
ゲル固定化層状化合物による自己応答性材料の創製と
インテリジェント触媒への応用

(課題番号12650863)

平成12年度～平成13年度科学研究費補助金
(基盤研究(C)(2))
研究成果報告書

平成14年3月

研究代表者 島津 省吾
(千葉大学工学部助教授)

はしがき

研究組織

研究代表者： 島津省吾 (千葉大学工学部助教授)

交付決定額 (配分額) (金額単位：千円)

	直接経費	間接経費	合計
平成 12 年度	3,300	0	3,300
平成 13 年度	400	0	400
総計	3,700	0	3,700

研究発表

(1) 学会誌等

- 1) 島津省吾, 粘土鉱物層間の化学修飾と分子認識触媒への応用, *粘土科学*, **40**, 166-172 (2001).
- 2) S. Shimazu, N. Baba, N. Ichikuni, T. Uematsu, Regioselective hydrogenation of dienes catalyzed by palladium-aminosilane complexes grafted on MCM-41, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, in press (2002).
- 3) S. Shimazu, T. Aman, Y. Sato, N. Ichikuni, T. Uematsu, Preparation of Micro- and Mesoporous Reaction Sites by the Intercalation of Metal Complexes with Various Structural Tuning Ligands into Clays, *Proceeding of The Fourth International Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology*, in press (2002).

(2) 口頭発表

- 1) 島津省吾, 宮村拓哉, 一國伸之, 上松敬禧, FSM-16 を用いた細孔内固定化 Pd(II) 錯体触媒の合成と触媒作用, 日本化学会第 78 春季年会 (船橋市), 講演番号 2PB175, 2000 年 3 月 29 日.
- 2) 島津省吾, 川喜田真千子, 一國伸之, 上松敬禧, 構造制御された層間固定化 Rh-BPPFA 錯体によるケトンの立体選択的水素化反応, 日本化学会第 78 春季年会 (船橋市), 講演番号 2H333, 2000 年 3 月 29 日.
- 3) 宮村拓哉, 島津省吾, 一國伸之, 上松敬禧, メソ多孔体固定化 Pd(II) 錯体触媒の合成と選択的水素化反応, 第 86 回触媒討論会 (鳥取市), 講演番号 4E15, 2000 年 9 月 22 日.
- 4) 島津省吾, 阿萬哲郎, 一國伸之, 上松敬禧, 長鎖アルキル配位子錯体の合成と層間固定化による分子認識反応場の構築, 第 16 回日本イオン交換研究発表会 (東京), 講演番号 1-12, 2000 年 10 月 17 日.
- 5) 島津省吾, 近藤智幸, 一國伸之, 上松敬禧, 層間固定化金属錯体によるオレフィン重合, 第 16 回日本イオン交換研究発表会 (東京), 講演番号 P-15, 2000 年 10 月 17 日.
- 6) 島津省吾: 粘土鉱物層間の化学修飾と分子認識触媒への応用, 第 44 回粘土科学討論会 (北海道大学), 講演番号 S3, 2000 年 10 月 2 日.

- 7) A. Hokura, A. O' Connor, J. Kisler, S. Shimazu, G. Stevens, Y. Komatsu, Study of the adsorption of amino acids on MCM-41, Pacifichem 2000, Honolulu, PHYS 811, Dec. 17, 2000.
- 8) 島津省吾, 川喜田真千子, 一國伸之, 上松敬禧, 構造制御した層間固定化 Rh-BPPFA 錯体と β -keto ester の不斉水素化, 日本化学会第 79 春季年会(神戸市), 講演番号 2J229, 2001 年 3 月 29 日.
- 9) 島津省吾, 阿萬哲郎, 一國伸之, 上松敬禧, Rh 長鎖アルキル配位子錯体のスメクタイト層間固定化による分子認識場の構築, 日本化学会第 79 春季年会(神戸市), 講演番号 3B610, 2001 年 3 月 30 日.
- 10) Shogo Shimazu, Chemical Modification of Clay Interlayer with Metal Complexes and Application to the Catalytic Molecular Recognition Reactions, 9th National Seminar of Chemistry 2001(Yogyakarta), Plenary 3, 2001 年 5 月 21 日.
- 11) Shogo Shimazu, Clay-Supported Catalysts, University of Gadjah Mada (Yogyakarta), 2001 年 5 月 22 日
- 12) S. Shimazu, N. Baba, N. Ichikuni, and T. Uematsu, Regioselective Hydrogenation of Dienes Catalyzed by Palladium-Aminosilane Complexes Grafted on MCM-41, 10th International Symposium on Relations between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis (CPE Lyon, France), P-76, 2001 年 7 月 3 日.
- 13) Shogo Shimazu| Selective Hydrogenation by Metal Complex Catalysts Supported on Clays with Various Interlayer Spacings|University of Reading(Reading), 2001 年 7 月 9 日.
- 14) 島津省吾, 近藤智幸, 一國伸之, 上松敬禧, スメクタイト層間固定化チタノセン触媒を用いたエチレン重合, 日本化学会第 80 秋季年会(千葉市), 講演番号 3P6B-16, 2001 年 9 月 22 日.
- 15) 島津省吾, 西島剛彦, 一國伸之, 上松敬禧, 日本化学会第 80 秋季年会(千葉市), 講演番号 3P6B-18, 2001 年 9 月 22 日.
- 16) 島津省吾, 平林和也, 一國伸之, 上松敬禧, 層間サイズ制御された固定化 Rh-Norphos 錯体による不斉水素化反応, 日本化学会第 80 秋季年会(千葉市), 講演番号 3P6B-19, 2001 年 9 月 22 日.
- 17) 島津省吾, 佐藤陽輔*, 阿萬哲郎, 一國伸之, 上松敬禧, 構造チューニング機能を有する錯体の合成と層状粘土鉱物へのインターカレーション, 日本化学会第 80 秋季年会(千葉市), 講演番号 3P6B-20, 2001 年 9 月 22 日.
- 18) 島津省吾, 田嶋勝, 一國伸之, 上松敬禧, 内表面水酸基を利用した MCM-41 固定化 Pd(II) 触媒による位置選択的水素化反応, 日本化学会第 80 秋季年会(千葉市), 講演番号 3P6B-21, 2001 年 9 月 22 日.
- 19) 島津省吾, 近藤智幸, 一國伸之, 上松敬禧, 層間固定化メタロセン錯体によるオレフィン重合, 第 88 回触媒討論会(別府市), 4A19, 2001 年 10 月 12 日.
- 20) 島津省吾, 西島剛彦, 一國伸之, 上松敬禧, アニオン交換性層状化合物への水溶性 Rh-TPPTS 錯体の固定化とその触媒作用, 第 17 回日本イオン交換研究発表会, 講演番号 I-203, 2001 年 10 月 26 日.
- 21) 島津省吾, 無機層状ホストへの金属錯体の固定化と分子認識触媒への応用, 特別講演

(東京工業大学大学院総合理工学研究科) , 2001年11月1日.

22) 島津省吾, 田嶋勝, 一國伸之, 上松敬禧, MCM-41 固定化 Pd(II) 触媒による選択的水素化反応—内表面水酸基の効果—, 日本化学会第 81 秋季年会 (東京), 講演番号 4C5-15, 2002 年 3 月 29 日.

23) 島津省吾, 佐藤陽輔, 一國伸之, 上松敬禧, 構造チューニング機能を有する Rh(I) 錯体のインターカレーションとその触媒機能, 日本化学会第 81 秋季年会 (東京), 講演番号 4C5-18, 2002 年 3 月 29 日.

