

## 《 解 説 》

ゼオライト・メソ多孔質シリカを利用した  
光触媒反応と光化学反応

山下弘巳

大阪大学大学院工学研究科マテリアル応用工学専攻

ゼオライトやメソ多孔質シリカの細孔内に固定化した超微粒子半導体や骨格内に組み込んだ四配位酸化チタン種などの遷移金属酸化物種の光触媒作用により、空気・水中に希薄に拡散した汚染物質の吸着濃縮および清浄化 (NO<sub>x</sub>, 有害有機物質などの分解), 人工光合成型反応 (CO<sub>2</sub> 固定) や選択酸化反応 (光エポキシ化) などが高効率・高選択的に進行する。これらの活性サイトの局所構造や励起状態の観察にはX線吸収微細構造やフォトルミネッセンス観測がきわめて有効である。また、ゼオライト細孔を光化学反応場として利用することで、均一分散系とは異なる反応や現象が見られる。光不斉化反応やエネルギー移動などの光化学反応において、サイズと形が構造規制された細孔を有するゼオライトは魅力ある反応場を提供する。任意の分散性と配位状態で分子を細孔内に吸着固定化する技術により、ゼオライトの光化学分野への応用は大きく進歩している。特に、分子軌道計算の利用による反応や現象の理解への期待は高い。

## 1. はじめに

規制された細孔構造を有するゼオライト (メソ多孔質シリカを含む) の多くは、光化学反応に必要な波長の光 (~220 nm) を吸収することがなく、光化学的に不活性な表面反応場を提供する。換言すれば、ゼオライトは規定されたマイクロ分子環境場を提供する反応容器 (ホスト) としての役割を持つ。しかも、細孔構造の異なるゼオライトを用いることやSi/Al組成比・イオン交換カチオン種を選択することで、細孔内の空間体積や静電場などのマイクロ分子環境場を制御することができる。光励起された分子の反応過程は、励起分子を取り囲む環境場との関わりによって支配される。したがって、規定空間であるゼオライト細孔内に吸着した分子および分子集合系 (ゲスト) では、液相や気相の均一分散系とは異なった光化学過程やその他現象が期待できる<sup>1-23)</sup>。さらに、イオン交換能や固定化法を利用して細孔内に分子レベルで構造制御した固定化光触媒やゼオライト骨格

に光触媒活性種である金属イオンを組み込んだゼオライトを調製することも可能である<sup>24-42)</sup>。これらの試みは、原子・分子レベルの光化学反応の制御のみでなく、光触媒作用機構の解明と高効率な光触媒を設計する上で極めて重要な指針を与えてくれる。ここではゼオライトやメソ多孔質シリカの細孔を反応場とする光触媒の設計および吸着分子の光化学反応過程の制御について概説する。

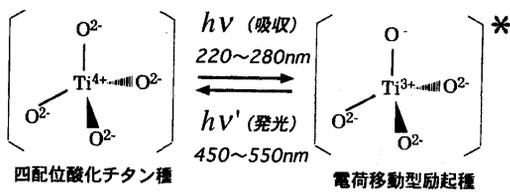
## 2. ゼオライト細孔内での光触媒の設計と光触媒反応

環境汚染やエネルギー問題に関連して、クリーンで無尽蔵の太陽光エネルギーの利用を目指した高性能な光触媒の開発に寄せられる期待は大きい。このような期待に応えるのは構造と反応場が原子・分子レベルで制御された新しい光触媒反応系である。これらの条件を実現できる特殊反応場としてゼオライト細孔内での光触媒の構築とそれによる各種の光触媒反応が試みられ、従来の粉末状のバルク半導体光触媒とは異なった新規で高活性な光触媒系の設計が行われている。さらに、ゼオライト細孔には希薄な汚染物質を濃縮する効果もあり、光触媒との組み合わせにより効率よい環境調和型の触媒系の設計が期待できる<sup>24-42)</sup>。

〒565-0871 吹田市山田丘2-1

大阪大学大学院工学研究科マテリアル応用工学専攻

e-mail: yamashita@mat.eng.osaka-u.ac.jp



スキーム1 四配位酸化チタン種の電荷移動型励起種

## 2.1 超微粒子半導体触媒

半導体は100 Å程度まで粒子径が小さくなると量子サイズ効果を示し、光触媒としては高い反応性が現れる。ゼオライト細孔内で調製される触媒は、細孔内にとどまる限り触媒の大きさは物理的に数~20 Å程度のサイズに制限される。このサイズの半導体は量子サイズ効果を示すことが期待でき、ゼオライト細孔空間を利用して超微粒子半導体を調製する試みがある。細孔内に $\text{Cd}^{2+}$ などをイオン交換後、硫化処理することで、CdSなどの硫化物触媒を調製できる。Y-ゼオライトを利用した場合では、13 Åよりも小さい粒子径のCdS超微粒子が調製でき、ZnS, PbS, CdSe超微粒子などの調製も試みられている<sup>35)</sup>。最近では、固相イオン交換法を利用することで半導体の生成量の増加が報告されている<sup>36)</sup>。また、細孔径約20 Åのメソ多孔質シリカを利用して、細孔内に金属の原料塩を導入し焼成することで、粒子径がそろい、しかも量子サイズ効果を示す $\text{TiO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ などの超微粒子酸化物半導体光触媒が調製されている<sup>37)</sup>。

## 2.2 固定化酸化物触媒

イオン交換やCVD法を利用すれば、ゼオライト細孔内に高分散状態の酸化チタン種や酸化バナジウム種を容易に固定化できる。これらの酸化物種は孤立した四配位構造を持ち、六配位であるバルク半導体の $\text{TiO}_2$ や $\text{V}_2\text{O}_5$ とは異なった局所構造を有する<sup>24-30)</sup>。バルク半導体触媒では、UV光照射により生成する電子と正孔はそれぞれ空間的に離れて別々の表面サイトで光触媒反応に寄与するのに対し、ゼオライト細孔内に構築したこれら孤立四配位構造の高分散酸化物種では、スキーム1のように、UV光照射により( $\text{Ti}^{3+}-\text{O}^-$ )などの電荷移動型励起種が形成し、電子トラップサイト( $\text{Ti}^{3+}$ )と正孔トラップサイト( $\text{O}^-$ )が隣接した共存状態で反応に関与するため、半導体光触媒とは異なった新規な光触媒反応性を示す。

