

シリカの光触媒作用

田中 庸裕・吉田 寿雄*

京都大学大学院工学研究科 ☎ 606-8501 京都府京都市左京区吉田本町
*名古屋大学大学院工学研究科 ☎ 464-8603 愛知県名古屋市千種区不老町

(1998年10月8日受理)

Photocatalysis by Silica

Tsunehiro TANAKA and Hisao YOSHIDA*

Department of Molecular Engineering, Kyoto University, Yoshida-honmachi, Sakyo-ku, Kyoto, Kyoto 606-8501

*Department of Applied Chemistry, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya, Aichi 464-8603

(Received October 8, 1998)

As generally recognized silica is an inert material and therefore chemically stable. Recently, however, there has been increased number of the reports that the chemical activity of silica generated when silica is treated by evacuation at a high temperature. With this regard, the present report is an overview of our work on photocatalysis by silica. The evacuation at a high temperature brings about a generation of an active site; possibly an abnormally coordinated silicon atom that is a photoluminescence center as well as a paramagnetic radical center. When the site is in contact with oxygen gas, an O_2^- anion radical forms by UV light irradiation, which can oxidize alkene molecules and carbon monoxide. In the absence of oxygen, by introduction of alkene molecules to the system involving UV-irradiated silica, alkene metathesis takes place. The metathesis reaction proceeds via a metalacyclobutane intermediate although the presence of carbene species has not been confirmed yet.

1. はじめに

シリカ (SiO_2) は化学的に不活性で安定な物質であることは周知の事実である。シリカゲルのような非晶質シリカでは表面シラノール基と金属錯イオンが脱水縮合のような反応を起こすことが古くから知られており、この反応は触媒活性成分を担持する際によく用いられてきた。しかし、シリカそれ自身が不活性であることは広く信じられている。一方、シリカガラスの光学特性を調べてみるとシリカには多くの欠陥が存在し、それが原因で発光が起こることが知られており、それらが光損失を伴うことから光通信分野では欠陥を除去することが重要な課題となっている。これらの欠陥はシリカを高温排気やプラズマ処理することによって得られるが、同様の処理を施したシリカゲルが化学反応に関わる、あるいは触媒として作用するという報告が近年増加してきた。高温排

気されたシリカ上に活性点が発現して無機ガスや有機物と相互作用するという報告は意外に古く、1968年からLowらにより“Reactive Silica”というタイトルの一連の研究として出版されている¹⁾。また、シリカのいわゆる反応性とは主題が異なるが、高温排気によりシリカに配位状況の異なるシリコンサイトが生成するというMorrowらの報告もある²⁾。1980年代後半にはMatsumuraらにより、高温排気したシリカあるいはシリカライト上でエタノールの脱水素反応が起こることが見いだされ³⁾、また、シリカそれ自身がメタン酸化によるホルムアルデヒド生成触媒として働くことが報告された⁴⁾。最近ではメソポーラスシリカがそれ自身固体酸性を示すことを示唆する論文が提出され⁵⁾、そのうちFSM-16に関しては具体的な酸点について論じられている⁶⁾。一方、シリカの光活性については、不純物効果ではなく、プラズマ処理、高温排気処理により活性が発現することを最初に見いだしたのは、Ogataら⁷⁾であった。プラズマ処理されたシリカは酸素分子を光吸着し、吸着酸素アニオ

E-mail: tanaka@dcc.moleng.kyoto-u.ac.jp

ンが一酸化炭素を酸化するというものを発見し、その反応機構について詳細に報告している。我々は、1994年にシリカ上の光活性点について、主に光ルミネセンスを利用してそれが水酸基に基づくことを報告し⁹⁾、さらにその後、活性化されたシリカは紫外光照射下でアルケンのメタセシス反応を触媒的に促進することを発見した⁹⁾。

