

## 《 解 説 》

## 可視光応答型金属錯体内包ゼオライトの創製と選択光酸化

森 浩亮, 山下弘巳

大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻

ゼオライトは規定されたマイクロ分子環境場を提供し、光を透過する透明な分子反応容器（ホスト）としての役割を發揮する。本稿では、ナノ構造中に機能ユニットとして可視光応答性金属錯体を固定化することで、幾何学的に設計された空間を有効に利用して、特異な光触媒活性機能を付与した例を解説する。 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$  ( $\text{bpy}$ : 2,2'-bipyridine) 錯体を Y 型ゼオライト細孔内に内包した光触媒が、可視光照射下 ( $> 430 \text{ nm}$ )、酸素を用いたスチレンの酸化反応に活性を示し、ベンズアルデヒド、スチレンオキシドを与えることを見出した。また、ゼオライト中のイオン交換アルカリ金属カチオン ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ) が、Fe 錯体の局所構造や光触媒活性に与える影響についても検討した。アルカリ金属カチオンのイオン半径の増大に伴い、光触媒活性、ベンズアルデヒド生成の選択性が向上するが、これは Fe 電子密度の減少に一致する。一方、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  を内包した場合、交換カチオンのイオン半径が小さいほど発光強度が強く、スチレン類の酸化反応において軽原子の Li, Na イオンの存在下で高い活性が発現することが分かった。

キーワード：可視光応答性金属錯体、選択光酸化、アルカリ金属カチオン

## 1. はじめに

21 世紀の化学は、環境を強く意識した発展が不可欠であり、物質変換においては、環境に調和した高選択的で高効率な触媒反応系の開発が望まれている。その達成には、可視光(太陽光)を利用した選択的有機合成反応を可能とする固体光触媒の開発が、より環境に優しい自然共生型の化学プロセスの観点から重要な課題と言えるが、極めてチャレンジングである。酸化チタンに代表される半導体光触媒では、酸化・還元力が強すぎるため選択性が低く、反応が完全酸化分解に留まっている。また光触媒能を有効に機能させるためには、紫外光の照射が必要でありコスト面で問題が残る。

ゼオライトは、光触媒反応に必要な波長の光 ( $\sim 200 \text{ nm}$  以上) 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。すなわち、規定されたマイクロ分子環境場を提供し、光を透過する透明な分子ホストとしての役割を發揮する<sup>1-4)</sup>。しかも、交換カチオン種を選択することで、細孔内の分子環境場を任意に制御できる<sup>5)</sup>。例えば、 $\text{Li}^+$  や  $\text{Na}^+$  などのイオン半径の小さい軽原子、 $\text{Cu}^+$  や  $\text{Ag}^+$  などの中間原子、 $\text{Rb}^+$  や  $\text{Cs}^+$  などの重原子では、細孔内の空間体積や静電場が異なる。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に支配されるため、規定空間であるゼオライト細孔内に内包されたゲスト分子は、液相や気相の均一分散系とは異なった光化学過程や、その他の現象が期待できる。

本研究では、Y 型ゼオライト細孔内に光応答性金属錯体である  $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$  や  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  を合成し、新規な光触媒反応系の構築を試みた (図1) <sup>6,7)</sup>。スチレン類の酸化反応において、均一系の  $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$  錯体のみでは反応は進行せず、ゼオライト細孔内に内包して初めて光触媒活性が発現する。さらに、イオン交換アルカリ金属カチオンを用いてゼオライト細孔内の反応場を制御し、金属錯体の局所構造や光触媒活性に与える影響を調べた。

受理日：2009年7月31日

〒565-0871 大阪府吹田市山田丘2-1

大阪大学大学院工学研究科

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

表1 Composition and characteristics of the Y-zeolites including alkali metal cations