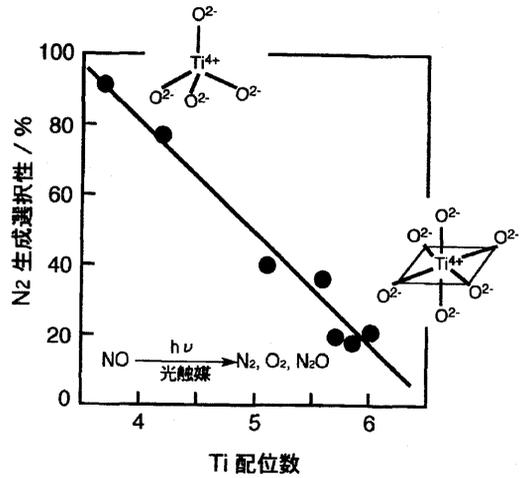


図1 各種酸化チタン/ゼオライト光触媒の酸化チタン種の局所構造とNO分解による $\text{N}_2$ 生成の選択性との相関性(配位数はEXAFSのカーブフィティング解析より求めている)

酸化チタンを光触媒とする $\text{CO}_2$ の水蒸気による還元固定化反応では、粉末状のバルク半導体 $\text{TiO}_2$ 触媒上では主にメタンが生成するのに対して、ゼオライト細孔内に固定化した高分散状態の酸化チタン種上では、メタン、一酸化炭素、メタノールなどが生成し、生成物の分布と収率はゼオライト種により大きく異なる。また、この触媒はNOの $\text{N}_2$ と $\text{O}_2$ への直接分解反応に対しても高い光触媒活性を示し、図1に示すように四配位状態の酸化チタン種はNOを選択的に $\text{N}_2$ と $\text{O}_2$ に分解し、粉末状のバルク $\text{TiO}_2$ では主に $\text{N}_2\text{O}$ が生成するのとは異なった光触媒反応性を示す<sup>26-28)</sup>。

また、図2に示すように、ゼオライト骨格内にTiやVを組み込んだTi-シリカライト(TS-1)、Ti-betaやV-シリカライト(VS-1)触媒では、酸化チタン種や酸化バナジウム種は孤立した四配位構造で存在しており、UV光照射により( $\text{Ti}^{3+}-\text{O}^-$ )などの電荷移動型励起種を形成し(スキーム1)、特異な光触媒作用を示すことが見いだされている。特に、酸化チタン種を組み込んだメソ多孔質シリカは反応基質の拡散もしやすく、高い光触媒活性が観察されている(図3)。最近では、多孔質メンブレン上にTi含有メソ多孔質膜が調製されたり、自己形態保持できるTi含有メソ多孔体膜が調製されてる。光の散乱が抑

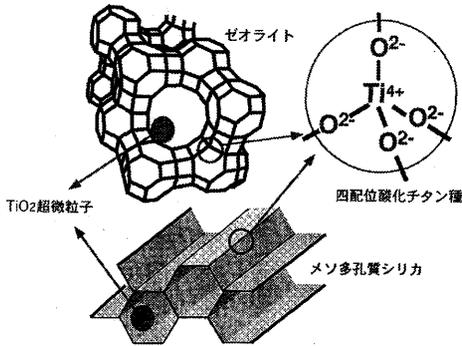


図2 ゼオライト細孔内の酸化チタン超微粒子とゼオライト骨格に組み込まれた四配位酸化チタン種

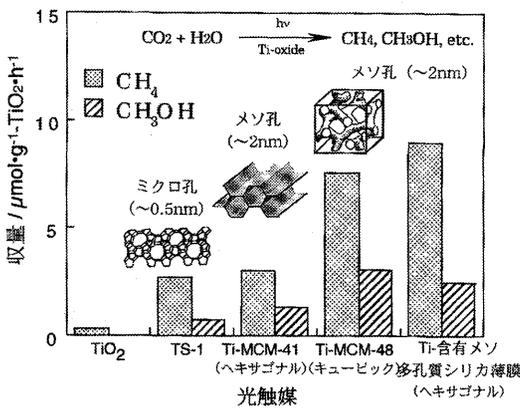


図3 各種固定化酸化チタン光触媒を用いた二酸化炭素の水による還元固定化反応における反応収率と生成物分布

えられ光透過性の高い薄膜状光触媒はより高い反応効率を示す<sup>38)</sup>。

### 2.3 金属イオン触媒

シリカやアルミナ表面に担持した金属イオンは、容易に凝集するのに対し、ゼオライト細孔内にイオン交換法で担持した金属イオン (Cu<sup>+</sup>やAg<sup>+</sup>) は、細孔内表面に高分散状態で固定化される。金属イオンの分散性は、ゼオライト種、Si/Al比や細孔内のイオン交換サイトの数と密度、細孔の空間体積や幾何構造などに依存する。適度にイオン交換サイトが分散し細孔径の小さいZSM-5やモルデナイトの細孔内では、孤立状態で高分散した金属イオン触媒が調製できることが、触媒のEXAFS (図4)、UV-VIS吸収、フォトルミネッセンス (図5) 測定により確認されている<sup>11,31)</sup>。ゼオライト細孔内に固定化したCu<sup>+</sup>や

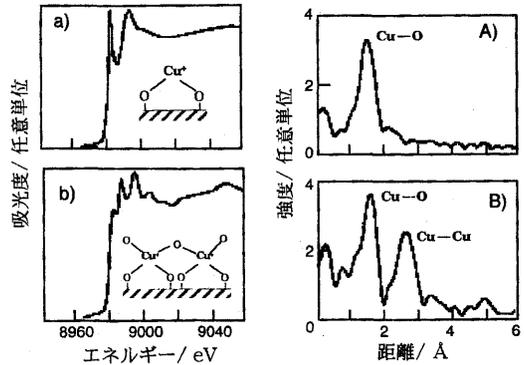


図4 銅(I)イオン/ゼオライト触媒のXANES (左) とFT-EXAFS (右) スペクトル。(a, A) Cu<sup>+</sup>/ZSM-5, (b, B) Cu<sup>+</sup>/Y-ゼオライト