このようにシリカ表面は様々な化学反応の場となっている。すべてが触媒反応である確証はないが、少なくともシリカは従来考えられていたように不活性なものではない。特に、我々の見いだしたメタセシス反応は一般的には遷移金属、それもかなり限定された遷移金属化合物に期待される反応であり、このような反応はシリカの活性原因を調べるのに格好の材料である。このように、シリカを触媒あるいは試薬という活性物質であるという認識の上に立った研究が現在始まっているといっても過言ではない。

本稿においては、これらの「シリカの化学」のうち、我々が関与したシリカの光触媒作用について報告させていただく。

2. 光ルミネセンス

固体表面上の光触媒作用は、表面サイトが光エネルギーを吸収し励起状態となり、分子にそのエネルギーを受け渡すことで自身は失活し分子を活性化させることで始まると考えられる。励起された表面サイトへの分子の衝突あるいは吸着が光触媒反応の開始となるために、励起状態は比較的長寿命である必要があり、光ルミネセンス発光成分で光触媒反応に関わるのはリン光成分がほとんどである。この光ルミネセンススペクトルは光励起サイトに関する情報を与えるので、光触媒のキャラクタリゼーションにしばしば使われる。ここではシリカおよびシリカが関与する系の発光スペクトルについて紹介する。本稿で論じられている光ルミネセンススペクトルは、1 msのチョッパーを用いて記録されたもので、ケイ光成分は入っておらず、長寿命のリン光の発光スペクトルである。

シリカのバンドギャップエネルギーは紫外領域よりも高エネルギー域にあるが、高表面積なアモルファスシリカ表面上の光活性サイトは紫外光 (240–265 nm) を吸収し、440 nm の位置にブロードな発光スペクトルを与えることが確認されている⁹⁾。高温 (1073 K) で排気して得られた表面に水を導入し排気するとスペクトルの強度は増大し半価幅は小さくなった。したがってこの 440 nm を中心とする発光は主に表面水酸基によるものであると結論づけられた。高温排気後のスペクトルは水酸基によるスペクトルと比較すると、発光がよりブロードで

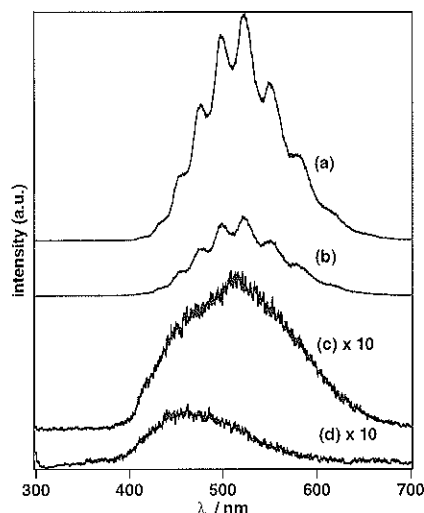


Fig. 1 Phosphorescent emission spectra of samples excited at $\lambda = 300$ nm; (a) $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (13.8% Al_2O_3), (b) $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (28.6% Al_2O_3), (c) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and (d) SiO_2 .

しかもピーク位置も 30 nm 程度異なるため、高温排気による水酸基の脱離後に、より長波長側の発光を与える光活性種が生成したことを示唆している。このようにシリカ表面の光励起が観察されたことは、シリカに光触媒能があることを暗示するものである。

シリカは触媒としては単独で使われることよりもむしろ他の触媒活性成分の担体として用いられることが多い。担体は活性成分の表面露出面積を高めるだけでなく、担持成分の活性さえ変化させることがしばしばある。例えば、酸化バナジウムは単独では光活性を示さないが、シリカに高分散に担持されると、紫外光によって励起され、可視光領域に独特の微細構造を持つ発光スペクトルを与えるようになる¹⁰⁾。ところが、他の酸化物に担持した場合には発光が起こらない¹¹⁾。光活性種はシリカ表面上に存在する酸素 4 配位構造をとるバナジウム種である¹²⁾と結論されている。これは、シリカの 4 配位構造がバナジウムの構造に影響を与え、バナジウム種を活性化させていると考えることもできるであろう。バナジウムの光励起は V=O 結合があるために起こりうると解釈されているが、これに対し近年、シリカマトリクスが重要であることも認識されつつある。高温 (1073 K) で真空排気した高分散シリカ担持マグネシア¹³⁾や、高温排気したシリカアルミナ複合酸化物¹⁴⁾ (Fig. 1 (a), (b)) も、シリカ担持バナジウムと同様な微細構造を伴った光励起発光スペクトルを示すことが見いだされた。ここでもやはりマグネシアやアルミナ単独では強度が低くブロードなスペクトル (Fig. 1 (c), (d)) を与えるだけである。