Zeolite	Unit cell composition	Ionic radius / Å	Vacant void space / Å <sup>3</sup>	S <sub>BET</sub> / m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>
Li <sup>+</sup> -Y	Li <sub>18</sub> Na <sub>37</sub> Al <sub>55</sub> Si <sub>137</sub> O <sub>384</sub>	0.68	834	729
Na <sup>+</sup> -Y	Na <sub>55</sub> Al <sub>55</sub> Si <sub>137</sub> O <sub>384</sub>	0.97	827	697
K <sup>+</sup> -Y	K <sub>46</sub> Na <sub>9</sub> Al <sub>55</sub> Si <sub>137</sub> O <sub>384</sub>	1.33	807	659
Rb <sup>+</sup> -Y	Rb <sub>35</sub> Na <sub>20</sub> Al <sub>55</sub> Si <sub>137</sub> O <sub>384</sub>	1.55	796	567
Cs <sup>+</sup> -Y	Cs <sub>35</sub> Na <sub>20</sub> Al <sub>55</sub> Si <sub>137</sub> O <sub>384</sub>	1.70	781	518

表2 Characteristics of [Fe(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>@M-Y.

Catalyst	Fe loading / mmol g <sup>-1</sup>	S <sub>BET</sub> / m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>
Fe(bpy) <sub>3</sub> <sup>2+</sup> @Li <sup>+</sup> -Y	0.21	461
Fe(bpy) <sub>3</sub> <sup>2+</sup> @Na <sup>+</sup> -Y	0.20	492
Fe(bpy) <sub>3</sub> <sup>2+</sup> @K <sup>+</sup> -Y	0.20	444
Fe(bpy) <sub>3</sub> <sup>2+</sup> @Rb <sup>+</sup> -Y	0.18	398
Fe(bpy) <sub>3</sub> <sup>2+</sup> @Cs <sup>+</sup> -Y	0.18	355

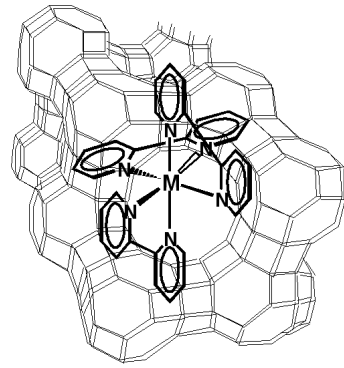
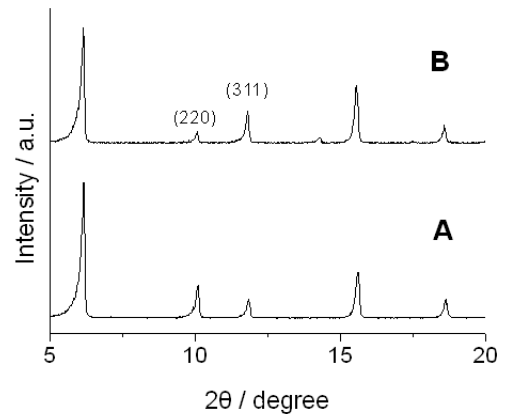


図1 Metal complex encapsulated within zeolite (M = Fe and Ru).

## 2. Fe光触媒の調製とキャラクタリゼーション

Na<sup>+</sup>-Y ゼオライト (ユニオン昭和株式会社製, SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 5) のイオン交換により, Li<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>-Y ゼオライトを調製した。各種カチオン交換ゼオライトの組成, 空間体積, 表面積を表1に示す<sup>8)</sup>。500℃にて焼成した各種ゼオライトをFeCl<sub>2</sub>水溶液に加え, ろ過・洗浄・乾燥後, さらにbpy(2,2'-bipyridine)水溶液に加え, ship-in-a-bottle法により[Fe(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>錯体内包ゼオライト ([Fe(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>@M-Y, M = Li<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>) を調製した。

[Fe(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>錯体の分子径は約1.2 nmである<sup>9)</sup>。Y型ゼオライトの細孔径 (0.74 nm), スーパーケージの大きさ (1.3 nm) を考慮すると, 細孔内に合成された[Fe(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>錯体はアルカリ金属カチオンの影響を大きく受けると考えられる。各種[Fe(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>@M-YのFe担持量, BET比表面積を表2に示す。ゼオライト細孔内のアルカリ金属カチオンのイオン半径の増大に伴うFe担持量の減少はわずかであるが, 比表面積は大きく減少した。TGの結果からFe : bpy = 1 : 3であることが確認された。また, Fe担持量から, スーパーケージ3.0~3.5個あたり, 一つの

図2 XRD patterns of A) Na<sup>+</sup>-Y zeolite and B) Fe(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>@Na<sup>+</sup>-Y.