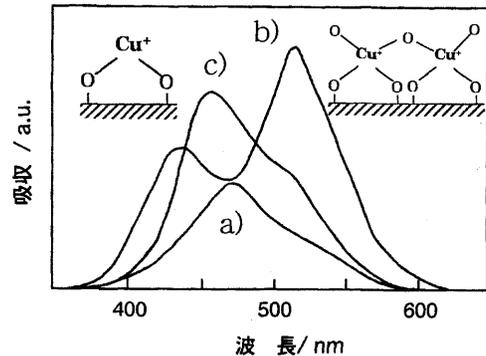
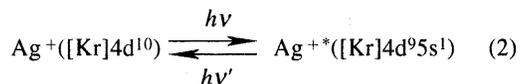
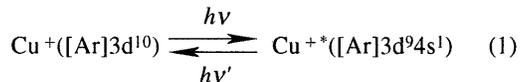


図5 銅(I)イオン/ゼオライト触媒のフォトルミネッセンス。(a, A) Cu<sup>+</sup>/ZSM-5, (b, B) Cu<sup>+</sup>/Y-ゼオライト, (c, C) Cu<sup>+</sup>/モルデナイト

Ag<sup>+</sup>イオン (d<sup>10</sup>) では、式1, 2に示すように、紫外光の照射により (d<sup>9</sup>s<sup>1</sup>) 電子状態に励起される。



この光励起により生じるs電子とd空孔は、半導体光触媒における電子と正孔が一つの原子上に局在化したモデルとして考えられ、Cu<sup>+</sup>やAg<sup>+</sup>イオンは、半導体光触媒とは異なった新しい内殻間電荷移動型励起種を形成し、新規な光触媒活性を示すことが見

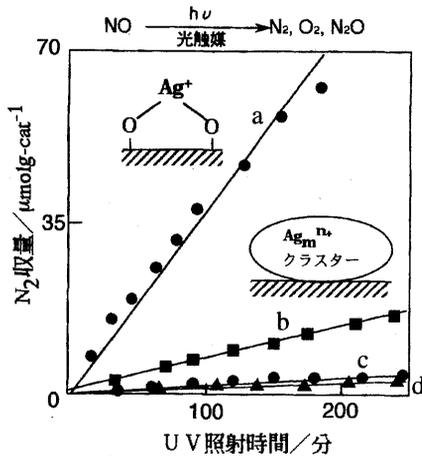


図6 (a) Ag<sup>+</sup>/ZSM-5; (b) Ag<sup>+</sup>/Y-zeolite, (c) Ag<sup>+</sup>/SiO<sub>2</sub>, (d) Cu<sup>+</sup>/ZSM-5. 触媒上におけるNOの光触媒分解反応の経時変化

いだされている。ZSM-5細孔内に調製したCu<sup>+</sup>やAg<sup>+</sup>イオン種は、孤立状態に高分散されており特異な直線二配位構造をとり、常温でのNO<sub>x</sub>のN<sub>2</sub>とO<sub>2</sub>への直接分解反応に対し高い光触媒活性を示す(図6)。特に、Ag<sup>+</sup>イオン触媒は、酸素や水の共存下でも光触媒活性を保持し、NO<sub>x</sub>を効率よく分解無害化することから、NO<sub>x</sub>浄化用触媒としてその応用が期待される<sup>32)</sup>。また、ゼオライト細孔内にイオン交換担持した希土類イオン(Pr<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>など)についても、内殻間電荷移動型励起種の形成にもとづく光触媒特性が確認されている<sup>40)</sup>。

2.4 可視光応答型ゼオライト光触媒

ゼオライトやメソ多孔質シリカの骨格に組み込まれた酸化チタン種は四配位構造を示し、NO分解反応や二酸化炭素と水からのメタノール合成反応などに高い光触媒活性とユニークな選択性を示す<sup>24-30)</sup>。しかし、この四配位酸化チタン種は220~270 nmの紫外線しか吸収できず、太陽光や人工照明に含まれる可視光を利用することはできない。クリーンで無尽蔵の光エネルギー利用の観点からも可視光照射により機能する光触媒の開発は切望され続けている。最近、イオン注入法を利用して酸化チタン光触媒に異種金属イオンをイオン注入することで粒子状または薄膜状の酸化チタン半導体光触媒への可視光応答性の付与が実現されている<sup>33,34)</sup>。この手法を応用して、四配位酸化チタン種を含有するゼオライトにVイオ

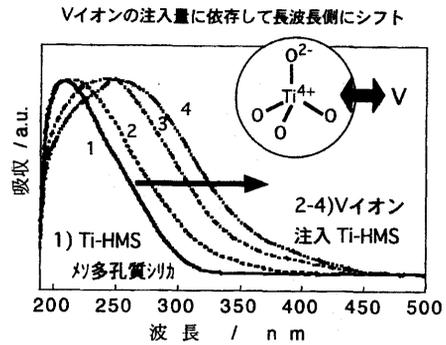


図7 Vイオン注入による四配位酸化チタン含有メソ多孔質シリカ(Ti-HMS)への可視光応答性の付与

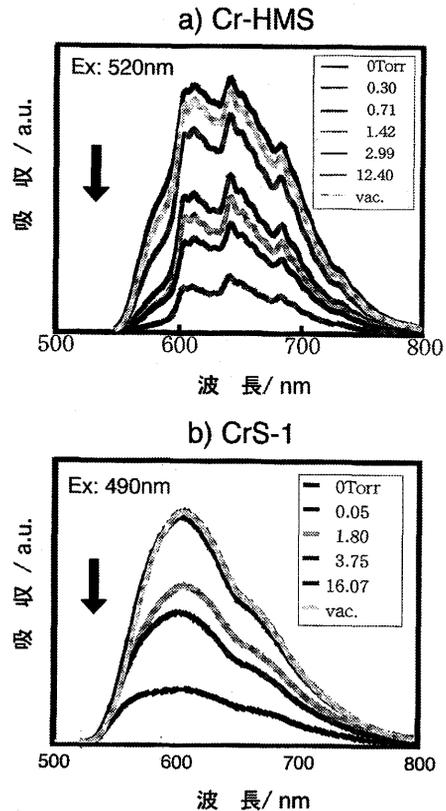


図8 Cr<sup>6+</sup>/ゼオライト触媒のフォトルミネッセンスおよび反応ガス添加による消光。(a) Cr<sup>6+</sup>/HMSメソ多孔質シリカ, (b) Cr<sup>6+</sup>/シリカライトゼオライト

