: time, 24 h; solvent, 3 mL of MeOH; temp., 30°C; substrate, 6.25×10^{-4} mol; substrate/Rh = 100. ^bMMS is denoted as $x/y/clay(n)$ where x and y are the loading amounts (mmol (100 g-clay)⁻¹) of Rh complex and C_nN^+ , respectively, and n indicates the carbon number of alkylgroups in C_nN^+ . CEC (cation exchange capacity) is 86.6 meq/100 g-clay for NaHT and 268.2 meq/100 g-clay for LiTN. ^cSelectivity is defined as $100 \times (cis\text{-isomer} - trans\text{-isomer}) / (cis\text{-isomer} + trans\text{-isomer})$.

5)。このように電荷密度の高い TN では層空間が大きく拡大し、Rh 錯体を歪ませることなく均一系触媒と同等以上の触媒活性を示したと考えられる。

触媒の層間サイズも不斉選択性に著しく影響を与えることがわかった^{9b)}。予めサイズの異なる C_nN^+ (n =10, 14,

18) 構造チューニングゲストで層間隔を制御したスメクタイトに Rh-BINAP 錯体を固定化した MMC を合成した (Table 4)。アセトフェノンの水素化を行った結果, TN 固定化 MMC で高活性, 高選択性が得られた (Table 6)。C_nN⁺ サイズ依存性について見ると, 活性はアルキル鎖炭素数にほとんど依存しないが, 選択性は C₁₈ > C₁₄ > C₁₀ の序列になり層空間の広い方が, 高選択性を示し最高で 59

Table 6 Asymmetric hydrogenation of acetophenone by clay catalysts^a

Entry	Catalysts	Amine ^b	Rate/ Mol/ mol-Rh·h	%e.e.
1	25.8/0/NaHT	(S,S)-DPEN	1.08	35.1(R)
2	27.4/0/LiTN	(S,S)-DPEN	1.60	31.1(R)
3	11.5/68.8/NaHT(10)	(S,S)-DPEN	0.289	31.1(R)
4	10.0/60.7/NaHT(14)	(S,S)-DPEN	0.297	34.0(R)
5	9.09/69.0/NaHT(18)	(S,S)-DPEN	0.270	31.9(R)
6	23.8/23.7/LiTN(10)	(S,S)-DPEN	1.75	38.7(R)
7	23.5/24.6/LiTN(14)	(S,S)-DPEN	1.74	52.7(R)
8	24.8/23.5/LiTN(18)	(S,S)-DPEN	1.72	59.0(R)
9	24.8/23.5/LiTN(18)	(R,R)-DPEN	1.07	26.5(S)

^aReaction conditions: time, 48 h; H₂ pressure, 30 atm; solvent, MeOH. ^bThe ratio of amine additives DPEN/KOH/Rh = 1.1/2/1.

%e.e. を得た (Entry 6-8)。

一方, HT 固定化 MMC 触媒では活性が低く, STG 無しの Rh-BINAP/NaHT (Entry 1) よりも低下していた。HT 層間では STG は反応を阻害する因子になっていることがわかった。

また, 不斉アミンを (R,R)-DPEN にすると S 体のアルコールが生成した (Entry 9)。これらの結果は, 不斉の発現が chiral phosphine 配位子よりも, 添加した不斉アミン ((S,S)-DPEN, (R,R)-DPEN) が Rh へ配位した構造¹⁴⁾に大きく帰因していると考えられ, その配位構造を維持するためにより大きな層空間が必須であることを示唆している。

4. PCMC 系触媒

MMC 系触媒では, 広い層間を持ち反応活性を著しく向上させることが分かった。しかしながら, ゲスト錯体の層間での立体構造についての情報は得にくく, 選択性のより一層の向上を目指すには新しい触媒系が必要になってきた。そこで, われわれは構造チューニング機能をゲスト錯体に組み込み粘土鉱物層間にインターカレートすることを試みた。これが, Scheme 1 で示す PCMC である。

その例として, ニコチン酸系 (*i*-nicC_n), ビピリジン系 (bpyC_n), ピリジン系 (pyC_n) 配位子を用いたピラー錯体とそれらの PCMC の合成ルートを Scheme 4 に示す。いずれの配位子もピリジン環から直鎖状アルキル鎖を伸ばしこれが, 構造チューニングの役割を果たす。これに, [Rh(COD)Cl]₂ を反応させて, ピラー錯体を合成し, さらにこの錯体を粘土鉱物層間にインターカレートさせて,

Scheme 4 Preparation of pillar complexes and PCMC

Fig. 1 Powder X-ray diffraction patterns of LiTN and Rh-Cn-bpy/TN.