シリカ中のアルミニウムは4配位構造をとることが一般に認められており、シリカ上の高分散なマグネシウムはXANES スペクトルより4配位構造であることが示唆されている¹⁵⁾。このように、微細構造を持った発光スペクトルは適当な異元素がシリカ中にあるいはシリカ表面上にシリカと同じ構造を持ちながら存在するときに観測されることができると考えることができる。この微細構造を持った発光スペクトルの中心位置から推測すると、高温排気したシリカの発光スペクトルにおいてもおなじ成分が重なっているようにも見える。実際、条件によっては不純物のないシリカでもシリカアルミナ等と同じようなスペクトルが観測されることもある。

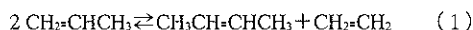
3. シリカ上でのプロピレンの光酸化反応

アモルファスシリカに高温排気処理(1073 K)を施し、プロピレンと酸素の存在下、超高圧水銀ランプで光を照射すると部分酸化反応が進行した¹⁶⁾ (Table 1 entry 1)。2時間の照射で1.5%の転化率を示し、主な生成物はアセトアルデヒド(AA)、プロピレンオキシド(PO)、プロピオンアルデヒド(PA)であった。このシリカに1 wt%のマグネシアを添加すると、4倍以上の転化率を示し、プロピレンオキシドへのエポキシ化選択率が50%を越えた(Table 1 entry 2)。本系ではマグネシアの添加量を増加させても転化率は余り変化せずにエポキシ化選択率は著しく低下してしまう(Table 1 entry 3)、かわりにアセトアルデヒドの選択率が向上した。単独のマグネシアではほとんど反応は進行しない(Table 1 entry 4)。XANES スペクトルと発光スペクトルを基に考察した結果¹⁷⁾、シリカ上の高分散なマグネシア種が活性向上に有効であると考えられた。今のところこの場合の光活性種が、シリカ表面が強く影響を与えた4配位マグネシウム種か、あるいはマグネシウムイオンに影響されたシリカ種かのどちらであるかは結論できない。

4. シリカ上でのプロピレンのメタセシス反応と活性点

アモルファスシリカを1073 Kで前処理をし、プロピ

レンを導入し酸素が共存しない条件下で光を照射すると、上述の部分酸化反応はほとんど進行せず、ブテン、エチレンのみが生成した⁹⁾。エチレン・ブテン比(C₂/C₄)は1に近かったことなどから、次式のようなプロピレンのメタセシス反応が進行していることがわかった。



メタセシス触媒では従来モリブデンなどの遷移金属が主成分として必要であると考えられてきており¹⁸⁾、典型元素酸化物であるシリカ上でこのような反応が進行したことや、生成物の比が理想的であったことは大変興味深い。

Fig. 2 に示すように反応は光照射を停止すると進行せず、光を照射すると再び進行する。Table 2 においてUVカットフィルターで紫外光を制限するとほとんど反応が進行しないこと(entry 1)、紫外光を照射すると進行すること(entries 2, 3)から反応には紫外光が必要であることがわかる。このことは、実際、高表面積アモルファスシリカは紫外光は吸収するが、可視光領域に吸収を持たないことと一致する。