ンなどの遷移金属イオンをイオン注入することで、可視光応答性のあるゼオライト光触媒の開発が試みられている(図7)。これに対して、安価なケミカル

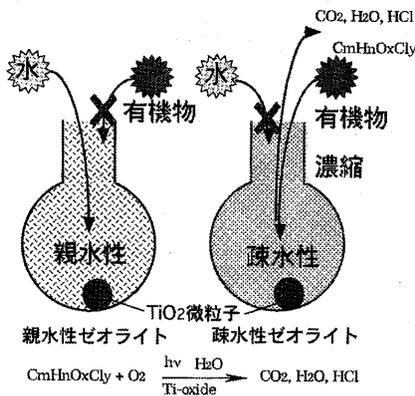


図9 疎水性ゼオライトを利用する水中有機化合物の選択吸着濃縮と光触媒反応による酸化分解反応

手法でゼオライトやメソ多孔質シリカの骨格に組み込まれた酸化クロム種は二つのCr=O二重結合の四配位構造を持ち、可視光照射下で機能することでNOx分解やオレフィンの光エポキシ反応にユニークな選択性を示す光触媒となり、新しい可視光応答型ゼオライト光触媒として注目されている<sup>41)</sup>。図8にはシリカライトゼオライトおよびメソ多孔質シリカ(HMS)に組み込まれた酸化クロム種の発光スペクトルを示す。細孔径の大きなHMSでは微細構造が観察されるが、細孔径の小さなシリカライトでは微細構造がなくなり四配位構造のCr=O二重結合が細孔壁と相互作用し歪んでいることが伺える。可視光下での光触媒活性はHMSを利用した場合に優れており、細孔空間の大きさが光触媒の局所構造と機能に大きく影響することを示している。

### 2.5 疎水性ゼオライト光触媒

ゼオライトやメソ多孔質シリカによっては細孔表面に親水性・疎水性や酸・塩基性など、光触媒自身が有さない種々の化学的性質を有している。細孔の中に光触媒を固定化すれば、細孔表面の化学特性を利用した光触媒反応を行うことができる。たとえば細孔表面が疎水性を有すると水の浄化反応において、水中の希薄な有機汚染物質に対して特に疎水性の高い有機物を選択的に吸着濃縮除去することが可能となり、光触媒の反応効率が大幅に増大する(図9)<sup>28,29)</sup>。Fイオンが共存する条件でゼオライト合成を行うと、大きな形状の結晶性の高いゼオライトが合成でき、しかも細孔表面が疎水性を示す。また、親水性を示

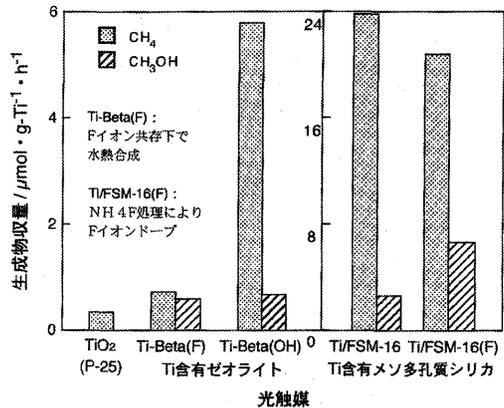


図10 四配位酸化チタン含有ゼオライト系光触媒による二酸化炭素の水による還元固定化反応によるメタノール、メタンの合成：(Fイオンドーピングによる細孔表面の疎水化の影響)

すメソ多孔質シリカにFイオンをドーピングすることで細孔表面を疎水性に改質することもできる。これら細孔表面が疎水性を示すゼオライトやメソ多孔質シリカの細孔内に固定化された酸化チタン上では種々の光触媒反応において高活性高選択性が観測されている。特に、二酸化炭素の水による還元反応では、疎水性界面上での光触媒反応ではメタノール生成の収率が高いことが観察されている(図10)<sup>39,42)</sup>。

## 3. ゼオライト細孔内での吸着分子の光化学過程の制御

### 3.1 ゼオライト種による反応制御

#### 3.1.1 細孔構造の影響

ゼオライトは種類により細孔構造が異なる。ゼオライトを選択することで、細孔の空間体積の大きさや幾何構造の違いを利用して吸着分子の運動を制限することで、光化学反応のルートを規制し、反応生成物の選択性を制御することができる<sup>1-13)</sup>。

スチルベンは光照射によりシストランスの異性化反応を起こす。ゼオライト細孔内に吸着したスチルベンは、ゼオライト種に依存して光異性化反応が制御される(図11)。フォージャサイト(X-ゼオライト)のスーパーケージ内(~13 Å)では、シス体もトランス体も立体的に存在が可能であるため、シストランス光異性化反応は進行する。これに対して、ペンタシル(ZSM-5)の細孔内では、チャンネル接合部(~5.5 Å)にトランス体しか入ることができ

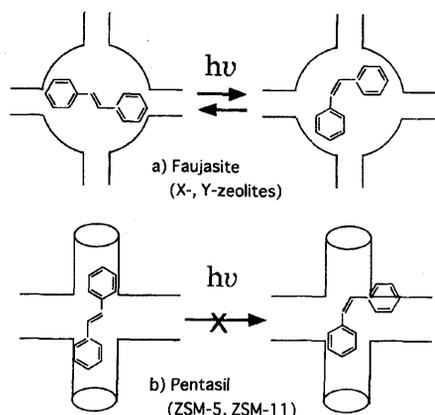


図11 ゼオライト細孔内でのスチルベンの光異性化反応。a) ホージャサイト, b) ペンタシル

ず、しかもトランス体の回転運動が阻止されることから、光異性化反応は進行しない<sup>3)</sup>。

( $n, \pi^*$ ) や ( $\pi, \pi^*$ ) 光励起により進行するケトンの光分解反応では、反応場の環境に依存して $\alpha$ -位でのラジカル開裂 (Norrish Type I) と $\beta$ -位水素の分子内移動を伴う反応 (Norrish Type II) が進行する。ゼオライト細孔内では、液相・気相の均一系と比べ、Norrish Type I 反応がより選択的に進行する。図12に各種ゼオライト細孔内に吸着した2-ペンタノンの光分解反応の結果を示す。細孔空間のより小さいゼオライトを用いるとType I/Type II 反応比は顕著に増加し、選択的にType I 反応が起こる。これは、Type II 反応は反応中間体としてのバルキーな六員環中間体の形成を経由するが、細孔空間の小さなゼオライト細孔内では立体障害が大きく六員環中間体の形成が困難となり、Type II 反応の収率が低下するためであると考えられる<sup>22)</sup>。