(3) 出版物

研究成果による工業所有権の出願・取得状況

なし

研究成果

目次

1. 概要
2. 序論
3. 結果と考察
4. 参考文献

本文

1. 概要

触媒設計において高選択性を実現するための反応場の精密合成はグリーンケミストリーの観点から最重要課題である。

近年における遷移金属錯体の層状化合物層間へのインターカレーションの利点は、新規な担持金属錯体と選択的不均一系触媒の発展へと移りつつある。^{1)~3)} 結晶性無機層状化合物として知られているスメクタイト系粘土鉱物は二次元的な原子配列や結合様式を持っており、ファンデルワールス力や層間イオンを介した静電的な力によって層同士が弱く結びついている。それ故、マクロポーラスクリスタルの中でも特に構造的柔軟性を有しており、ゲスト分子サイズに応じて層間を柔軟に可変である。また、スメクタイトは高表面、高いイオン交換能、膨潤性などの担持触媒として最適な特性を有しており、様々な分子をインターカレーションできる。一般的にインターカレートされたゲスト分子は層平面に高密度に分散された表面電荷との相互作用により、規則的な配列を取る。^{4), 5)}

さらにスメクタイトを宿主として用いることで、限られた層空間による活性サイトと反応基質間の立体化学的な相互作用が形成され、水素化反応における形状選択性、部分選択性や不斉選択性などの分子認識能の向上が期待される。^{6)~9)} よって、この特長を生かし、構造チューニング機能を付与された遷移金属錯体をゲスト分子としてスメクタイト層間へインターカレートすることにより均一な層空間と活性サイトを構築され、精密な分子認識能を持つ触媒の創製が期待される。

<実験>

本研究では、カチオン交換法を用いて粘土鉱物へ金属錯体ピラーを固定化することで、新規な粘土層間固定化触媒の創製を行った。ピラー固定化スメクタイトのコンセプトとしてはピラー錯体の構造チューニング機能によるスメクタイトの層間隔制御、並びに層間隔と触媒挙動との間における相関関係についての研究である。なお調製した金属錯体ピラー固定化スメクタイトを用いた水素化反応として、アルキンのサイズ選択性、ジエンの部分選択性、さらに不斉塩基としての (*R,R*)-DPEN と KOH を反応系に加えることでアセトフェノンの不斉選択性についての検討を行った。^{10), 11)}

まず、構造チューニング配位子として鎖長の異なる 4-alkylpyridine を Li 法により合成し、ロジウム前駆体に配位させることでピラー因子、活性種としての錯体合成を行った。続いて合成したロジウム錯体をスメクタイト層間へインターカレートし金属錯体ピラー固定化錯体を調製した。今回宿主としてナトリウムヘクトライト (NaHT)、リチウムテニオライト (LiTN)

を用いた。各粘土鉱物のカチオン交換容量はそれぞれ 86.6、268.2 mmeq (100g-clay)⁻¹である。この電荷密度の違いがゲスト分子の配向性と層間隔の拡大に著しい影響を与える。

<構造解析>

FT-IR, XRD, ¹H-NMR, 元素分析により構造解析を行い、UV, TG-MS, 元素分析により層間固定化錯体におけるゲスト分子の担持量を測定した。触媒反応はシュレンク管を使用し、反応条件は 1.013×10⁵ Pa 水素圧、反応温度は 303K、基質と触媒の比は 200、反応溶媒はメタノール(3ml)とした。反応操作として、真空乾燥した触媒を溶媒中に攪拌させ水素雰囲気下で 2 時間還元を行った後、反応基質を投入すると同時に反応を開始した。なお反応の結果は GC, GC-MS により解析した。

¹H-NMR 測定よりロジウム錯体において配位子 *Cn*-py と COD によるピークが観測されたことから錯体の合成が確認された。またそのプロトン比が 2:1 であることから *Cn*-py は二配位であることがわかった。FT-IR 測定よりインターカレーション後の層間固定化錯体において錯体配位子のピークが観測され、さらに錯体のカウンターアニオンである ClO₄⁻のピークが消失したことから、カチオン交換による錯体のスメクタイト層間への固定化が確認された。XRD 測定より、インターカレーション前のスメクタイトの (001) 面のピークが各ロジウム錯体のインターカレーション後には各ロジウム錯体の STL サイズに応じて低角側にシフトし、0.94 ~ 1.67 nm の層間隔の拡大が起こった。よってインターカレーションによる錯体の層間固定化が確認され、さらにピラー錯体粘土はその STL による構造チューニング機能が発揮され層間隔の制御に成功したことがわかる。

<分子認識>

サイズの異なるアルキンとして 1-hexyne と 1-decyne の形状選択水素化反応を行った。均一系においては配位子の鎖長サイズに関わらず、その触媒活性には大きな変化はみられなかったが、不均一系においては層間固定化により制御された層間隔が拡大するに伴い反応速度相対比は劇的に向上した。よって層間固定化錯体による基質のサイズ選択性及び層間隔によるサイズ選択性、つまりホストの効果が発揮された。

ジエンとしてリナロール、リモネンの部分水素化反応を行った。水酸基を持つリナロールの水素化反応の結果、リモネンに比べ高い部分選択性を示した。リナロールは水酸基に近いオレフィン部位が優先的に水素化されたことから、このオレフィン部位がロジウムにキレート配位することで高い部分選択性が発揮されたものと推測される。さらに検討を行ったところ、均一系においては配位子の鎖長サイズに関わらず、その触媒活性には大きな変化はみられなかったが、不均一系においては層間固定化により制御された層間隔に依存した触媒挙動を示した。つまり層間隔が拡大するに伴い反応活性は劇的に向上し、選択性は大きく低下した。このことより、限られた層空間による分子運動制御が発揮されることで生ずる活性サイトへの配位の制限が基質-触媒間の相互作用を強めるため、部分選択性が向上するものと推測される。

アセトフェノンの不斉水素化反応の結果、(*R,R*)-DPEN を反応系に添加した Rh-*Cn* 触媒反応では 26.2 (*S*) の不斉選択性がみられたことから、(*R,R*)-DPEN はロジウム錯体にキレート配位することで不斉中間体を形成し、基質の不斉認識を行うことがわかった。均一系においては

配位子の鎖長サイズに関わらず、その触媒挙動には大きな変化はみられなかったが、不均一系においては層間固定化により制御された層間隔が拡大するに伴い反応活性及び不斉選択性が劇的に向上した。これらの結果より高選択性を実現するためには適度な層空間が必要であり、ピラー固定化錯体における活性と選択性の向上は、活性種の最適な立体化学の形成によるものであることが示唆された。

以上より、構造チューニング機能を付与された遷移金属錯体ピラーのスメクタイト層間へのインターカレーションにより制御された層間隔が基質の形状選択性、並びにホストの効果を鮮明に発現させ、より精密な分子認識機能が発揮されることを見出した。

2. 序論

触媒設計において高選択性の実現は最重要課題でありそのためには反応場の立体制御、つまり触媒認識機能部位の分子レベル設計が求められている。また一般的な固体触媒の触媒作用の研究には、固体表面の活性サイトの構造及び物性の推定と反応中の動的挙動の解明が重要である。^{12), 13)}しかしそれらの解明は表面という特殊な環境であるが故に困難な場合が多く、活性種、吸着サイト及びその周辺の表面に基づいた詳細な反応機構の解明は依然として容易ではない。¹⁴⁾

一方、金属錯体などの分子錯体が活性種である中心金属とその周辺の配位環境を比較的容易にキャラクタリゼーション可能で、実際に反応機構が解明されている例が多い。^{5), 15)}しかしこのような不均一系金属錯体は反応終了後に溶媒、触媒、生成物を蒸留、濾過などの手段を用いて分離、回収する操作が必須であり、また触媒の再生利用や副反応抑制による省資源・省エネルギーなどのグリーンケミストリーの観点^{16), 17)}から不均一化が望まれる。これまでは金属錯体の担体としてはポリスチレンなどの有機高分子やシリカ、グラファイト、ゼオライトなどの多孔性無機担体、^{18)~20)}さらにリン酸ジルコニウム、ニオブ、チタン系の層状複合酸化物などが挙げられる。^{21)~23)}

これらの担体の中で粘土鉱物、特にスメクタイト系粘土鉱物は天然に存在する無機結晶性層状化合物として知られており、これまで触媒に応用されてきた。²⁴⁾酸処理したスメクタイトは石油のクラッキング用の触媒として広く用いられてきたが、1960年代半ばに合成ゼオライトが登場し、これにとって代わられた。しかし近年、粘土鉱物とその類縁物質の“Intercalation Chemistry”の進歩によりスメクタイトは触媒及び担体として再び注目を浴びることとなった。^{25), 26)}

また、不均一系触媒の反応場として注目されており、以下の点で優れていると考えられる。²⁷⁾

- 1) 結晶性層構造による均一な nm オーダー層間隔の層空間を持つ。
- 2) 高い溶媒膨潤性をもつ二次元板状高分子電解質の積層構造のため、コロイド分散状態では高いカチオン交換能を示す。
- 3) ゲスト分子のサイズに応じて層間距離が柔軟に変化する。
- 4) 結晶性層構造により層間ではゲスト分子が高配向性を示すことが可能である。
- 5) 反応後生成物と触媒系の分離が容易である。

