

チタノシリケート光触媒による分子サイズ認識型物質変換反応



白石 康浩*, 齋藤 直哉**, 平井 隆之***

Size-Screening Conversion of Molecules
on Titanosilicate Molecular Sieve Photocatalyst

Key Words : Titanosilicate Molecular Sieve, Photocatalyst, Size-Screening, Molecular Shave

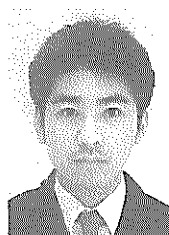
1. はじめに

光化学的に選択的な物質変換を行う方法の開発は、現在最も重要な課題の一つとなっている。特に固体光触媒を用いる方法は、触媒の再利用が可能であるなどの点で大きな注目を集めている。代表的な固体光触媒は酸化チタンなどの半導体光触媒であるが、酸化力が強いと選択性が低く、限られた反応への応用にとどまっている¹⁾。チタノシリケートは骨格内にチタンを含有するシリカ多孔体である²⁾。チタ

ノ含量が非常に少ない場合、骨格内のチタンは酸化チタンのような6配位構造をとらず、ケイ素に囲まれた孤立4配位構造を形成する(図1)。そのため、NO_xやCO₂の還元などの酸化チタンでは困難な反応も効率的に進行することが見出されている。しかしながらこれらの機能は、特異な「活性点」の働きに由来しており、触媒上に存在する「細孔」のアドバンテージは全く活かされていない。本稿では、活性点と細孔の働きが組み合わされることにより発現する、チタノシリケートの「特定のサイズの分子の反応を選択的に触媒する」機能について述べる³⁾。



*Yasuhiro SHIRAISHI
1973年3月生
2000年大阪大学大学院基礎工学研究科化学系専攻博士後期課程修了
現在、大阪大学太陽エネルギー化学研究センター、助教授、博士(工学)、環境光工学
TEL 06-6850-6271
FAX 06-6850-6273
E-Mail shiraish@cheng.es.osaka-u.ac.jp



**Naoya SAITO
1980年1月生
2004年大阪大学大学院基礎工学研究科物質創成専攻博士前期課程修了
現在、同博士後期課程1年、修士(工学)、環境光工学
TEL 06-6850-6272
FAX 06-6850-6273
E-Mail saito@cheng.es.osaka-u.ac.jp



***Takayuki HIRAI
1963年5月生
1988年大阪大学大学院工学研究科応用化学専攻博士前期課程修了
現在、大阪大学太陽エネルギー化学研究センター、教授、博士(工学)、環境光工学
TEL 06-6850-6270
FAX 06-6850-6273
E-Mail hirai@cheng.es.osaka-u.ac.jp

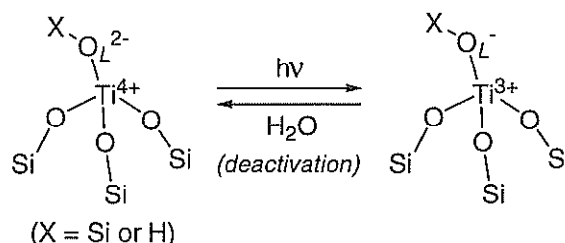


図1 孤立4配位チタン種の励起・失活過程

2. チタノシリケートの光触媒機能

サブナノサイズの細孔(約0.55nm)を有する二種の代表的なチタノシリケート、チタニウムシリカライト-1(TS-1; MFI構造)およびチタニウムシリカライト-2(TS-2; MEL構造)を用いた。25種類のフェノール類をそれぞれ溶解させた水に触媒を懸濁させた後、溶液を酸素で飽和させ、高圧水銀灯により光照射($\lambda > 280$ nm)した。チタノシリケートを触媒とした場合の基質の転化率はTiO₂(アナターゼ)を用いた場合よりも低く、大部分の基質はほとんど反応しない。チタノシリケートの細孔による効果を調べるため、分子軌道計算により基質の有効分子径