### 3.1.2 Si/Al 組成比の影響

ゼオライト細孔内の吸着分子の吸着状態や光化学特性にゼオライトのSi/Al組成比も影響する。細孔内に吸着したベンゾフェノンの発光と励起スペクトルはゼオライトのSi/A比が低くなるにつれ、長波長側にシフトし長寿命の成分が観察されるようになる。ベンゾフェノンは水素付加体またはプロトン付加体として細孔内に吸着しているが、Si/Al比の低下により、ブレンステッド酸点の数が増加することで、ベンゾフェノンがゼオライト表面から容易に水素を $H^+$ として引き抜きプロトン付加体を形成しやすく

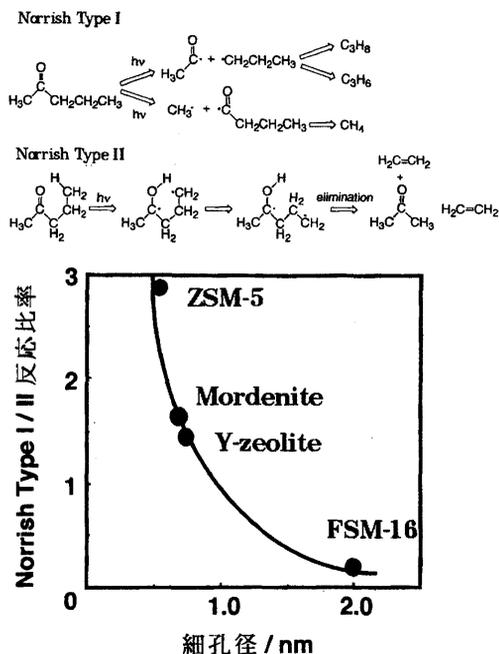


図12 各種ゼオライト細孔内での2-ペンタノンの光分解反応の選択性 (Norrish Type I/II) に及ぼすゼオライト細孔径の影響

なるためである<sup>9)</sup>。

## 3.2 交換金属カチオン種による反応制御

ゼオライトは電荷の補償をするために細孔内にカチオンを包含する。イオン交換によりゼオライト細孔内に各種の金属カチオンを置換することで、細孔内の静電場、空間体積、酸性質などを任意に変えることができる。特に、交換アルカリ金属カチオン種による光化学反応への影響は詳細に検討され、 $Li^+$  や  $Na^+$  イオンなどのイオン半径の小さい軽原子と  $Rb^+$  や  $Cs^+$  イオンなどの重原子では、それぞれ異なった影響が見いだされている<sup>2,15)</sup>。

### 3.2.1 重原子効果

質量の大きい  $Rb^+$  や  $Cs^+$  イオンがゼオライト細孔内に存在すると、細孔内に吸着したナフタレンやキサントン分子のケイ光収率が減少し、リン光収率の増加とその寿命が短くなる現象が見られる (図13)。これは、ナフタレンやキサントンの光励起状態で、重原子金属カチオンの存在に由来してスピン-軌道カップリングに外部重原子効果が作用し、励起一重項から励起三重項状態への項間交差と励起三重項状

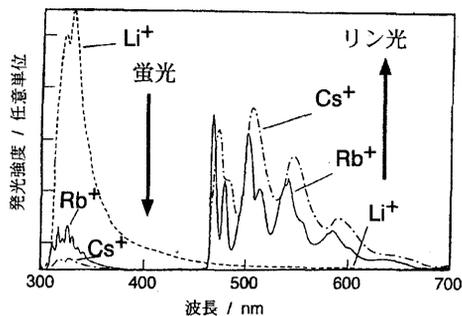


図13 各種アルカリ金属カチオン交換X-ゼオライト細孔内でのナフタレンの蛍光およびリン光スペクトルに及ぼすカチオン種の影響

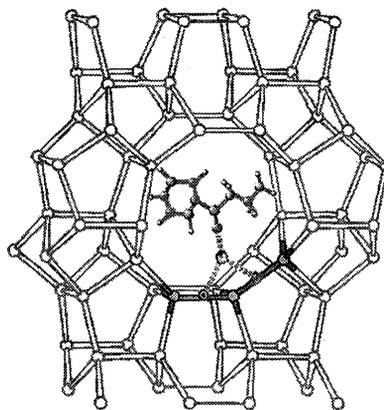


図15 ゼオライト細孔内での交換カチオンとn-ブチロフェノンとの相互作用モデル

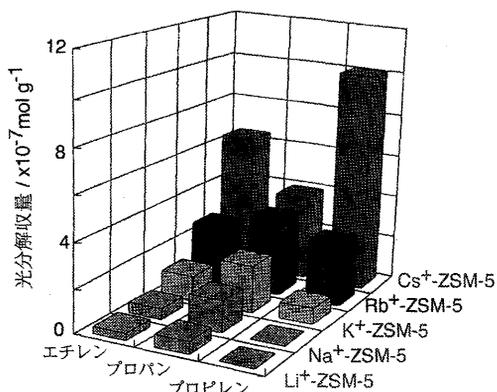


図14 各種アルカリ金属カチオン交換ZSM-5細孔内での2-ペンタノンの光分解反応収率と生成物分布に及ぼすカチオン種の影響

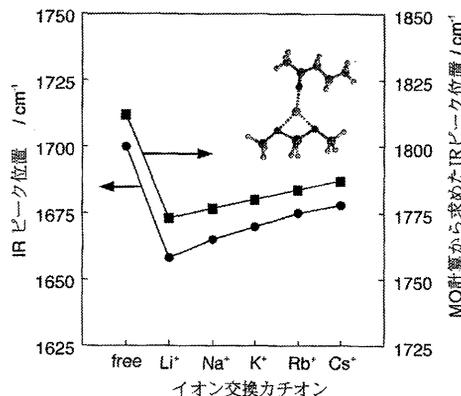


図16 各種アルカリ金属カチオン交換ZSM-5細孔内に吸着した2-ペンタノンのC=O伸縮のIR吸収の実測振動数とab initio分子軌道計算から求めた振動数

態から基底状態への失活が促進されるためである。このような“重原子効果”は吸着ケトン分子の光分解反応の選択性にも見られ、Rb<sup>+</sup>やCs<sup>+</sup>イオンが存在すると、励起三重項状態を経由する反応の収率が增加する<sup>9,15)</sup>。