さらに、これらの優れた特長を生かすことで以下のことが期待される。

- 1) 金属イオン、プロトンなどの陽イオンだけでなく中性の極性分子もインターカレーションにより取り込み、物理的・化学的安定性を付与できる。
- 2) 種々の分子サイズの金属錯体（活性種）や修飾材（チューニングゲスト）を取り込み、複数のゲスト分子を層間に共存させることが可能であり、各機能を各々に分担させることが可能である (Combinatorial System)。²⁸⁾
- 3) 限られた空間に活性サイトを組み込めば活性サイト-基質間の強い相互作用により高度な分子認識性の発現が期待される。²⁹⁾

粘土層間への金属錯体のインターカレーション機構は Clearfield らにより水を含む極性溶媒中で粘土層が free 膨潤した状態でシリケートシート上のイオンが金属錯体と交換し、乾燥することで再び層構造をとり容易に層間化合物を得ることが可能といわれている。³⁰⁾

この層間をホスト-ゲスト化学の観点からみると、ホスト空間による形状認識能力とホスト空間内での静電場、疎水/親水、水素結合などの弱い相互作用とが互いに影響を及ぼし合い、分子認識の反応場としても利用できることが期待される。³¹⁾そのためこの空間に触媒活性を有する金属錯体を導入すると触媒反応において層構造による形状(サイズ)選択性の発現が期待される。また層間に導入された錯体はそのサイズに応じて傾きを持って立ち上がり高配向を示し、さらにその層間隔は錯体サイズ並びに層電荷密度に応じたものとなるため、ゲストのサイズ、ホストの電荷密度を変えることにより層間隔を制御できると考えられる。さらに、もう一つのスメクタイトの特長として、分子プロップ、ピラーをシリケート層間に固定化することで新規な層状化合物が創製できる。このピラー化はゼオライトに類似した多孔性ネットワークを形成し、さらにその構造はピラーサイズに応じて柔軟に変化が可能であることに加え、ゼオライト以上の細孔サイズとすることも可能なため、新規な巨大分子反応や選択的反応の促進が期待される。³²⁾

今回、ホスト層にスメクタイト系粘土鉱物である合成フッ素型ナトリウムヘクトライト ($\text{NaHT} \quad \text{Na}_{1/3}\text{Mg}_{8/3}\text{Li}_{1/3}(\text{Si}_4\text{O}_{10})\text{F}_2$)、合成フッ素型リチウムテニオライト ($\text{LiTN} \quad \text{LiMg}_2\text{Li}(\text{Si}_4\text{O}_{10})\text{F}_2$) を用いた。各ホストはそれぞれ 86.6meq/100g-NaHT, 268.2meq/100g-LiTN のカチオン交換容量(C.E.C.)を持ち LiTN は NaHT の約三倍の電荷密度を有している。一般的にインターカレートされたゲスト分子は層平面に高密度に分散された表面電荷との相互作用により、規則的な配列を取る。³³⁾また電荷密度の異なるホストを用いることで、一分子当たりの占有面積が違うことにより同一のゲスト分子を固定化しても異なる配向性を示すことが期待される。スメクタイトは SiO_4 四面体シート間に MgO_6 八面体シートがサンドイッチされた 2:1 層状珪酸塩構造を有している。八面体シートの Mg^+ の一部が Li^+ 置換されており正電荷が不足し、層全体で負電荷を帯びている。この counter cation としてそれぞれ層間に交換性の Na^+ , Li^+ が存在し、静電引力を介して積層構造をとる。^{5), 27), 34)}それ故、マクロポーラスクリスタルの中でも特に構造的柔軟性を有しており、ゲスト分子サイズに応じて層間を柔軟に変換できる。

近年報告されている触媒反応の一つとして、反応系に不斉を導入することにより不斉反応場を構築し、高度な分子認識に基づく不斉合成反応が研究されてきた。^{35)~41)}不斉合成のため

には、特にリンを持つ不斉配位子を配位させた遷移金属錯体による不斉触媒反応^{42)~44)}が行われており、不斉選択性向上のために広く研究されている。^{45)~49)}また、当研究室においては、さらに分子認識能を向上させるために、粘土層間を構造チューニングゲスト(STG)及び不斉ロジウム錯体で修飾した多重層間固定化錯体(MMS)により基質の形状と不斉を同時に認識する多重認識性を報告してきた。しかしこの報告においては層空間のモデルがはっきりせず明確に議論できない場合がある。つまりロジウム錯体周辺の層空間のモデルが曖昧なまま層間隔だけによる配向性、認識性が論じられている。

Ghosh らの研究によれば、スメクタイトにおいては不均一層電荷分布や層間錯体弱分子間力により層間での錯体の自己集合が起こり錯体でない有機化合物等とは同一の層空間へ存在しないと報告している。^{50)~54)}また Lagaly らはスメクタイトによる錯体の選択的吸着現象があると報告している。^{12), 55)}

以上の批判に応えるため本研究では STG を用いる代わりに、サイズが可変的である構造チューニング配位子(STL; Structural Tuning ligand)を持つ錯体を層間固定化させる。これにより

- 1) STG による錯体周辺反応場への立体障害などの影響がなくなる。
- 2) STG と活性サイトが同じ場所になるため Rh 錯体がすべて同一条件の層間隔制御並びに空間反応場を得ることになる。

となるため本来要求されるべき機能が十分に発揮され高活性、高選択性が期待される。さらに、nm オーダーの層間隔制御が可能な点を利用し、反応基質のサイズに最適な層間隔制御を行うことで、より高度なサイズ選択性を発揮する新規な“分子認識場”の構築を目指した。

3. 結果と考察

(1) 概要

1) Rh-STL 錯体の合成

アルキル鎖長が C1、C5 と異なるアルキルピリジンを用いた Li method により合成し、これを構造チューニング配位子 STL として持つ新規な Rh 錯体ピラーを調製した。また、¹H-NMR より錯体における配位子は STL サイズに関わらず 2 配位であることが確認された。

2) 層間固定化錯体の調製

ソフト科学的手法であるカチオン交換により、スメクタイト層間に Rh-STL 錯体をインターカレートすることでピラー化粘土を調製した。錯体の STL を C1 から C5、C9 へと長くすることによるサイズの差が、またホストの電荷密度が高まるに伴い、クリアランススペース(C.S.)の変化を誘起したことから、層間隔の制御に成功した。よって、ピラー錯体はその付与された構造チューニング機能を発揮し、各 STL 鎖長並びにホスト電荷密度に応じた層間隔を持つナノ構造体(層間化合物)の創製が可能となった。

3) 触媒反応(形状選択性)

合成したピラー錯体によりアルキン、ジエンの水素化反応を行ったところ、均一系ではその触媒能にはほとんど変化がみられなかったが、不均一系においては層間隔制御された層間固定化錯体はその層間隔に応じた形状選択性(鎖長認識能)を発揮し、STL サイズ C1 ではほ

とんど活性がなかったのに対し C5, C9 では活性が著しく高まるという、ドラスティックな反応活性の変化が確認された。

さらに層間固定間錯体では層間隔が狭いほど錯体—反応基質の相互作用が強まり、部分選択性が高まるという層間隔に応じた位置選択性も発揮された。

4) 触媒反応 (不斉選択性)

合成したピラー錯体によりアセトフェノンの不斉水素化反応を行ったところ、均一系ではその触媒能にはほとんど変化がみられなかったが、不均一系において同様な形状選択性がみられた。さらに、不均一系においては層間固定化により制御された層間隔が拡大するに伴い選択性が劇的に向上したことから、不斉選択性の向上は活性種の最適な立体化学の形成によるものであり、高選択性を実現するためには適度な層空間が必要であることがわかった。

5) 今後の発展性

ピラー錯体の構造チューニング機能が発揮され、層間隔制御されたピラー化粘土 (ナノ構造体) の創製に成功し、形状選択性 (鎖長認識能) 並びに位置選択性、不斉選択性を発揮した。よって今後はサイズが可変的である STL を錯体に組み込むことにより反応基質のサイズに最適な C. S. 制御を行い、より高度な “分子認識場” の構築を行う。