PCMCを合成した。ビピリジン系のピラー錯体をTNに導入した“ナノ構造体”の粉末X線測定結果をFig. 1に示す¹⁰⁾。[Rh(COD)Cn-bpy]⁺ (n=15-23) 錯体のアルキル側鎖が長くなるに従い、d₀₀₁ピークが低角側にシフトし、層間が拡大した (C.S.=0.86 (n=1)~3.79 nm (n=23))。この底面間隔は炭素数nに比例して直線的に増加することから、このサイズのアルキル鎖長の範囲で層間での錯体の配向性がほぼ同一であることを示唆している。また、炭素数が7以上ではd₀₀₁ピークが著しくシャープになり、結晶性が高くなっていることを示している。

Rh-C₁₉-bpy/TNの¹³C CP MAS NMR測定により、-CH₂-が32.9 ppmのメインピークと30.7 ppmのショルダーピークに観測され、それぞれ、*trans*と*gauche*構造に帰属できた。また、[Rh(COD)C₁₉-bpy]⁺のCDCl₃溶液の¹³C NMRでは、29.7 ppmに-CH₂-が観測されたことから、ロジウム錯体の溶液中と粘土鉱物層間での構造が大きく異なっていることが判明した。すなわち、Fig. 2に示すように、溶液中ではアルキル鎖がランダムなコンフォメーションを取っているのに対し、粘土鉱物層間では

Fig. 2 Plausible conformation of Rh(COD)C₁₉-bpy (a) in solution and (b) in clay.

アルキル鎖が折れ曲がっている場所を除いてほぼ直鎖状の構造を取っていると推測できる。

これらのPCMC触媒を用いて、シクロヘキサンの水素化反応を行った結果をTable 7に示す。[Rh(COD)Cn-bpy]⁺触媒では、側鎖の炭素数が短い場合は高活性を示したが (Entry 1-5)、炭素数が13より大きくなると次第に活性が低下し、n=19では1/4まで活性が低下した。逆に、PCMC触媒では短いアルキル鎖の場合は低活性なのに対し、炭素数が5を超えると急激に活性が増加した。これらの反応結果とロジウム錯体の構造解析の結果から、以下のように触媒挙動を説明できる。溶液系では、炭素数が増加するに連れて長いアルキル鎖が活性中心を覆うようになり、基質のアプローチを阻害するために活性が低下したと考えられる。一方のPCMC触媒では、アルキル鎖が短いと層空間が狭いことから基質が活性中心に近づき難いかあるいは配位が妨げられる。アルキル鎖が長くなると層間に十分なサイズの反応場が確保できるために、触媒活性が増加する。

このように、ピラー錯体を用いると層間でゲスト錯体の立体配座を反応条件下で有る程度剛直に固定できることがわかった。現在、この現象を応用して粘土鉱物層間に不斉反応場の構築を試みている。ジアミン系の不斉配位子に直鎖アルキル基をつけたRh(I)錯体を合成しTN層間に導入したところ、1'-acetanaphthoneの水素化で最高91%

Table 7 Hydrogenation of cyclohexene by [Rh(COD)Cn-bpy] and Rh-Cn-bpy/TN^a

Entry	Catalyst	Conversion / %
1	[Rh(COD)C ₁ -bpy] ⁺	100
2	[Rh(COD)C ₃ -bpy] ⁺	100
3	[Rh(COD)C ₅ -bpy] ⁺	100
4	[Rh(COD)C ₉ -bpy] ⁺	100
5	[Rh(COD)C ₁₁ -bpy] ⁺	100
6	[Rh(COD)C ₁₃ -bpy] ⁺	73.1
7	[Rh(COD)C ₁₉ -bpy] ⁺	23.1
8	Rh-C ₁ -bpy/TN	14.5
9	Rh-C ₃ -bpy/TN	34.1
10	Rh-C ₅ -bpy/TN	99.0
11	Rh-C ₉ -bpy/TN	98.5
12	Rh-C ₁₁ -bpy/TN	100
13	Rh-C ₁₃ -bpy/TN	100
14	Rh-C ₁₉ -bpy/TN	100

^aReaction conditions: $P(\text{H}_2) = 10$ atm; solvent, MeOH; $T = 40^\circ\text{C}$; reaction time, 24 h; catalyst, 6.25×10^{-6} mol; substrate, 6.25×10^{-4} mol.

e.e. の不斉選択性を示した¹⁵⁾。

5. 今後の展望

無機層状化合物の層間を様々な方法で修飾して分子認識触媒の開発を行ってきた。多くはスメクタイト系粘土鉱物を扱ったものである。これら層状化合物の特徴は柔軟な層状構造にある。この特徴は、有機化合物、金属錯体、高分子など様々な化合物との複合体の形成を可能にする。

一方、粘土鉱物を触媒として用いる場合には、ゼオラットなどの3次元骨格を持つホストと比べて構造が柔軟であるため、選択性に不利と考えられてきた。しかし、われわれが開発したピラー錯体のように特徴的な構造を持つゲスト分子を導入すれば、反応条件下で十分耐えうるだけの剛直な構造が形成でき高度な分子認識性を発揮することがわかってきた。さらに、様々なゲスト分子と組み合わせることにより、高性能触媒の開発が可能であると考えている。