3.2.2 静電場の影響 (軽原子効果)

Li<sup>+</sup>やNa<sup>+</sup>イオンなどのイオン半径の小さいアルカリ金属カチオンで交換されたゼオライト細孔内では、高い極性(細孔内の極性: Li<sup>+</sup>>Na<sup>+</sup>>K<sup>+</sup>>Rb<sup>+</sup>>Cs<sup>+</sup>)が生じるとともに、カチオンと吸着有機分子との静電的相互作用が強くなる。その結果、芳香族化合物では対称性が崩れ禁制な電子遷移による光吸収の強度が増加する。また、アセトフェノンなどの最低励起三重項状態は、極性溶媒中と同様に、

(n, π\*) 性から (π, π\*) 性に変化し、リン光の振動微細構造の消失と寿命が長くなる。さらに、アルキルケトンの光分解反応では、ケトンとカチオンの強い静電的相互作用がNorrish Type II反応の中間体形成に困難な配位構造を導き、選択的にType I反応が進行する<sup>11,21,22)</sup>。

図14に示すように、各種アルカリ金属カチオン交換ZSM-5細孔内でのケトン(2-ブタンオン、2-ペンタノン、n-ブチロフェノンなど)の光分解反応では、カチオンをLi<sup>+</sup>からCs<sup>+</sup>へと換えることで反応収率が增加する。細孔内に吸着したケトンのC=O伸縮のIR吸収やリン光寿命の解析、さらには吸着ケトン

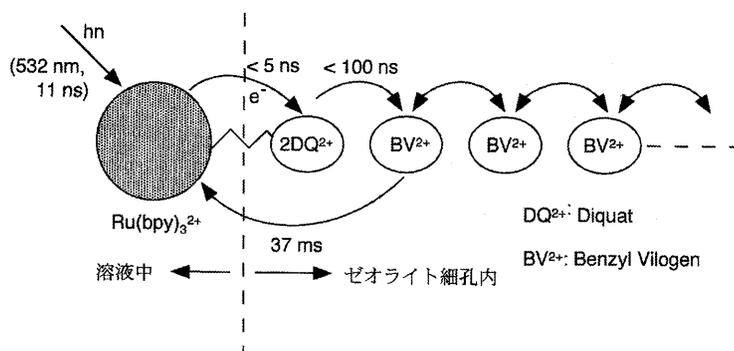


図17 ゼオライト、金属錯体と電荷媒体の組み合わせによる長寿命の電荷分離状態の実現

の脱離温度の測定より、交換カチオンと直接相互作用したケトン吸着種が存在すると考えられる。これらの反応系はクラスターモデル (図15) を作ることができ、分子軌道計算が有意義な情報を与えてくれる<sup>21,22)</sup>。図16に示すように、これらの実験結果とケトン-カチオン系の *ab initio* 分子軌道計算による理論解析の結果に良い対応があり、ケトンとカチオンの間には静電的相互作用が働き、その強さはイオン半径の小さい軽原子のカチオンほど強くなることが実験的にも理論的にも実証されている。これらの相互作用の変化が、図14の光反応収率の変化をもたらすと考えられる。

### 3.3 その他の応用と特徴

#### 3.3.1 機能性色素の固定化

長寿命の電荷分離状態や励起状態の実現を目指して、ゼオライト細孔の幾何構造を積極的に利用しようとする試みがある<sup>4,5)</sup>。図17に示すように、メチルビオロゲンなどの電荷媒体をゼオライト細孔内に導入した後、細孔内には入らない分子 (ポルフィリン系の色素) をゼオライト外表面に光増感剤として吸着した系を照射すると、色素からの励起電子をゼオライト細孔内の電子キャリアーに移行でき、ゼオライト細孔の外と内で長寿命の電荷分離状態を実現できる。一方、クロロフィルやローダミンのような高い機能性色素はゼオライトのマイクロ細孔には入らないが、メソ多孔質シリカのメソ細孔には導入できる。この特長を利用して、メソ多孔質シリカ細孔内に機能性色素を高分散固定化して、色素の安定化や長寿命の電荷分離状態の実現が試みられている

(図18)<sup>23)</sup>。

#### 3.3.2 強発光体の設計

ネオジムイオン錯体などの発光種をゼオライト細孔内に固定化することで強発光体の開発が試みられている<sup>8,20)</sup>。Nd<sup>3+</sup>などの希土類イオンを高効率に発光させるためには、① 振動励起による失活を抑制するため周辺環境の低振動化、② 分子衝突によるエネルギー移動抑制、の2点が重要である。液体中におけるNd<sup>3+</sup>の励起状態は、OH、CH<sub>3</sub>基などへの振動励起や拡散衝突によるエネルギー移動のため容易に失活する。一方、ゼオライトは種々の溶媒に対して安定分散可能である上、低振動構造、捕捉したゲストの固定可能というNd<sup>3+</sup>の発光に有利な特徴を有している。よって、ゼオライトをホストとして使えば、液体中でのNd<sup>3+</sup>の強発光が期待される。ゼオライト細孔内にイオン交換したNd<sup>3+</sup>にperfluoromethylsulfonyl (PMS) を配位させた系では、液体中としてはこれまでに最高の発光収率が観測されている。ゼオライト骨格のイオン交換サイトが適切な距離を保つためNd<sup>3+</sup>同志の交差緩和が抑制され、さらに配位子の導入により周囲のエネルギー移動に起因する振動失活が抑制されたためと考えられる。

#### 3.3.3 持続性ラジカルの観察

ゼオライト細孔内では、吸着分子によってはラジカルイオンが容易に生成し安定に存在できることが観察されている<sup>18,19)</sup>。例えば、照射で生成するジフェニルポリエンから生成するカチオンラジカルは、液相系ではマイクロ秒の寿命であるのに対し、ZSM-5細孔内では数週間安定に存在する。Turroら