さらに反応系に不斉塩基を添加した上で不斉水素化反応を行えば、形状選択性に加え不斉認識能も発揮される新規な多重認識場の構築が可能となる。

4. 参考文献

- 1) S. Shimazu, K. Ro, T. Sento, N. Ichikuni and T. Uematsu, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **107**, 297 (1996)
- 2) T. Sento, S. Shimazu, N. Ichikuni and T. Uematsu, *ibid.*, **137**, 263 (1999)
- 3) 島津省吾, 日本イオン交換学会誌, **8**, 29 (1997)
- 4) T. J. Pinnavaia, R. Raythatha, J. G. Lee and J. Hallorana., *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 6891 (1979)
- 5) C. Cativiela, F. Figueras and J. I. Garcin, *Appl. Catal. A.*, **101**, 253 (1993)
- 6) T. Sento, S. Shimazu, N. Ichikuni and T. Uematsu, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **137**, 263 (1999)
- 7) S. Shimazu, T. Isguda and T. Uematsu, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **55**, 353 (1989) *Chem. Lett.*, 1191 (1998)
- 8) M. Iwai, S. Shoji, S. Shimazu and T. Uematsu, *Chem. Lett.*, 989 (1993)
- 9) T. Sento, S. Shimazu, N. Ichikuni and T. Uematsu, *Chem. Lett.*, 1191 (1998)
- 10) Ryoji Noyori, *Asymmetric catalysis in organic synthesis* (1993)
- 11) Q. Jiang, Y. Jiang, D. Xiao, P. Cao and X. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **37**, No.8 (1998)
- 12) G. Lagaly and A. Weiss., *Proc. Int. Clay. Conf.*, 1975, p. 157 (1976)
- 13) K. Balazsik, B. Torok, G. Szakonyi and M. Bartok., *Appl. Catal. A.*, **182**, 538 (1999)
- 14) A. Baiker, *J. Mol. Catal. A.*, **115**, 473 (1997)
- 15) O. Corna, M. Iglesias, C. del Pino and F. Sanchez, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1253 (1991)
- 16) K. D. Behringer and J. Blumel, *Chem. Commun.*, 653 (1996)
- 17) K. Hashimoto and N. Toukai, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **145**, 273 (1999)

- 18) A. Corna, M. Iglesias, C. del Pino and F. Sanchez, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1253 (1991)
- 19) K. M. Reddy, I. Moudrakoviski and A. Sayari, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1059 (1994)
- 20) I. Ivanova and A. Corma, *J. Phys. Chem.*, **101**, 647 (1997)
- 21) M. B. Dines and P. M. Diagiaco, *Inorg. Chem.*, **20**, 92 (1981)
- 22) F. Cavani, F. Triflo and A. Vaccari, *Catalysis Today*, **11**, 1732 (1991)
- 23) 島津省吾、上松敬禧、有機合成化学協会誌、**51**, 664 (1994)
- 24) H. Tagaya, K. Saito, T. Kuwahara, J. Kadokawa and K. Chiba, *Catalysis Today*, **16**, 423 (1993)
- 25) D. A. Burwell, K. G. Valentine, J. H. Timmermans and M. E. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 4144 (1992)
- 26) H. Tagaya, K. Ara, T. Ogawa, K. Matsushita, J. Kadokawa, M. Karasu and K. Chiba, *Chem. Lett.*, 2439 (1994)
- 27) 白木春雄、”粘土鉱物学”、朝倉書店 (1988)
- 28) 島津省吾、粘土科学, Vol. **40**, No. 3, 166 (2001)
- 29) M. Iwai, H. Shoji, S. Shimazu, and T. Uematu, *Chem. Lett.*, 989 (1993)
- 30) A Clearfied ”in Surf. Organomet. Chem.”, J-M. Basset et al., eds., Kluwer, Dordrecht, 271 (1992)
- 31) G. Cao, M. E. Garcia, M. Alcala, L. F. Burgess and T. E. Mallouk, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 7574 (1992)
- 32) Thomas J. Pinnavaia, *SCIENCE*, **220**, 365 (1983)
- 33) T. J. Pinnavaia, R. Raythatha, J.G. Lee and J. Halloran, *J. Am. Chem. Soc.*, **101** 6891 (1979)
- 34) P. B. Malla, P. Ravindernathan, S. Komaruneni and R. Roy, *Nature*., **351**, 555 (1991)
- 35) A. Takashi, K. Mashima, S. Akutagawa and R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 7932 (1980)
- 36) A. Takashi, K. Mashima, S. Akutagawa and R. Noyori, *J. Org. Chem.*, **51**, 629 (1988)
- 37) T. Ohmura, H. Ooka, S. Hashiguchi, T. Ikaeiya, and R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 3316 (1993)
- 38) X. Zhang, T. Taketomi, T. Yoshizumi, H. Kumobayashi, S. Akutagawa, K. Mashima and H. Takaya, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 3318 (1993)
- 39) T. Ohmura, H. Ooka, S. Hashiguchi, T. Ikaeiya, and R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 2675 (1995)
- 40) R. Noyori and S. Hashiguchi, *Acc. Chem. Res.*, **30**, 97 (1997)
- 41) H. Wagner, H. Hausmann and W. F. Holdrich, *J. Catalysis*., **203**, 150 (2001)
- 42) T. Hayashi, A. Ohno, S. Lu, Y. Matsumoto and E. Fukuyo, *American Chemical Society*., **116**, 4221 (1994)
- 43) K. Angermund, W. Baumann, E. Dinjus and R. Fornika, *Chem. Eur. J.*, **No.5**, 754 (1997)
- 44) L. Schwink, T. Ireland, K. Puneter and P. Knockel, *Tetrahedron Asymetry*., **9**, 1143 (1998)
- 45) M. J. Burk, N. B. Johnson and J. R. Lee, *Tetrahedron Lett.*, **40**, 6685 (1999)
- 46) C. Moreau, C. G. Frost and B. Murrer, *Tetrahedron Lett.*, **40**, 5617 (1999)
- 47) M. J. Burk, F. Bienewald, S. Challenger and A. Derrick, *J. Organomet. Chem.*, **64**, 3290 (1999)
- 48) Y. Arikawa, M. Ueoka, K. Matoba and Y. Nishibayashi, *J. Organomet. Chem.*, **572**, 163 (1999)
- 49) J. Yun and S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 5460 (1999)

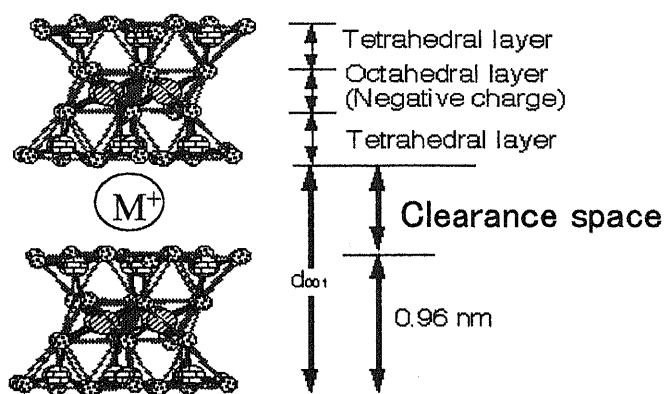
- 50) P. K. Ghosh and A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 5691 (1983)
- 51) P. K. Ghosh and A. J. Bard, *J. Phys. Chem.*, **88**, 5519 (1984)
- 52) J. R. Darwent and K. Kalyanasundaram, *J. Chem. Soc., Faraday. Trans. 2.*, **77**, 373 (1981)
- 53) H. Nijs, J. J. Fripiat and H. V. Damme, *J. Phys. Chem.*, **87**, 1279 (1983)
- 54) M. Moskovits and J. S. Suh, *J. Phys. Chem.*, **88**, 1293 (1984)
- 55) I. Willner, J. M. Yang, C. Laane, J. W. Otvos and M. Clavin, *J. Phys. Chem.*, **85**, 3277 (1981)

Creation of Nano-Structured Compounds from Clay Minerals with Metal Complex Pillar and Application toward Molecular Recognizing Catalysts

Introduction

Property of Smectites

- Swellability
- Ion exchangability
- Intercalation property
- Highly ordered porous compounds