[Fe(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>錯体が<sup>9)</sup>内包されていると言える<sup>10)</sup>。

Na<sup>+</sup>-Y ゼオライトのXRDパターンでは, 2θ = 10 および12° 付近に見られる (220), (311) 由来のピー

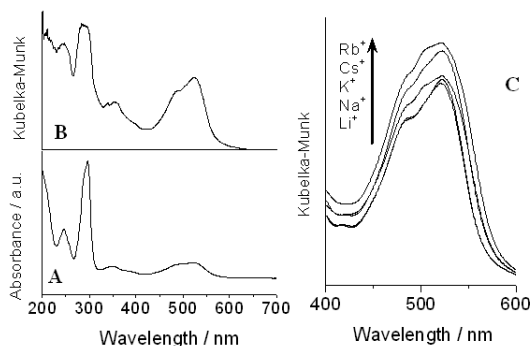


図3 UV-vis spectra of A) [Fe(bpy)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> in acetonitrile solution, B) Fe(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>@Na<sup>+</sup>-Y, C) visible region spectra of Fe(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>@M-Y (the spectra were normalized based on the Fe amount).

ク強度が、 $I_{220} > I_{311}$ である (図 2A)。一方、[Fe(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>@Na<sup>+</sup>-Yでは、 $I_{220} < I_{311}$ となった (図 2B)。同様の傾向が、他の[Fe(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>@M-Yゼオライトにおいても観測された。これは、ゼオライトのスーパーケージに相当する大きさの分子が内包された場合に見られる現象で、[Fe(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>錯体が細孔内部に存在していることを示す<sup>11)</sup>。実際、Fe/Na<sup>+</sup>-Yや含浸法により[Fe(bpy)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>錯体をゼオライト表面に吸着させた[Fe(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>/Na<sup>+</sup>-Yではこのような現象は見られない。

[Fe(bpy)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>錯体 (in acetonitrile)、および[Fe(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>@Na<sup>+</sup>-YのUV-visスペクトルを図3に示す。[Fe(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>@Na<sup>+</sup>-Yでは、290 nm付近に見られるbpy配位子の $\pi \rightarrow \pi^*$ に起因するピークがブロード化した。また、可視光領域に見られるMetal to Ligand Charge Transfer (MLCT) 遷移 ( $d \rightarrow \pi$ ) 由来のピークは細孔内部に導入することでブルーシフトした (539 nm  $\rightarrow$  528 nm)。さらに、ゼオライト細孔内の金属カチオンのイオン半径の増大に伴い、MLCT遷移由来の強度が増加した。これらの結果は、細孔内でゼオライトとbpy配位子が強く相互作用し、[Fe(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>錯体の励起状態に大きな影響を及ぼしていると言える。

Fe K殻XANESスペクトルでは、[Fe(bpy)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>錯体と大きな違いが見られず、細孔内で[Fe(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>錯体が形成されていることが示された (図4A)。しかしながら、吸収端の位置は高エネルギー側にシフトし、さらに、イオン半径の大きなCs<sup>+</sup>などではシフ

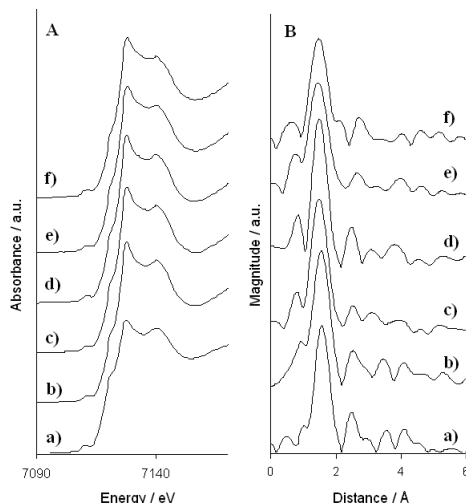


図4 (A) Fe K-edge XANES spectra and (B) FT-EXAFS spectra for of a) [Fe(bpy)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>), b) Fe(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>@Li<sup>+</sup>-Y, c) Fe(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>@Na<sup>+</sup>-Y, d) Fe(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>@K<sup>+</sup>-Y, e) Fe(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>@Rb<sup>+</sup>-Y, and f) Fe(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>@Cs<sup>+</sup>-Y.