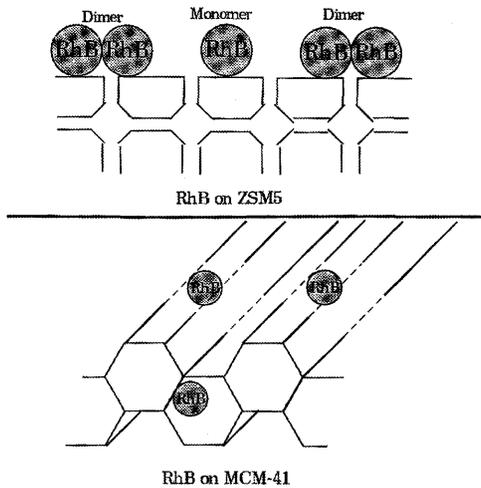


図18 ZSM-5およびMCM-41に吸着したローダミンB色素の存在状態

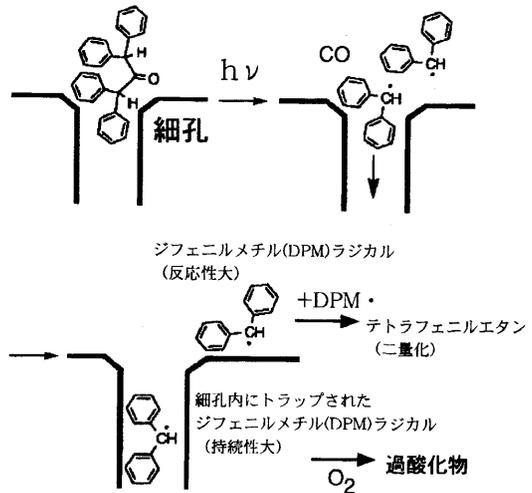


図19 ゼオライト表面に吸着したテトラフェニルアセトンの光化学反応による長寿命ラジカルの生成

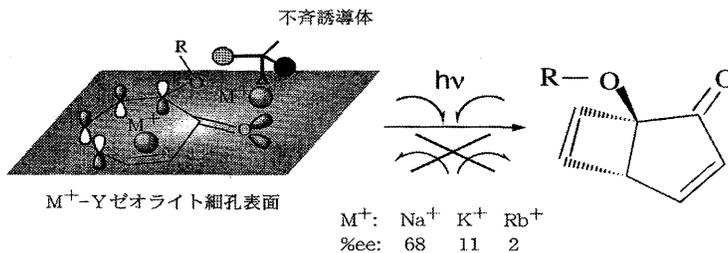


図20 ゼオライト細孔内での光不斉環化反応 (トロポロンアルキルエーテルの光環化反応)

はこのようなゼオライト細孔を用いた超分子化学による立体効果 (超分子立体効果) を利用して、持続性有機ラジカルの設計を試みている。ゼオライト外表面で発生したラジカルを細孔内へと拡散させ、ゼオライトの超分子立体効果を障壁とすることでラジカル-ラジカル再結合反応の抑制を試みている (図19)。

### 3.3.4 光不斉合成

光不斉合成の媒体としてゼオライトの可能性が検討されている<sup>16,17)</sup>。この場合、ゼオライトそのものはキラルではないため、不斉化するためにはゼオライトを不斉修飾する必要がある。キラル中心を持つ有機物質 (不斉化剤) を前吸着させ、ゼオライト内にキラルな環境場を作ることによって、吸着分子の光不斉化反応が実現されている。不斉化剤の前吸着

により不斉化したゼオライト細孔を反応場として利用した光不斉化反応において、特に顕著な結果が見られた例として図20に示すトロポロンアルキルエーテルの不斉光環化反応がある。液相溶媒中での光環化反応では不斉化剤が共存してもラセミ体しか得られないが、キラル化合物で修飾したゼオライト細孔を利用して光環化反応を行うと高い光学純度でキラル化合物が生成する。これは、ゼオライト表面に存在する不斉化剤がトロポロンアルキルエーテルの吸着状態を制御するため、一方向での反応のみが選択されるためである。

### 4. おわりに

以上、吸着分子の光化学過程や光触媒作用を原子・分子レベルで理解し、より高度な利用を目指す

上で、ゼオライトのマイクロ細孔がいかにユニークで有意義な空間であるかを解説した。新しい光機能材料や光化学反応プロセスの開発には、原子・分子レベルで材料設計をするだけでなく、反応場までも精密制御する必要がある。ゼオライトの規定されたマイクロ細孔は私たちが容易に利用できる最小の極めて安定な分子反応容器である。現在も、多種多様な細孔構造を持つ新しいゼオライトの開発が積極的に行われており、ゼオライトのマイクロ細孔内で展開される新しい光化学・光触媒化学の今後に大いに期待したい。

