

ゼオライト場を利用して創製した新奇な活性酸素種の電子状態解析：

[ZnO]⁺および[ZnO₃]⁺

(JST さきがけ^A、岡山大院自^B、京都工繊大院工^C)

織田晃^{A, B}・大久保貴広^B・湯村尚史^C・小林久芳^C・黒田泰重^B

Electronic state analysis of the novel “reactive oxygen species” formed in zeolite: [ZnO]⁺ and [ZnO₃]⁺

(JST PRESTO^A, Okayama Univ.^B, Kyoto Institute of Technology^C)

Akira Oda^{A, B}・Takahiro Ohkubo^B・Takashi Yumura^C・Hisayoshi Kobayashi^C・
Yasushige Kuroda^B

緒言：活性酸素種のひとつとして知られているオキソ配位子は「高酸化状態をとりうり、且つ4個程度のd電子数をもつ金属」上で安定に形成しやすい。例えば、Ti⁴⁺やV⁵⁺のオキソ化合物はよく知られている。一方、とりうる酸化状態が低く、d電子数が多い金属上ではオキソ配位子は安定化することが難しい。なぜならば、オキソ-金属間の電子間反発が強く働くためである。それゆえ、周知のオキソ配位子は周期表の9族よりも左の金属上のものばかりである¹。

そのような中、我々は、MFI型ゼオライト中の特定のサイト上にイオン交換されたZn²⁺上で不均一結合開裂して形成したヒドリド種と酸素とを光反応させることで亜鉛のオゾナイド(O₃⁻)種を創り出せること、形成したオゾナイド種は真空条件下では酸素の脱離を伴ってオキシル(O⁻)種に分解されること、および分解後再び酸素ガスにさらすことでオゾナイド種が再生することを発見した(図1)。即ち、ゼオライトのサブナノ空間場を利用して新奇な活性酸素種の創製に成功した。

結果と考察：東ソー社製のMFI型ゼオライト(Si/Al=11.9)を硝酸亜鉛水溶液中で室温で攪拌し、洗浄、乾燥することでイオン交換率95%の亜鉛イオン交換MFI(ZnMFI)を得た。これを873 Kで真空処理後、室温近傍で水素処理すると、特定のZn²⁺サイト上で水素分子の不均一結合開裂が室温でさえも生じ、水素解離吸着種(hydride: 図1のi)が形成される²。水素処理後、試料を酸素ガス下でUV(λ<300 nm)照射するとhydrideは酸素分子と反応して「300-600 nmの領域に振動電子遷移に由来するDRバンドを与えるozonide(図1, 2のii)」に転換される。観測されたバンドの位置や形状はArマトリックス上、10~20 Kという極低温条件下で合成された亜鉛のオゾナイド化合物のものとい一致を示した³。加えて、ESR測定によってもozonideの形成が支持された。

Ozonide が形成すると同時に Zn-H 振動に由来する IR バンドが消失すること、水素処理していない試料を酸素ガス下で UV 照射しても ozonide に由来する DR バンドが観測されなかったことから、hydride が ozonide の前駆体であることも明らかとなった。Ozonide 形成後、室温で真空排気を行うと、ozonide は O_2 の脱離を伴い「833 nm の領域に p-p 禁制遷移に由来する DR バンドを与える oxyl (図 1, 2 の iii)」に分解する。興味深いことに試料を再び酸素ガスにさらすと ozonide が再生する。Ozonide の振動電子遷移エネルギーやスペクトルのパターン、oxyl の p-p 禁制遷移エネルギー、ozonide の可逆な分解・形成反応 ($O_3^- \rightleftharpoons O^- + O_2$) は DFT 計算によって再現でき、図 1 の反応がゼオライト空間内で起ることを計算化学的にも実証した。

講演では、MFI 中の特異空間場を利用して安定に形成された新奇な活性酸素種の電子状態について実験と計算の両観点から議論する。

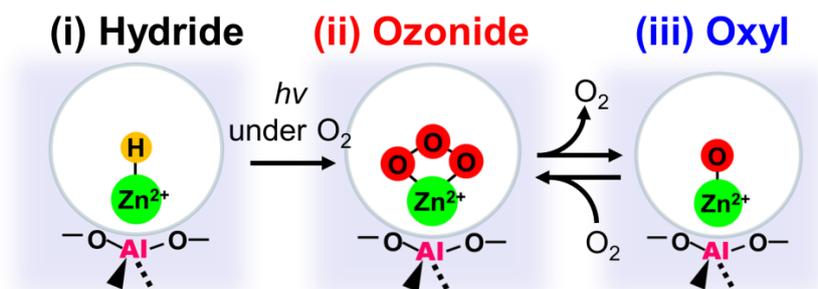


図 1. 反応スキーム.

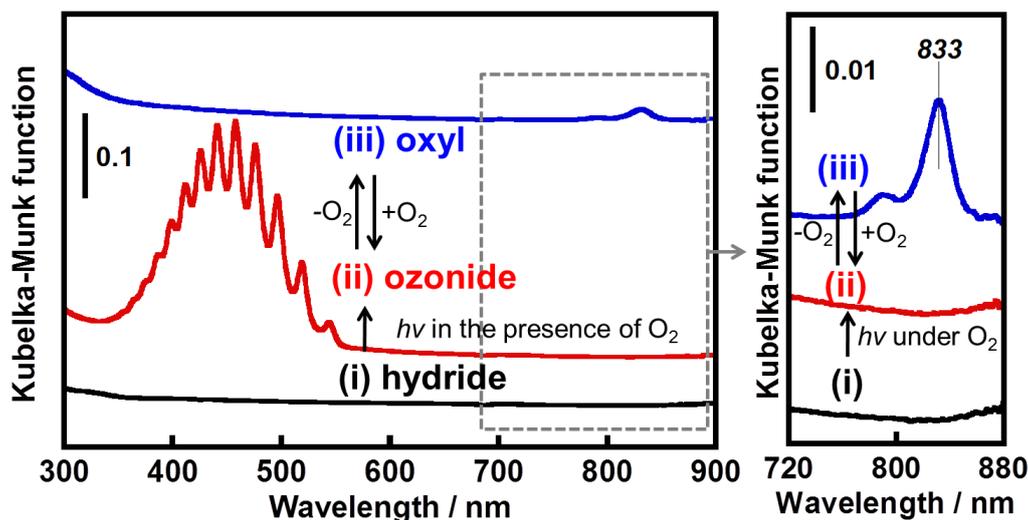


図 2. UV-vis. DR スペクトル.

参考文献 : [1] K. P. O'Halloran et al., *Inorg. Chem.* **51**, 7025 (2012); [2] A. Oda et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **51**, 7719 (2012); [3] E. S. Prochaska et. al., *J. Chem. Phys.* **72**, 6782 (1980).