一方、触媒の前処理温度が高いほど(entries 3-5)転化率が上昇し、エチレン・ブテン比も1に近づきメタセシス反応が選択的に進行することを示している。このこ

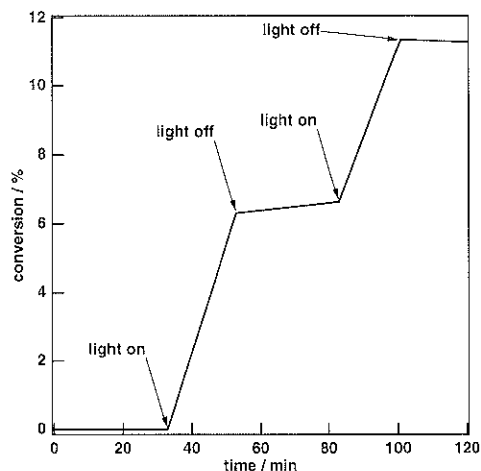


Fig. 2 Response of the reaction to the irradiation.

Table 2 Effects of pretreatment temperature and irradiation wavelength upon photometathesis of propene.

entry	T/K	Filter	conv./% ^{a)}	C ₂ :C ₄
1	1073	Y-43 ^{b)}	0.27	1.25
2	1073	UV-29 ^{c)}	4.75	1.05
3	1073	none	11.4	1.02
4	873	none	6.95	1.00
5	673	none	5.86	0.78

a) based on propene, b) Y-43 filter admits light with $\lambda > 430$ nm, c) UV-29 filter admits light with $\lambda > 290$ nm.

Table 1 Photooxidation of propene.

entry	sample	conv./% ^{a)}	selectivity/%		
			PO ^{b)}	PA ^{c)}	AA ^{d)}
1	SiO ₂	1.52	28.9	0.33	40.8
2	1 wt%MgO/SiO ₂	6.62	50.8	0.70	25.1
3	13 wt%MgO/SiO ₂	7.09	1.0	1.43	40.3
4	MgO	0.12	25.0	0.03	25.0

a) based on propene, b) 1, 2-epoxypropane, c) propanal CH₃CH₂CHO, d) ethanal CH₃CHO.

とより、高温排気により表面水酸基が脱離することでシリカ表面上に活性種が生じるものと考えられる。

このシリカのほかに調製法の異なる複数のシリカでも活性を示すこと、MgO や Al₂O₃、SiO₂-Al₂O₃ のいずれによってもメタセシス反応は進行しなかったことから、本反応はシリカに特有の触媒活性であると考えられる。

また、新しいシリカ材料であるメソポーラスシリカ (FSM-16) や、マイクロポーラス結晶 (silicalite-1) および脱 Al モルデナイト (DM) の活性と比較することでシリカ材料の構造と活性との相関に関して検討がなされた¹⁹⁾。結果を Table 3 に示す。873 K で前処理を行った場合、AMS では低い転化率を示したが、FSM-16 は高活性を示した。BET 表面積はそれぞれ 580 m²g⁻¹、1170 m²g⁻¹ なので比活性も FSM-16 の方が明らかに高く、C₂/C₄ 比も 1 に近い。したがって同じ組成を持つシリカ材料でもメソポーラスシリカ (FSM-16) は光メタセシス反応により有効であることが示された。排気処理温度を上げると (1073 K)、FSM-16 においても活性が上がっ

たので、FSM-16 上でも水酸基の脱離により活性点が形成されたことが示唆される。これに対しマイクロポーラス結晶上では全く本反応は進行しなかった。おそらく脱離する水酸基がほとんど存在しないはずなので、活性点も形成されなかったと解釈できる。