ト幅が増大した ([Fe(bpy)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>): 7120.1 eV, [Fe(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>@Na<sup>+</sup>-Y: 7122.6 eV, [Fe(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>@Cs<sup>+</sup>-Y: 7123.2 eV)。また、[Fe(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>@M-Yゼオライトでは、white lineが顕著に見られた。これらの結果は、[Fe(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>錯体がゼオライト細孔内に存在すると高酸化状態になり、またアルカリ金属カチオンのイオン半径が大きくなるにつれその影響がより強くなることを示している。

FT-EXAFSのフーリエ変換像では、1.5 Å付近にFe-N結合由来のピークのみが見られ、単核の状態で存在していることが分かる (図4B)。また、金属カチオンのイオン半径の増大に伴い、つまり空間体積の減少に伴い短距離シフトし、カーブフィティングからFe-N結合距離が短くなっていることが分かった ([Fe(bpy)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>: 1.96 Å, [Fe(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>@Na<sup>+</sup>-Y: 1.93 Å, [Fe(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>@Cs<sup>+</sup>-Y: 1.90 Å)。つまり、ゼオライト細孔内で歪んだ構造をとっていることが示唆された。

### 3. Fe触媒によるスチレン光酸化反応

本光触媒は、可視光照射下 ( $\lambda > 430$  nm)、酸素を酸化剤としたスチレンの酸化反応に活性を示し、ベンズアルデヒド、スチレンオキシドの部分酸化生成物が得られた (図5)。本反応系に光照射は不可欠

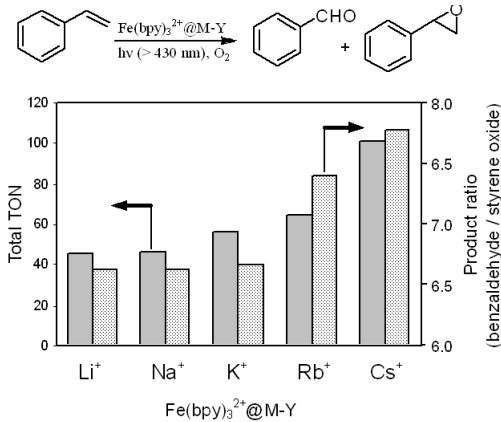


図5 TON and selectivity for the photocatalytic oxidation of styrene using  $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+}@M\text{-Y}$ .

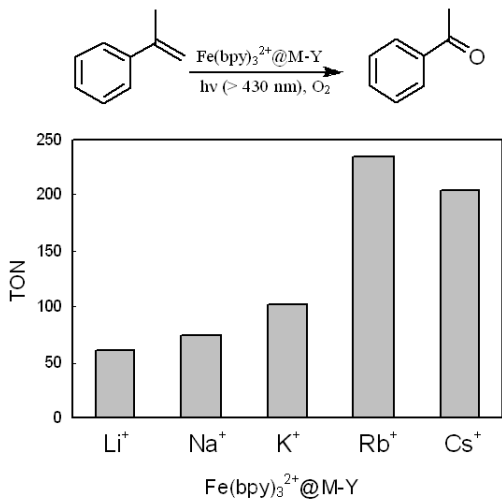


図6 TON for the photocatalytic oxidation of  $\alpha$ -methyl styrene using  $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+}@M\text{-Y}$ .

であり、 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3](\text{ClO}_4)_2$  錯体、 $\text{Fe}/\text{Na}^+\text{-Y}$  ゼオライト、および含浸法により調製した $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}/\text{Na}^+\text{-Y}$  では反応は進行しなかった。光触媒活性、ベンズアルデヒド生成の選択性はアルカリ金属カチオンの種類に大きく依存し、イオン半径の増大に伴いTON、選択性が向上した。 $\alpha$ -メチルスチレンを基質とした反応においても同様の傾向が見られ、イオン半径の大きな $\text{Rb}^+$ 、 $\text{Cs}^+$ ゼオライトで高いTONが得られた(図6)。この場合、生成物はアセトフェンのみであり、対応するエポキシドは得られなかった。一方、均一系のFeポルフィリン錯体などでは46 : 54の比で