Advantages of intercalated Rh-complexes into interlayer structure

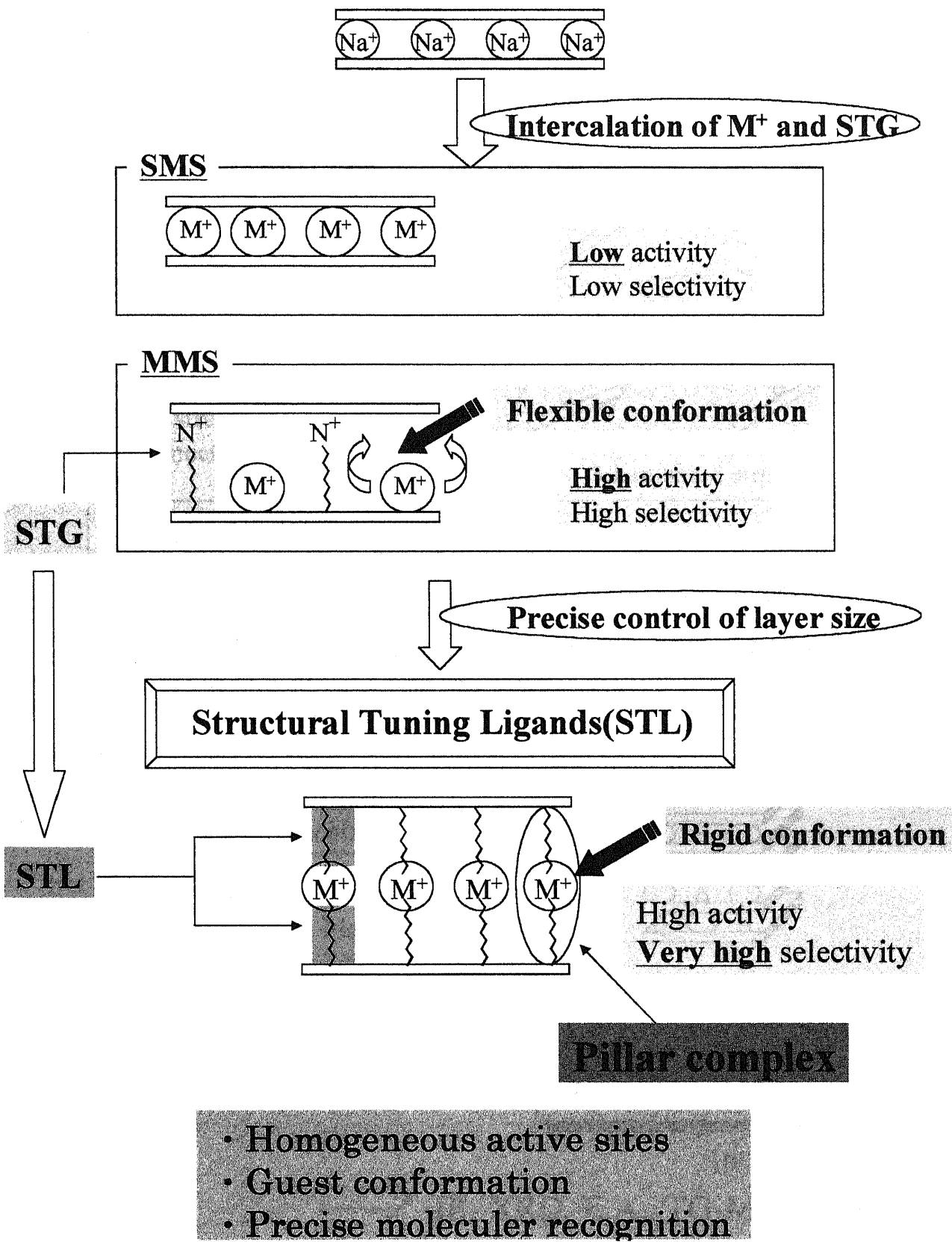
- Interaction between substrate and active species in a limited space
- Control of the conformation of guest layer



Enhancement of size and shape selectivity

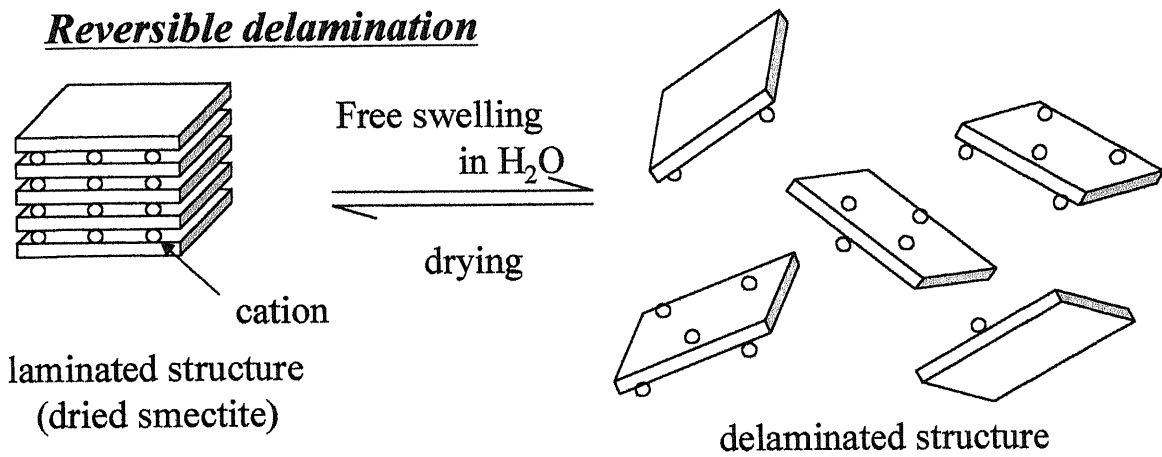
In this study

- Pillar metal complex modification in clay interlayer
- Control of interlayer space by structural tuning
- Molecular recognition



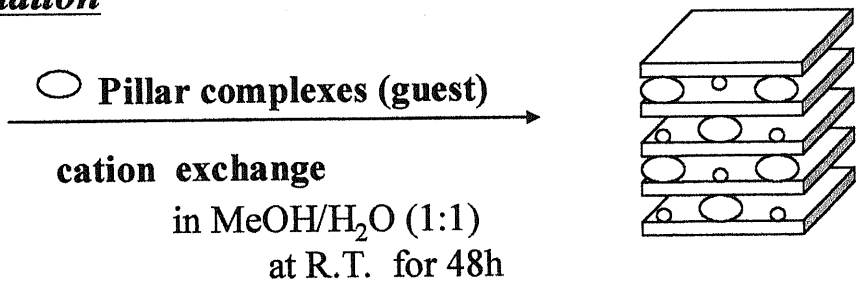
Intercalation of pillar complexes

Reversible delamination



Smectite : Cation exchange capacity (C.E.C.)
Sodium hectorite (NaHT) ; 86.6 meq/100g-NaHT
Lithium taeniorite (LiTN) ; 268.2 meq/100g-LiTN

Intercalation



Rh-Cn / NaHT
Rh-Cn / LiTN

(n=1, 5, 9)