5. シリカメタセシスの反応機構

遷移金属化合物を触媒とするアルケンのメタセシス反応¹⁸⁾とその反応機構²⁰⁾はすでに確立されている。金属-オキシ結合 (M=O) が反応の活性点であり、M=O とアルケンの 2 重結合との反応によりカルベン M=CR₂ が生成するものと考えられている。このカルベンとアルケン 2 重結合とが金属を含む 4 員環 (メタラシクロブタン) を形成し、これが再び開裂して生成物とカルベンを与える。それでは果たしてシリカ上での光メタセシス反応は遷移金属化合物の関与する同反応と同じ機構で進むのであろうか。Table 4 には、種々のアルケンを共存させ、所定の時間シリカと接触させシリカに紫外光照射を行った後の気相成分の組成 (%) をまとめた。表中下線部分のものがメタセシス生成物である。エチレンと重水素化エチレンでは、重水素を奇数原子含むエチレンや C₃ 以上の生成物は検出されなかった。さらに、2-ブテンも trans-cis 異性体以外の生成物を与えなかった。このことから、シリカ上で進行するのはいわゆる「メタセシス」反応であり、重合反応はほとんど起こらないことがわかる。2-ブテンにエチレンを共存させると交差メタセシス反応がおり、プロピレンが生成する。

この表で注目すべきは、2-ペンテンの反応結果で、メタセシス反応活性 (生成物は 2-ブテンならびに 3-ヘキ

Table 3 Propene photometathesis over various silicas.

Evac. Temp. K	sample ^{a)}	metathesis conv./%	C 2/C 4
873	AMS	3.1	0.82
	FSM-16	16.9	0.94
	silicalite-1	0.0	—
	DM	0.0	—
1073	AMS	33.0 ^{b)}	1.04
	FSM-16	33.3 ^{b)}	0.95
	silicalite-1	0.0	—
	DM	0.0	—

a) See text, b) conversion at equilibrium.

Table 4 Reaction of olefins over photoirradiated silica.

reactant (s)	irrad. time	gaseous composition after irradiation
C ₂ H ₄ (60.0) C ₂ D ₄ (40.0)	1 h	C ₂ H ₄ (39.2) C ₂ H ₃ D ₂ (38.2) C ₂ D ₄ (22.6)
t-2-C 4	1 h	t-2-C 4 (95.6) c-2-C 4 (4.4)
c-2-C 4	1 h	t-2-C 4 (6.6) c-2-C 4 (93.4)
1-C 4	1 h	<u>C 2 (1.4)</u> C 3 (0.6) 1-C 4 (95.5)
		t-2-C 4 (0.7) c-2-C 4 (0.3) 3-C 6 (<u>1.3</u>)
t-2-C 5	0.5 h	t-2-C 4 (<u>0.85</u>) c-2-C 4 (<u>0.13</u>) 1-C 5 (0.10)
		t-2-C 5 (93.3) c-2-C 5 (4.62) <u>3-C 6 (0.97)</u>
c-2-C 5	0.5 h	C 2 (0.01) t-2-C 4 (0.08) c-2-C 4 (<u>0.08</u>)
		1-C 5 (0.08) t-2-C 5 (3.31) c-2-C 5 (96.3)
		<u>3-C 6 (0.13)</u>
C 2 (49.8) t-2-C 4 (50.2)	1 h	C 2 (43.7) <u>C 3 (16.6)</u> t-2-C 4 (34.9)
		c-2-C 4 (4.7)
C 2 (50.5) c-2-C 4 (49.5)	1 h	C 2 (43.6) <u>C 3 (18.1)</u> t-2-C 4 (13.8)
		c-2-C 4 (24.4)

30 μmol of reactant (s) was introduced to the closed reactor. The underlined compounds are the products of metathesis reactions. The values in parentheses are gaseous composition in percent. C_n stands for the linear alkene of n carbon atoms. The marks t- and c- stand for trans and cis isomers, respectively.

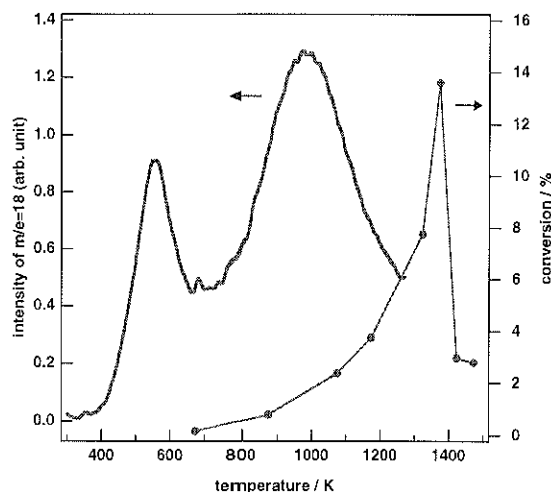


Fig. 3 TPD profile of water molecules desorbed from silica and the change of the activity with the evacuation temperature.