6. 謝辞

なお、この研究は千葉大学工学部共生応用化学科において行われた研究であり、上松敬禧名誉教授、一國伸之准教

授、原孝佳助教および研究室の学生諸君との共同研究による成果である。ここに記して深謝する。

References

- 1) H. Tsukube, Ed., *Bunshi-ninshiki-kagaku* (in Japanese), Sankyo Publishing (1997).
- 2) For example, The Clay Society of Japan Ed., *Nendo-hando-bukku*, 2nd Ed., Gihodo Shuppan, p. 884-998 (1987).
- 3) Y. Fukushima and S. Inagaki, *J. Incl. Phenomena*, **5**, 473-482 (1987).
- 4) T. J. Pinnavaia and P. K. Weity, *J. Amer. Chem. Soc.*, **97**, 3819-3820 (1975).
- 5) A. Yamagishi, *J. Coord. Chem.*, **16**, 131-211 (1987).
- 6) a) A. Weiss, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **20**, 850-860 (1981), b) K. Kitajima, *Hyomen*, **19**, 83-97 (1981), c) J. M. Thomas and C. R. Theocharis, *Inclusion Compounds*, Vol. 5, J. L. Atwood, J. D. E. Davis, and D. D. MacNicol, Eds., Oxford, 104-135 (1991).
- 7) a) S. Shimazu, T. Hirano and T. Uematsu, *Appl. Catal.*, **34**, 255-261 (1987), b) S. Shimazu, W. Teramoto, T. Iba, M. Miura and T. Uematsu, *Catal. Today*, **6**, 141-146 (1989), c) S. Shimazu, W. Teramoto and T. Uematsu, *J. Ion Exchange*, **4**, 123-129 (1993), d) S. Shimazu, K. Ro, T. Sento, N. Ichikuni and T. Uematsu, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **107**, 297-303 (1996), e) T. Sento, S. Shimazu, N. Ichikuni and T. Uematsu, *ibid.*, **137**, 263-267 (1999), f) S. Shimazu and T. Uematsu, *J. Synth. Org. Chem.*, **51**, 664-670 (1993).
- 8) P. K. Ghosh and A. J. Bard, *J. Phys. Chem.*, **88**, 5519- (1984).
- 9) a) T. Sento, S. Shimazu, N. Ichikuni and T. Uematsu, *Chem. Lett.*, **1998**, 1191-1192, b) S. Shimazu, M. Suzuki, N. Ichikuni and T. Uematsu, *J. Ion Exchange*, **14**, 397-400 (2003).
- 10) a) S. Shimazu, N. Yamaguchi, T. Aman, N. Ichikuni and T. Uematsu, *Proc. 12th International Symposium on Intercalation Compounds (ISIC 12)*, Poznan, Poland, P-52, (2003), b) N. Yamaguchi, S. Shimazu, N. Ichikuni and T. Uematsu, *Chem. Lett.*, **33** 208-209 (2004).
- 11) S. Shimazu, T. Ishida and T. Uematsu, *J. Mol. Catal.*, **55**, 353-360 (1989).
- 12) a) Y. Permana, S. Shimazu, N. Ichikuni and T. Uematsu, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **221**, 141-144 (2004), b) Y. Permana, S. Shimazu, N. Ichikuni and T. Uematsu, *Catal. Commun.*, **6**, 426-430 (2005), c) S. Shimazu, H. Zou, T. Hara and N. Ichikuni, submitted.
- 13) N. Suzuki, D. Yamamoto, N. Anaguchi, H. Tsuchiya, K. Aoki and Y. Kanzaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **73**, 2599-2603 (2000).
- 14) R. Noyori and S. Hashiguchi, *Acc. Chem. Res.*, **30**, 97-102 (1997).
- 15) S. Shimazu, Y. Ohmori, R. Saotome, T. Hara and N. Ichikuni, submitted.

Award Paper

Nano-Structured Catalysts Prepared by the Intercalation of Metal Complexes into Inorganic Ion Exchangers

Shogo SHIMAZU

Graduate School of Engineering, Chiba University 1-33 Yayoi, Inage, Chiba 263-8522, Japan

(Received April 13, 2007)

Abstract

Nano-structured catalysts were prepared by the intercalation of metal complexes into clays such as hectorite and taeniolite. The intercalation of metal complexes has been carried out by means of simple ion exchange and ligand exchange methods. The synthesized inorganic-organic hybrid compounds were characterized FT-IR, XRD, TEM, elemental analysis and MAS NMR.

We have intercalated metal complexes as well as structural tuning guests which control the interlayer space of clays to supply enough space for various catalytic reactions. We also found that the stereo conformation of pillar complexes was rigidly fixed in the interlay of clays and thus successfully prepared nano-sized reaction space.

Keywords: smectites, pillar complexes, asymmetric hydrogenation, intercalation, ion exchange