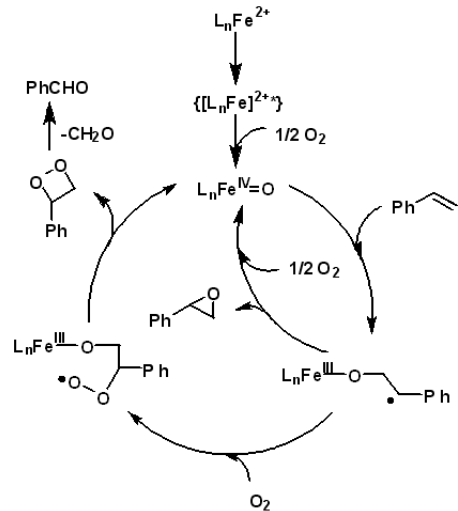


図7 A possible reaction pathway for the photooxidation of styrene

アセトフェノンとエポキシドが得られた<sup>12)</sup>。つまり、ゼオライト細孔内のアルカリ金属カチオン半径の増大に伴う空間体積の減少により、立体的に僅かであるが大きなエポキシドの生成が抑制されたためと考えられる。スチレンの酸化反応におけるベンズアルデヒドの高い選択性、およびイオン半径の増大に伴う選択性の向上も、立体的要因によるものと考えられる。

本光触媒反応は次のように進行すると推察される(図7)。まず可視光照射下で励起された $\{[\text{L}_n\text{Fe}]^{2+*}\}$  ( $\text{L} = \text{Ligand}$ ) が生成し、さらに酸素との反応により $\text{L}_n\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$  が生成する。次にスチレンとの反応によりベンジリックラジカル中間体Iが生成し、C-O結合の閉環反応によりエポキシドが得られる<sup>13)</sup>。これに並行して、Iと酸素との反応により中間体IIが生成し、ジオキセタンを経由してベンズアルデヒドが得られる。反応後触媒におけるFe K殻XANESスペクトルの吸収端位置は2.0 eV高エネルギーシフトし、高酸化 $\text{L}_n\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ 種の生成が示唆される。 $\cdot\text{OH}$ ラジカルの捕捉剤である2-プロパノールの添加は反応速度に影響しない。また、シクロヘキセンの反応が全く進行しないことから、 $\cdot\text{OH}$ ラジカル種は生成していないと言える。さらに、種々のパラ置換スチレン類のHammett置換基定数( $\sigma$ )と反応速度は負の線形性を示し、上記反応機構を支持する。傾き $\rho$ 値は $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+}/\text{Na}^+\text{-Y}$ にて-1.45、 $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+}/\text{Cs}^+\text{-Y}$

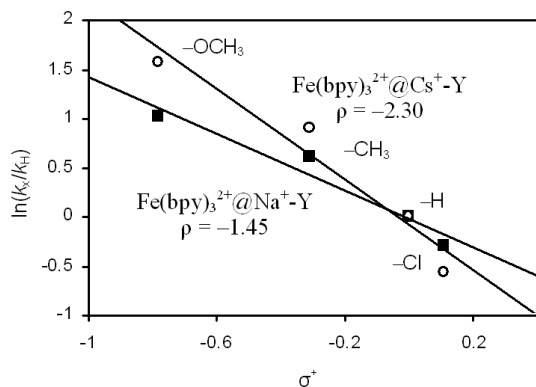


図8 Hammett correlation study for the photocatalytic oxidation of p-substituted styrenes using  $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+}@Na^+-Y$  (■) and  $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+}@Cs^+-Y$  (○).

にて-2.30であった。この結果は本光触媒反応系において活性種であるFeの電子状態が非常に重要な役割をしており、Cs+のようなイオン半径の大きなアルカリ金属カチオンを有するゼオライト細孔内では、Feの電子密度が低下してベンジリックラジカル中間体Iの生成が促進されていることを示す。