⇒ IR, XRD, E.A., TG-MASS and UV

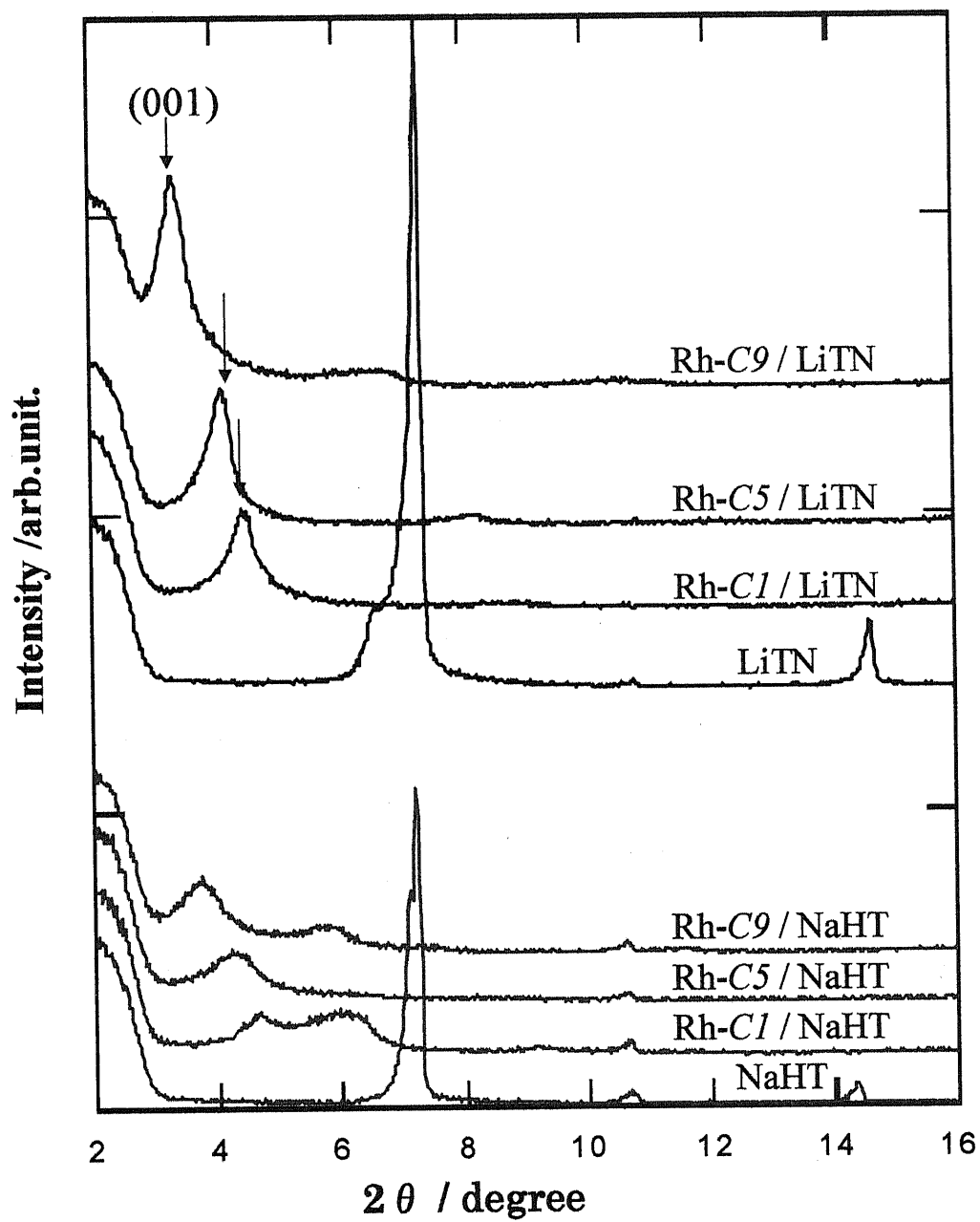


Figure. XRD patterns for smectites modified with various pillar complexes.

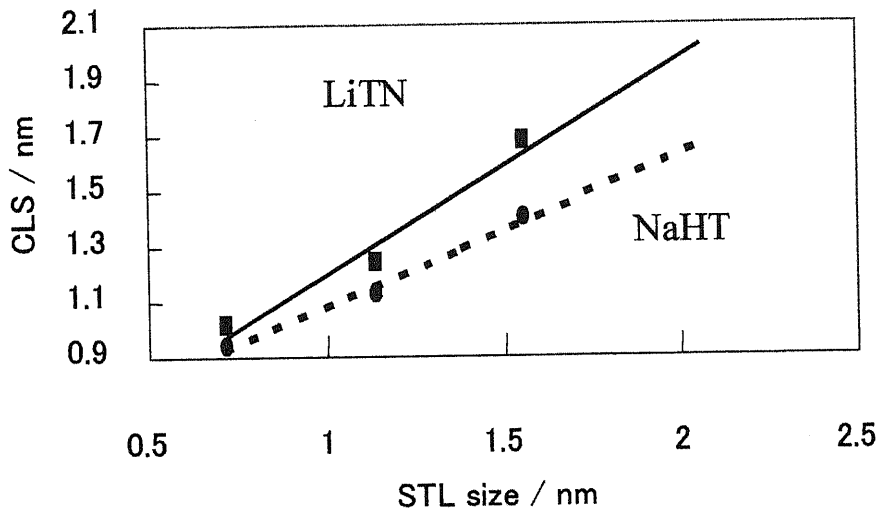
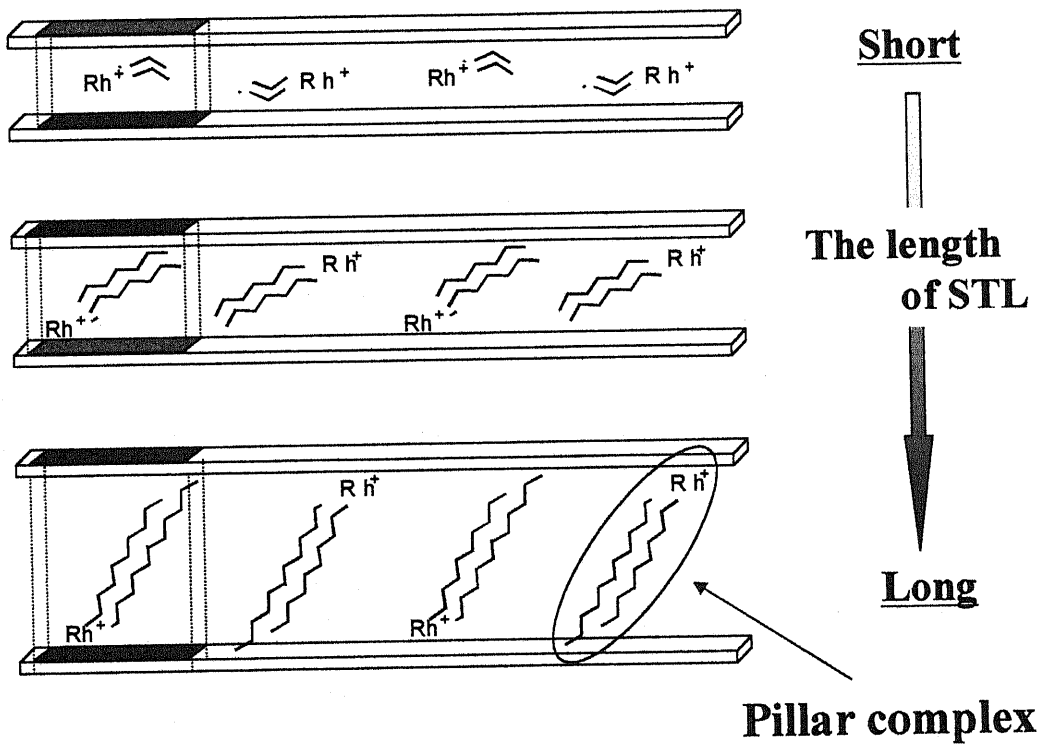


Figure. STL – CLS correlation.

Proposed model of pillared clay



• Control of interlayer space by STL and Host (Charge density)

Table. XRD parameters and loading amounts (L.A.) for Rh complex modified smectites

Sample	2 θ ^{a)} degree	d ₀₀₁ nm	CLS ^{b)} nm	L.A. ^{c)} mmol(100g-smectite) ⁻¹
NaHT	7.12	1.23	0.27	
Rh-C1 / NaHT	4.64	1.90	0.94	36.0
Rh-C5 / NaHT	4.22	2.09	1.13	43.1
Rh-C9 / NaHT	3.74	2.36	1.40	31.9
LiTN	7.62	1.22	0.26	
Rh-C1 / LiTN	4.48	1.97	1.01	59.3
Rh-C5 / LiTN	4.02	2.20	1.24	58.2
Rh-C9 / LiTN	3.36	2.63	1.67	54.9

a) (001) face diffraction.

b) CLS=d₀₀₁-thickness of silicate layer(0.96nm).

c) Determined by E.A. and UV.

The STL size is *CI*-py ; 0.72 nm, *C5*-py ; 1.14 nm, *C9*-py ; 1.56 nm.

Control of interlayer space by Pillarization

Catalytic reaction

Hydrogenation of 1-alkyne

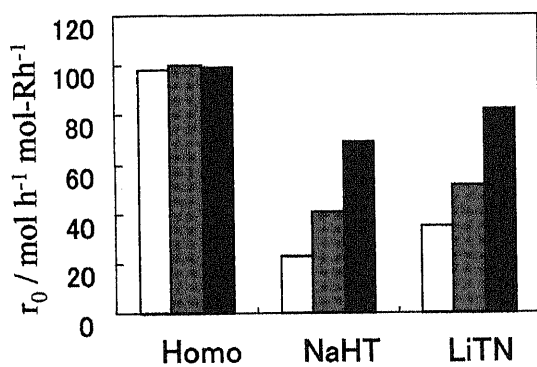
- Various size of substrate (*C6*, *C10*)
- Catalysts with various interlayer size

Reaction conditions

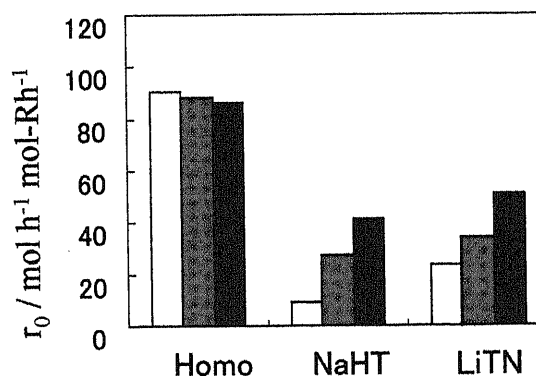
Catalyst	Rh- <i>Cn</i> Rh- <i>Cn</i> ⁺ /smectite (<i>n</i> =1, 5, 9) 6.25×10^{-6} mol-Rh
Substrate	1-hexyne, 1-decyne
S /C	200
Solvent	MeOH (3 ml)
H ₂ Pressure	1.01×10^5 Pa
Temperature	303 K
Analysis	GC(PEG20M)