(effective molecular width(EMW)=基質の短径および基質の長径に直角な径の平均値)を算出し、基質の転化率との関係を調べたところ(図2aおよびb)、チタノシリケートの細孔径よりも明らかに大きな分子径をもつ化合物や小さな分子径をもつ化合物は分解されないが、細孔径よりも10-20%程度大きな分子径をもつ化合物が効果的に分解されることが分かった。このような分子径に対する依存性はTiO₂(アナターゼ)を用いた場合には全く見られなかった(図2c)。チタンを含まないシリカライトにTiO₂を含浸担持させた触媒、またはゾルゲル法により調製した非孔質の4配位チタン含有シリカ触媒(図2d)を用いて同様の実験を行った場合にも、分子径に対する依存性は全く見られなかった。したがって、チタノシリケートのサイズ選択性は細孔と4配位チタン種が組み合わされることによりはじめて発現する機能と言える。

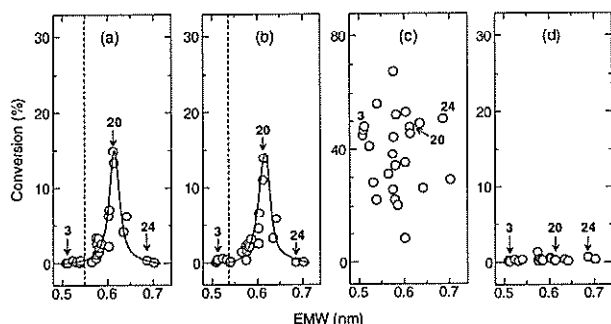


図2 (a) TS-1, (b) TS-2, (c) TiO₂(アナターゼ), (d) 非孔質の4配位チタン含有シリカを用いた場合の基質(1-25)の有効分子径(EMW)と転化率(反応時間:30分)の関係(破線は触媒の平均細孔径を示す。用いた基質(EMWの小さな順に): hydroquinone 1, benzyl alcohol 2, phenol 3, 4-chlorophenol 4, *p*-cresol 5, 4-chlororesorcinol 6, 2-chlorophenol 7, 3-chlorocatechol 8, resorcinol 9, 1,2,4-trihydroxybenzene 10, 3-chlorophenol 11, 1,2,3-trihydroxybenzene 12, 2,5-dichlorophenol 13, 4-chlorocatechol 14, catechol 15, *m*-cresol 16, 2,6-dichlorophenol 17, 3,5-dichlorophenol 18, 2,4-dichlorophenol 19, 1,3,5-trihydroxybenzene 20, 2-chlorohydroquinone 21, 5-chlororesorcinol 22, 3,4-dichlorophenol 23, 2,6-bis(hydroxymethyl)-*p*-cresol 24, 2,4,6-trichlorophenol 25.)

3. 光触媒機能発現のメカニズム

本触媒反応系では、4配位チタン[Ti⁴⁺-O²⁻]種の光励起により生成した[Ti³⁺-O⁻]*種が活性種

となる(図1)。ところが、この活性種は周囲に存在する多量の水分子によりすぐに失活する。したがって、基質が反応するためには、寿命の短い活性種を捉える必要がある。細孔内の分子は絶えず拡散している。特に分子径の小さな基質は細孔内をスムーズに拡散することができるため、活性種をとらえにくく分解されにくい(図3)。一方、細孔径とほぼ等しいかあるいは若干大きな分子径を持つ基質は細孔内をスムーズに拡散することができず、一時的に細孔内にトラップされた状態になる。そのため活性点を捉えやすく分解されやすい(図3)。細孔は溶液中では歪んだ構造をとるため、図2aおよびbに示すように、細孔径よりも若干大きな分子径をもつ基質ほど細孔内での運動が制約されやすく分解されやすいと考えられる。図2dに示すように、4配位のチタン種をもち、かつ細孔を持たない触媒がまったく活性を示さないのは、細孔が存在しないことにより分子の運動が制約されないためと考えられる。また、図2aおよびbに示すように、細孔径よりも極めて大きな分子径を持つ基質は細孔内に入れないため分解されにくい(図3)。上述のメカニズムは、光照射下でのESR測定(77K)により、Ti³⁺種のシグナルが細孔径よりも若干大きな分子径をもつ化合物が存在した場合のみ著しい減少を示すことから支持される。したがって、チタノシリケートのサイズ選択性は、水の存在による活性点の失活と分子の運動を制約する細孔の働きが組み合わされることにより発現する極めて特異な機能と言える。