#### 4. Ru 光触媒のゼオライト細孔内への内包

同様に $[\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}]$ 錯体を各種アルカリ金属カチオン交換ゼオライトに内包し、Ru錯体の局所構造、光増感活性に与える影響を調べた。光増感剤として有名な $[\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}]$ 錯体は、励起一重項 ( $^1\text{MLCT}$ ) から、最低励起三重項状態 ( $^3\text{MLCT}$ ) への項間交差を経て、さらに分子状酸素と反応して一重項酸素 ( $^1\text{O}_2$ ) あるいは、スーパーオキサイドアニオン ( $\text{O}_2^{\bullet -}$ ) が生成する (図9A) <sup>14)</sup>。XRD, Ru K殻 XAFS スペクトルより $[\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}]$ 錯体はゼオライト細孔内で歪んだ構造をとっており、アルカリ金属カチオンのイオン半径が大きくなるにつれその影響がより顕著になることが分かった。フォトルミネッセンススペクトルにおいて、交換カチオンのイオン半径が小さいほど発光強度が強くなり、 $^3\text{MLCT}$ からのりん光が増加することが確認された (図9B)。また、発光極大値がアルカリ金属カチオンの半径の増大に伴い短波長側にシフトした ( $\text{free Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  in an aqueous solution (599 nm) >  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}@Na^+-Y$  (585 nm) >  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}@Cs^+-Y$  (579 nm))。このシフトは錯体自由度の減少によるもので、一般に

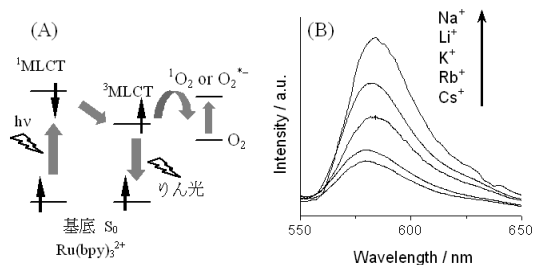


図9 (A) Simplified energy diagram of  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  and (B) Photoluminescence spectra of  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}@M^+-Y$ , which were normalized based on the Ru amount.

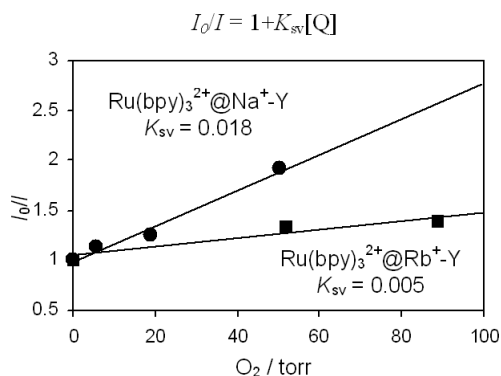


図10 Stern-Volmer plot of the  $I_0/I$  values for the yields of the photoluminescence vs. pressure of  $\text{O}_2$ .  $I_0$  and  $I$  represent the intensities of photoluminescence in both the absence and presence of  $\text{O}_2$ , respectively.  $K_{sv}$  and  $[Q]$  are the quenching rate constant and the concentration of  $\text{O}_2$ , respectively.

“rigidchromism”と呼ばれており、Cs+ $-Y$ ゼオライトでは空間体積の減少に伴い、より立体的に込み合った反応場を提供していると言える。

Ru錯体では、Fe錯体の場合とは異なり、スチレン類の酸化反応において軽原子のLi, Naイオンの存在下高い活性が発現する。 $\alpha$ -メチルスチレンを基質とした反応においても同様の傾向が見られた。つまり、イオン半径が小さいカチオンを含むゼオライトほど、 $^3\text{MLCT}$ から分子状酸素へのエネルギー移動、あるいは電子移動が促進され、高い触媒活性が得られたと考えられる。実際、消光剤としての酸素濃度依存性を調べたStern-Volmerプロット ( $I_0/I = 1 + K_{sv}[Q]$ ) では、軽原子のNaイオン存在下で、高い $K_{sv}$ が得られ、より酸素分子と反応しやすいことが分

かる。これらの結果から、ゼオライト細孔内のアルカリ金属カチオンを変えることで、Ruの<sup>3</sup>MLCTの電子状態を精密にコントロールできることが示された。

## 5. おわりに

ゼオライトのナノ細孔空間の使い道は多種多様である。今回紹介した研究では、光応答性錯体のホストとして利用したが、この他にも我々は、光触媒と組み合わせ金属ナノ粒子合成のツールとして、あるいは薄膜化による新機能の発現などにも取り組んでいる。<sup>15-17)</sup>ゼオライト細孔空間のユニークさゆえ、現在もなお数多くの研究がなされているが、既存の材料の大表面積代替物質として、あるいは形の揃った触媒担体や反応場としての利用に留まった研究が多いのも事実である。構造と合成法が多様なゼオライト物質にはまだまだ大きな可能性が秘められている。ゼオライト細孔空間物質固有の特徴をもつ新機能性材料に関する基礎・応用研究が今後も進展することを期待する。