Hydrogenation of 1-alkyne

1-hexyne



1-decyne



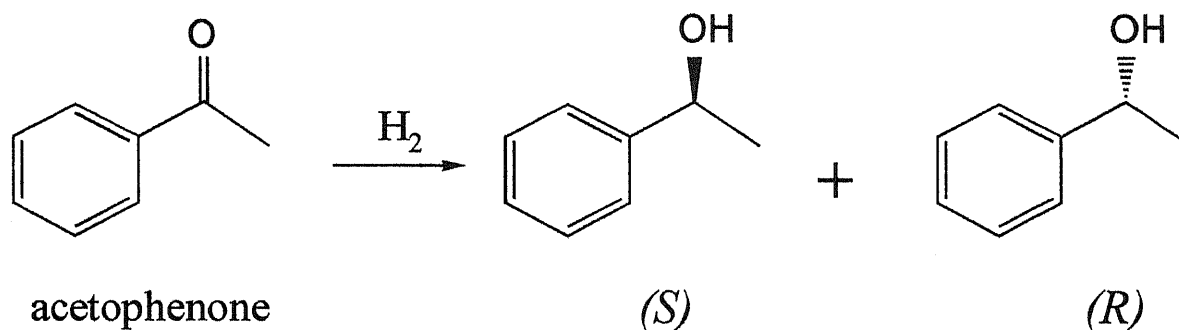
□ Rh-C1 ■ Rh-C5 ■ Rh-C9

Table. Relative catalytic activities for the hydrogenation of 1-alkyne.

Substrate	STL	Host	CLS /nm	$R_{\text{HET}}/R_{\text{HOM}}$
1-hexyne	<i>C1</i>	NaHT	0.94	0.239
	<i>C1</i>	LiTN	1.01	0.360
	<i>C9</i>	NaHT	1.40	0.698
	<i>C9</i>	LiTN	1.67	0.830
1-decyne	<i>C1</i>	NaHT	0.94	0.098
	<i>C1</i>	LiTN	1.01	0.254
	<i>C9</i>	NaHT	1.40	0.478
	<i>C9</i>	LiTN	1.67	0.590

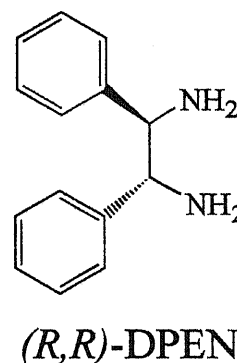
Activity depends on the layer space size

Asymmetric Hydrogenation



Reaction conditions

Catalyst	Rh- <i>Cn</i> Rh- <i>Cn</i> ⁺ /smectite (<i>n</i> =1, 5, 9) 6.25×10^{-6} mol-Rh
Substrate	Acetophenone
S / C	100
Solvent	MeOH (3 ml)
H ₂ Pressure	1.01×10^5 Pa
Reaction time	48 h
Temperature	303 K
Additive	KOH/Rh=2.0 (<i>R,R</i>)-DPEN/Rh=1.1



$$\text{Selectivity / (\% e.e.)} = \frac{|R-S|}{(R+S)} \times 100$$

Comparison of homogeneous and heterogeneous catalysts

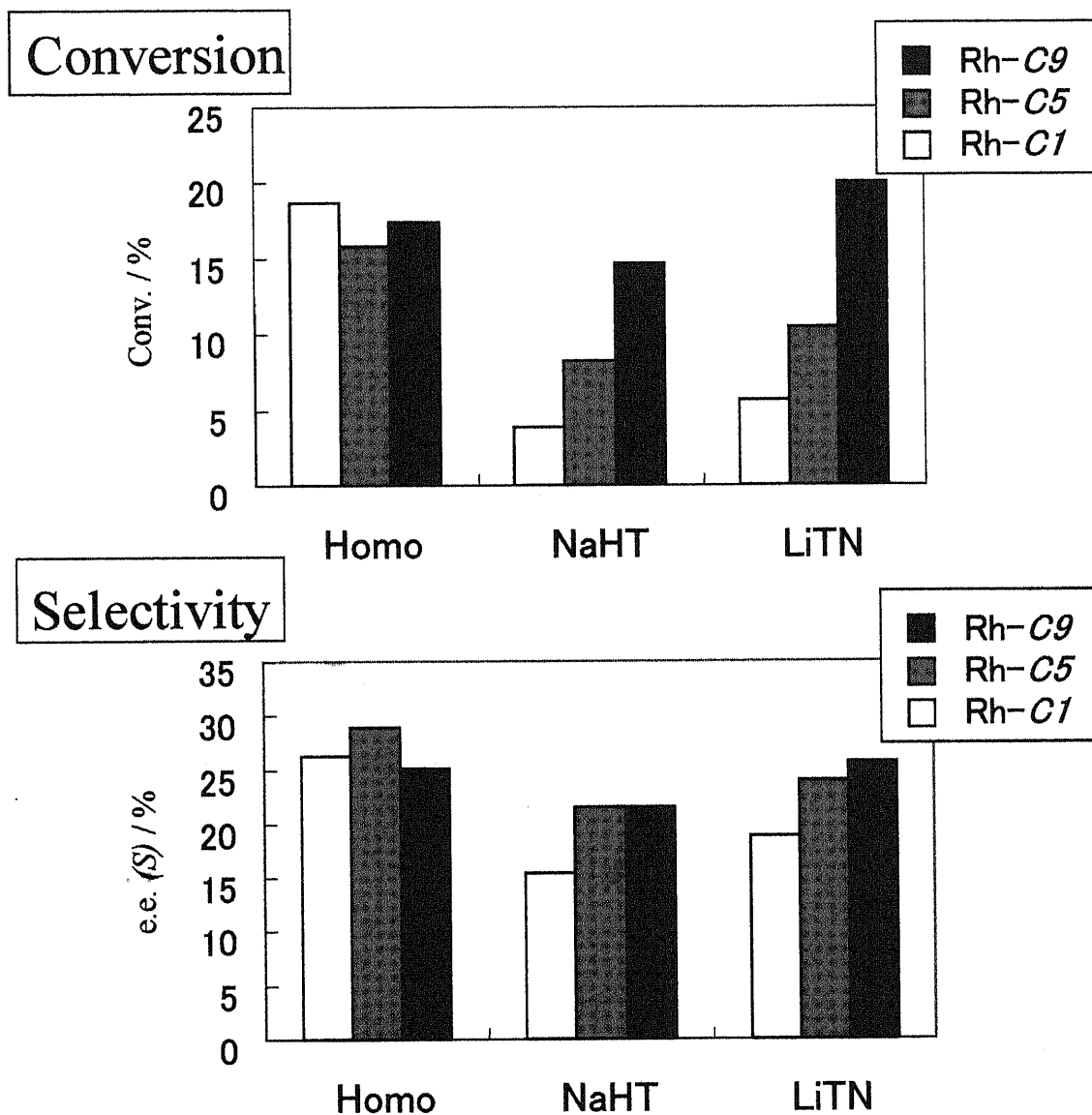
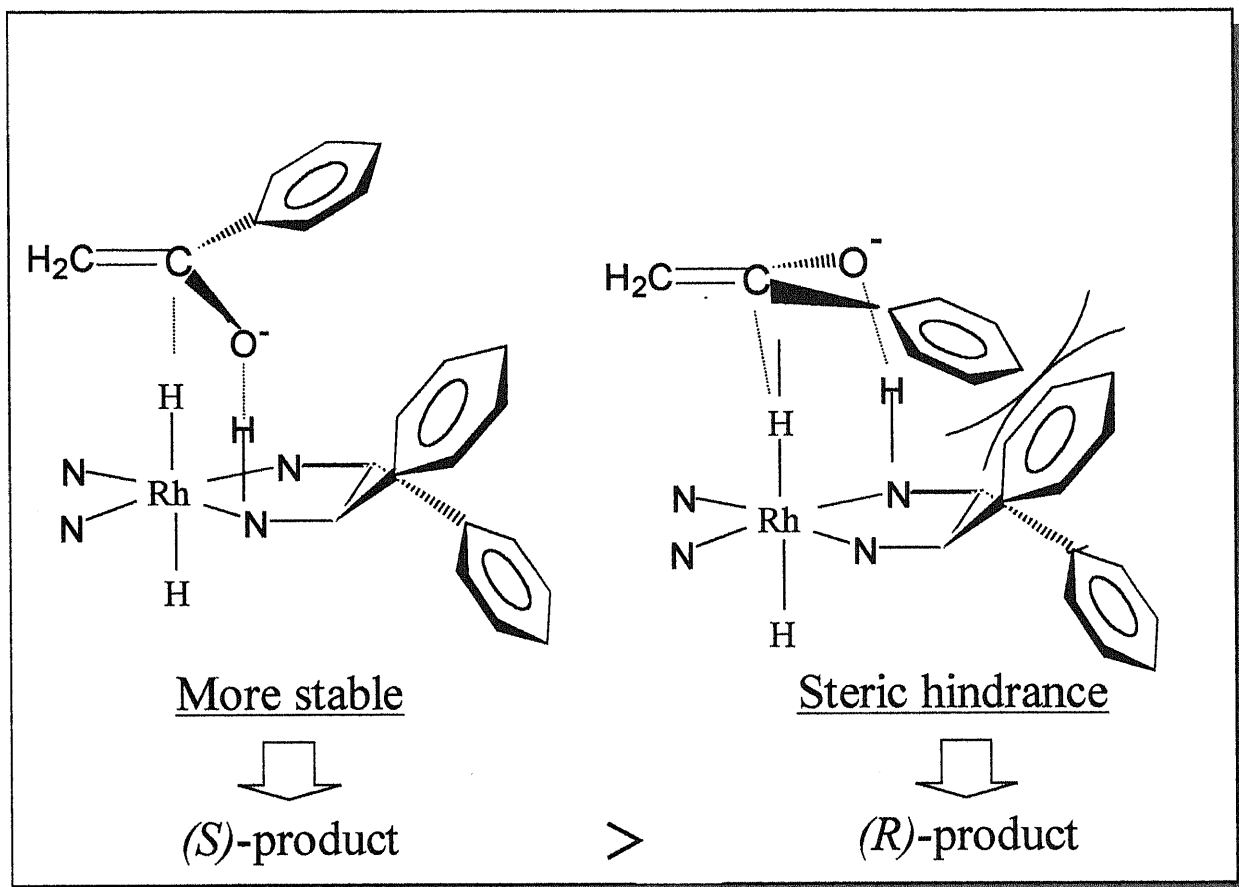