## 文 献

- 1) P. V. Kamat, *Chem. Rev.*, **93**, 267 (1993).
- 2) V. Ramamurthy, D. F. Eaton, and J. V. Caspar, *Acc. Chem. Res.*, **25**, 299 (1992).
- 3) N. J. Turro and Z. Zhang, "Photochemistry on Solid Surfaces", (Elsevier) (1989).
- 4) L. Persaud, A. J. Bard, M. A. Fox, and T. E. Mallourk, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 7309 (1987).
- 5) J. A. Incavo and P. K. Dutta, *J. Phys. Chem.*, **94**, 3075 (1990).
- 6) 小嶋政信, 光化学, **31**, 173 (2000).
- 7) 橋本修一, 化学と工業, **157**, 215 (2004).
- 8) 梁 宗範, 和田雄二, ゼオライト, **21**, 2 (2004).
- 9) H. Nishiguchi, H. Yamashita, and M. Anpo, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **92**, 85 (1995).
- 10) H. Yamashita and M. Anpo, "Photofunctional Zeolites" (NOVA), 99-168, (2000).
- 11) 山下弘巳, 安保正一, 「光化学の基礎と先端研究」(学会出版センター), 172-182 (1998).
- 12) 高田真吾, 山下弘巳, 安保正一, 表面, **41**, 1 (2003).
- 13) 山下弘巳, 安保正一, 表面科学, **17**, 270 (1996).
- 14) 山下弘巳, 化学, **56**, 56 (2001).
- 15) V. Ramamurthy, D. R. Corbin, and L. J. Johnston, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 3870 (1992).
- 16) J. A. Joy and V. Ramamurthy, *Chem. Eur. J.*, **6**, 8 (2000).
- 17) T. Wada, M. Shikimi, Y. Inoue, G. Lem, and N. J. Turro, *Chem. Commun.*, 1864 (2001).
- 18) S. Jockusch, T. Hirano, and N. J. Turro, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 1212 (2000).
- 19) N. J. Turro, X.-G. Lei, W. Li, Z. Liu, A. McDermott, M. F. Ottaviani, and L. Abrams, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 12571 (2000).
- 20) Y. Wada, T. Okubo, M. Ryo, T. Nakazawa, Y. Hasegawa, and S. Yanagida, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 8583 (2000).
- 21) H. Yamahita, S. Takada, M. Hada, H. Nakatsuji, and M. Anpo, *Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **160**, 37 (2003).
- 22) H. Yamashita, M. Nishimura, T. Nakajima, S. Takada, M. Hada, H. Nakatsuji, and M. Anpo, *Res. Chem. Intermed.*, **27**, 89 (2001).
- 23) H. Yamashita, A. Tanaka, M. Nishimura, and M. Anpo, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **117**, 651 (1998).
- 24) M. Anpo and H. Yamashita, "Heterogeneous Photocatalysis" (Wiley), 133-168 (1997).
- 25) M. Anpo and H. Yamashita, "Surface Photochemistry" (Wiley), 117-164 (1996).
- 26) H. Yamashita and M. Anpo, "CO<sub>2</sub> Conversion and Utilization" (ACS) 330-343, (2002).
- 27) 安保正一, 山下弘巳, 池上啓太, 東本慎也, ペトロテック, **25**, 772 (2002).
- 28) 山下弘巳, 安保正一, 工業材料, **25**, 62 (2002).
- 29) 山下弘巳, 安保正一, マテリアル・インテグレーション, **17**, 13 (2004).
- 30) 市橋佑一, 張 樹国, 山下弘巳, 安保正一, 表面, **34**, 516 (1996).
- 31) 松岡雅也, 朱 尤晟, 山下弘巳, 安保正一, 化学工業, **53**, 673 (2002).
- 32) 松岡雅也, 山下弘巳, 安保正一, 表面, **33**, 773 (1995).
- 33) H. Yamashita and M. Anpo, *Catal. Surv. Asia*, **8**, 35 (2004).
- 34) 山下弘巳, 安保正一, 色材, **76**, 188 (2003).
- 35) N. Herron, Y. Wang, M. M. Eddy, G. D. Stucky, D. E. Cox, K. Moller, and T. Bein, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 530 (1989).
- 36) H. Yahiro, T. Kyakuno, and G. Okada, *Topics in Catal.*, **19**, 319 (2002).
- 37) M. Iwamoto, T. Abe, and Y. Tachibana, *J. Mol. Catal. A*, **155**, 143 (2000).
- 38) M. Ogawa, K. Ikeue, and M. Anpo, *Chem. Mater.*, **13**, 2900 (2001).
- 39) H. Yamashita, K. Ikeue, T. Takewaki, and M. Anpo, *Topics in Catal.*, **18**, 95 (2002).
- 40) K. Ebitani, M. Morokuma, J. H. Kim, and A. Morikawa, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **90**, 377 (1994).
- 41) H. Yamashita, S. Ohshiro, K. Kida, K. Yoshizawa, and M. Anpo, *Res. Chem. Intermed.*, **29**, 881 (2003).
- 42) H. Yamashita, H. Nakao, M. Okazaki, and M. Anpo, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **146**, 795 (2003).

## Photocatalytic Reactions and Photochemical Processes in Zeolites and Mesoporous Materials

Hiromi Yamashita

Department of Materials Science and Processing,  
Graduate School of Engineering, Osaka University

The preparation and characterization of highly active photocatalysts and their environmental applications and the excited state chemistry of the guest molecules included within restricted cavities of zeolite and mesoporous silica have been reviewed. The design of molecular and/or cluster size photocatalysts prepared within the cavities of zeolites is of great interest because of their fascinating physical and chemical properties, unusual internal surface topology, and ion-exchange capacities. The unprecedented application of the anchoring techniques and the use of zeolites as supports can be considered an innovative breakthrough in the preparation of highly dispersed photocatalysts which exhibit unique and remarkable photocatalytic properties. Furthermore, zeolites are considered to be one of the most suitable materials to investigate a variety of host-guest interactions and their role in the photochemical nature of the guest molecules. The distinct and basic properties of zeolites, i.e., the micro-polarity and polarizability of the zeolite interior due to the type of cations and the size of the channels and cages has led to dramatic changes and modifications in the electronic states and molecular motion as well as the photochemical reactivity of molecules within the zeolites.

Keywords: zeolite, mesoporous silica, photocatalyst, photochemistry, host-guest

## 表紙裏写真の説明

メソポーラスシリカ SBA-15, メソポーラス Mg-Ta 酸化物 (Mg:Ta = 1:2)

写真提供: 高田 剛 (東京大学), 野村淳子 (東京工業大学), 堂免一成 (東京大学)

## 【メソポーラスシリカ SBA-15】

上図は中性のブロック共重合体で調製したメソポーラスシリカ (SBA-15) の SEM 像である。この材料は XRD から規則性の高い 2 次元ヘキサゴナル構造を形成していることが確認されており,  $760 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  の比表面積と 7 nm の細孔径を有している。SEM による観察では, 粒子の形状に沿って円筒形のメソ孔が連続しており, 典型的な 2 次元ヘキサゴナル構造であることが確認された。ここでは, 3 次元的な観察を行う事で粒子外表面に形成された細孔の観察が可能になっている。

## 【Mg-Ta 酸化物 (Mg:Ta = 1:2)】

この Mg-Ta 酸化物 (Mg:Ta = 1:2) は, 吸着等温線測定から  $140 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  の比表面積と 6 nm の細孔径を有している事が分かっており, 細孔が 2 次元ヘキサゴナルに配列している様子が SEM 像で観測されている。また, メソ孔が薄い粒子を貫通しているのも確認できる。TEM 像では粒子内部の細孔配列構造のみが観測される一方で, ここで示した SEM 像では, 粒子の表面を「目で見ただけ」に観測することができる。また, SEM 測定では, TEM では観測する事のできない比較的大きな厚みのある箇所の情報も得ることができるという点で優れていると考えられる。