## 文 献

- 1) C. Brémard, *Coord. Chem. Rev.*, 178-180, 1647 (1998).
- 2) V. Ramamurthy, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, **1**, 145 (2000).
- 3) A. Corma and H. Garcia, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1143 (2004).
- 4) 山下弘巳, ゼオライト, **21**, 53 (2004).
- 5) V. Ramamurthy, J. Shailaja, L. S. Kaanumalle, R. B. Sunoj and J. Chandrasekhar, *Chem. Commun.*, 1987 (2003).
- 6) K. Mori, K. Kagohara, H. Yamashita, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 2593 (2008).
- 7) K. Mori, M. Kawashima, K. Kagohara, H. Yamashita, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 19449 (2008).
- 8) H. Nishiguchi, K. Yukawa, H. Yamashita and M. Anpo, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, **92**, 85 (1995).
- 9) S. Fukuzumi, Y. Yoshida, T. Urano, T. Suenobu and H. Imahori, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 11332 (2001).
- 10) W. Zhou and E. Clennan, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 2915 (1999).
- 11) W. H. Quayle, J. H. Lunsford, *Inorg. Chem.*, **21**, 97 (1982).
- 12) L. Weber, R. Hommel, J. Behling, G. Haufe, and H. Hennig, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 2400 (1994).
- 13) J. Rosenthal, B. J. Pistorio, L. L. Chng, D. G. Nocera, *J. Org. Chem.*, **70**, 1885 (2005).
- 14) G. D. Hager, G. A. Crosby, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 7031 (1975).
- 15) H. Yamashita, K. Mori, S. Shironita, and Y. Horiuchi, *Catal. Surv. Asia*, **12**, 88 (2008).
- 16) H. Yamashita, K. Mori, *Chem. Lett.*, **36**, 348 (2007).
- 17) Y. Kuwahara, T. Kamegawa, K. Mori, H. Yamashita, *Chem. Commun.*, 4783 (2008).

## Creation of Visible-Light Responsible Metal Complexes Encapsulated within Zeolite Cavities and Their Application to the Selective Photo-Oxidation

Kohsuke Mori and Hiromi Yamashita

Graduate School of Engineering, Osaka University,

A series of catalysts containing tris(2,2'-bipyridine)iron(II) ( $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+}$ ) complexes inside zeolite Y cages with various extraframework alkali metal cations ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ , and  $\text{Cs}^+$ ) have been synthesized via a "ship-in-a-bottle" method. Formation of the  $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+}$  complexes was ascertained by XRD, diffuse-reflectance UV-vis spectroscopy, and Fe K-edge XAFS measurement. The steric constraint induced by increasing the size of the alkali metal cations resulted in a decrease in both Fe content and BET surface area. The intensity of the MLCT absorption band of  $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+}$  complexes associated with zeolites increased in the presence of heavier alkali metal cations, while the electron density of the Fe atoms decreased as the ionic radius of the alkali metal cations increased. The encapsulation of  $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+}$  within zeolite Y cages resulted in the creation of a new photocatalytic system enabling efficient oxidation of styrene to benzaldehyde and styrene oxide under visible-light irradiation ( $\lambda > 430 \text{ nm}$ ) in the presence of molecular oxygen ( $\text{O}_2$ ). The turnover number (TON) was found to correlate with the increased intensity of the MLCT band and the decreased electron density of the Fe atoms. Additionally,  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  complexes contained within a series of zeolite Y cages with various extra framework alkali metal cations were successfully synthesized. The intensity of the photoluminescence spectra of  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  complexes associated with zeolites increased in the presence of lighter alkali metal cations. This result was found to corroborate with the increased TON for the photo-induced oxidation of styrene derivatives under visible-light irradiation and in the presence of  $\text{O}_2$ . This suggests that the electronic configuration of the lowest triplet state of  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  can be enhanced with the aid of light alkali metal cations, which predominantly determine the intensity of photoluminescence and the photooxidation rate.

Keywords: visible-light responsible metal complexes, selective photo-oxidation, alkali metal cations