Figure. Asymmetric hydrogenation of acetophenone

Selectivity depends on the layer space size
 $Rh-C9 \sim Rh-C5 > Rh-C1$

Proposed model of intermediate



Stable intermediate

High activity and selectivity

Suitable size of interlayer space is required

Summary

- Preparation of Nano-structured compounds from clay minerals with metal complex pillar

<u>Pillar complex</u>	CLS / nm	
	<u>NaHT</u>	<u>LiTN</u>
<i>C1-py</i>	0.94	1.01
<i>C5-py</i>	1.13	1.24
<i>C9-py</i>	1.40	1.67



**Control of interlayer space
by structural tuning function of pillar**

Catalytic reaction

Relative activity

- Chain length recognition
- Host effect

Enantioselectivity

- Suitable interlayer space
- Stabilization of Rh-DPEN intermediate

PREPARATION OF MICRO- AND MESOPOROUS REACTION SITES BY THE INTERCALATION OF METAL COMPLEXES WITH VARIOUS STRUCTURAL TUNING LIGANDS INTO CLAYS

Shogo SHIMAZU, Tetsuro AMAN, Yosuke SATO, Nobuyuki ICHIKUNI and Takayoshi UEMATSU

Department of Engineering, Chiba University

1-33 Yayoi, Inage, Chiba Japan 263-8522

Introduction

Mesoporous inorganic compounds have gained much attention as catalyst supports offering variety of molecular recognition sites in the synthetic fine chemistry. Different preparation methods for the mesoporous materials have been published such as MCM-41, FSM-16, HMS, SBA, etc ¹⁾. Many researches have been focused on how to incorporate the active species effectively in the preparation processes, where most of the precursors are simple metal ions. To introduce the precise molecular recognition, further modification of the active sites on the supports with various organic groups such as chiral selectors, hydrophobic/hydrophilic groups is necessary. However, the tethering of the large metal complexes on the inner surface of these mesoporous materials often causes the inhomogeneous distribution of the modifiers due to the steric hindrance in the limited space. The ion exchange by means of smectites is a very convenient and effective method to incorporate the metal complexes with various functional ligands for the preparation of mesoporous catalysts, where metal complexes play as pillars ²⁾.

In the present paper, we describe a new method for the preparation of new mesoporous compounds by the intercalation of pillaring metal complexes with structural tuning ligands (STL) into smectites. These mesoporous compounds containing rhodium-STL complexes as pillars showed strikingly selective catalytic behavior depending on the basal spacing of host smectites.

Results and Discussion

STL ligands were synthesized by the introduction of *n*-alkyl (*C_n*) groups to pyridine (*C_npy*) and 2,2'-bipyridine (*C_nbpy*) and characterized by ¹H and ¹³C-NMR. **Rh-STL** complexes were prepared by the reaction of STL to [RhCl(COD)]₂ in acetone and characterized by the chemical analyses, ¹H and ¹³C-NMR. The intercalation of **Rh-STL** complexes into smectites was carried out by the cation exchange method in MeOH/H₂O (1:1) mixture solvent. The intercalation

compounds were characterized by FT-IR, XRD, and chemical analyses. Catalytic reactions were carried out in solvents under hydrogen atmosphere (1.01×10^5 Pa).

XRD studies showed only single phase for all intercalation compounds. Their clearance spaces of these intercalation compounds (denoted as **Rh-C_npy/HT** and **Rh-C_npy/TN**) are summarized in Table. The clearance spaces of the smectites (denoted as **HT** and **TN**) expanded depending on the chain length of alkyl group on pyridine ring and were almost consistent with the molecular sizes of the corresponding **Rh-STL** complexes. These results indicate that monolayer of **Rh-STL** complexes was formed and the unified orientation of the complexes was obtained for all of the intercalation complexes, where each **STL** ligand played as a pillar.

Hydrogenation of limonene was carried out by means of these intercalation compounds and the corresponding **Rh-STL** complexes and the results are summarized in Figure. The **Rh-STL** supported on smectites indicated drastically different activity depending on the **STL**, while the reaction rates for the homogeneous **Rh-STL** catalysts were almost independent on the molecular size of **STL**. The rates for **Rh-C₁py/HT** and **Rh-C₅py/HT** were 0.1 and 59 mol (mol-Rh h)⁻¹, respectively. The difference in clearance space between **Rh-C₁py/HT** and **Rh-C₅py/HT** was only 0.19 nm and caused the change in reaction rate by 600 times. For **Rh-C_npy/TH** catalysts, the difference of clearance by 0.23 nm caused the change in reaction rate by 100 times. These results clearly indicate that the interlayer space was precisely controlled by the **Rh-STL** complexes. Similar results were observed for the hydrogenations of other substrates such as linalool and acetophenone.

Table XRD parameters for **Rh-C_npy/HT** and **Rh-C_npy/TN**

STL	clay	C.S. ^{a)} /nm
C1	HT	0.94
C5	HT	1.13
C9	HT	1.45
C1	TN	1.01
C5	TN	1.24
C9	TN	1.67

^{a)} C.S.= clearance space.

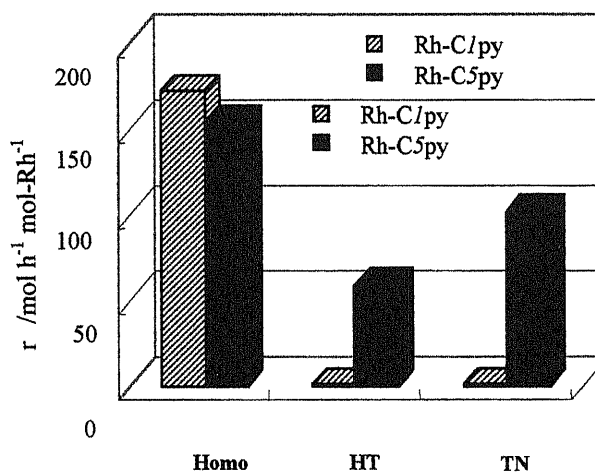


Figure. Conversion rates for the hydrogenation of limonene by **Rh-C_npy** supported on **HT** and **TN**.