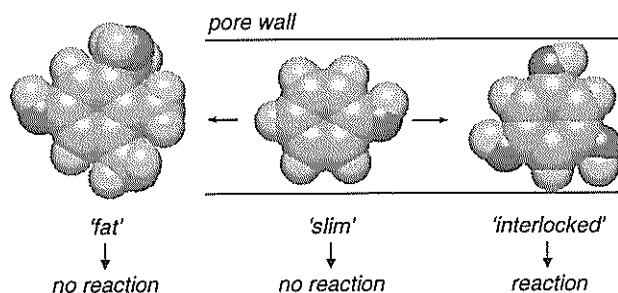
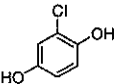
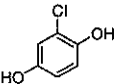
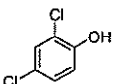
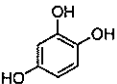
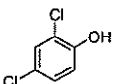
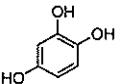
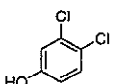
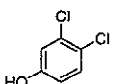


図3 チタノシリケートのサイズ選択性の概念図

4. 光触媒機能の応用

チタノシリケートのこのような特異な機能は、1,2,4位に置換基を有する有害なクロロフェノール類の選択的変換反応へ応用することができる(表1)。

表1 クロロフェノール類の選択的変換反応

Catalyst	Substrate	Conversion [%]	Product	Selectivity [%]
TiO ₂		99		1
TS-1		67		85
TS-2	21	74		>99
TiO ₂		92		2
TS-1		48		84
TS-2	19	41	10	86
TiO ₂		64		1
TS-1		37		80
TS-2	23	35		81

例えば、2-クロロヒドロキノン(21)をTiO₂の存在下で反応させると、-Clから-OHへの置換により無害かつ工業的に有用な1,2,4-トリヒドロキシベンゼン(10)を生成するが、芳香環が逐次的に分解されるため選択性が非常に低い。一方、チタノシリケートを用いて21を反応させると、分子径が触媒の平均細孔径よりも若干大きい(0.6149nm)ため分解が進行する。チタノシリケートの場合にも、まず-Clから-OHへの置換が進行するが、生成した10の分子径は活性点を捉えにくい大きさ(0.5761nm)になっているため、それ以上の光分解は進行せず、100%

に近い収率で10が得られる。また、ジクロロフェノール類(19および23)からも80%を超える選択率で10が得られた。すなわち、チタノシリケートは細孔径よりも若干大きな分子径をもつ化合物を少し小さな化合物に変換する(分子を削る)機能をもつと言える。このような機能は、熱触媒や光触媒でもこれまでに報告されたことのない極めて特異な機能である。チタノシリケートのこのような機能は、例示した有害なクロロフェノール類の無害化・再資源化反応のみならず、分子サイズの減少をとまらぬ様々な選択的官能基変換反応への応用が期待できる。

5. おわりに

光触媒は、主にこれまで、有害な物質を分解するためのダウンストリームプロセスへの利用を目的に研究されてきた。本稿で述べたような、光触媒を選択的な物質変換反応へ応用する研究はまだ始まったばかりであり、その実現に向けてさらなる研究の継続が必要と言える。

参考文献

- 1) M. A. Fox, M. T. Dulay, *Chem. Rev.* 1993, 93, 341.
- 2) M. Anpo, *Photofunctional Zeolite*, Nova Science Publishers Inc., New York, 2000.
- 3) 特願2003-284674号