セン)はtrans異性体の方が圧倒的に高いことである。また、cis体からtrans体、cis体が同量生成するのに対し、trans体からは圧倒的にtrans体が生成している。これは、メタラシクロブタン中間体のときに期待される生成物分布となっている。メタラシクロブタン中間体には3種類の異性体が存在するが、trans型アルケンを生成する異性体が最も安定であり、この異性体はcis型アルケン存在下ではほとんど生成しない。したがって、シリカ上で進行するメタセシス反応は通常のものと同様メタラシクロブタン中間体を経由するものと考えられる。

それでは、メタラシクロブタンはどのような活性点上に生成するのであろうか、あるいは、カルベンは生成するのであろうか。カルベンに関してはシリカ上の存在を肯定する材料も否定する材料も現在見つかってはいない。活性点に関するものとしては、前節で述べたように高温排気で脱離する水酸基に関係があることがわかっていいる。

Fig. 3は、シリカからの水の昇温脱離プロファイルと、排気温度に対する活性をプロットしたものである²¹⁾。脱離プロファイルには脱離ピークが2つ見られるが、低温側のピークは吸着水(水素結合)の脱離によるものであり、高温側のピークは孤立水酸基の縮合脱水によるものである。縮合脱水の結果、大きな歪みをもったシロキシエンブリッジが生成するという報告もある²⁾。反応活性は、この高温側の脱離が終わるあたりから活性が高まっている。最高活性が観測された1373 Kではシリカの比表面積は773 Kでの排気のものに比べ1/3に低下している。一方、活性が極端に下がる1423 Kでの排気の試料は

ESR parameters, $g_{\perp} = 2.006$ and $g_{\parallel} = 2.016$, are assignable to E' center

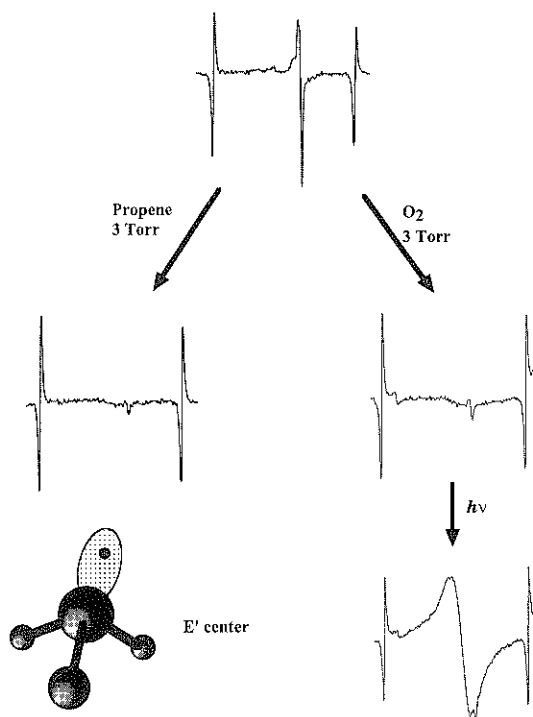


Fig. 4 ESR spectra of silica evacuated at 1173 K.

1373 Kでの排気処理試料に比べ大幅な比表面積の低下は見られず、この大きな触媒活性の劣化は試料の結晶化が原因である。以上より、シリカの活性は、孤立水酸基の縮合脱水に密接な関係を持っていることがわかった。

最初に記したように、シリカを高温排気すると欠陥が生じる。その欠陥はいくつかのタイプがあるが、多くのものはルミネセンス活性であり²²⁾、かつESR活性である²³⁾。高温排気によるシリカがルミネセンス活性であることは2節で述べたが、本節では、高温排気シリカ上での常磁性ラジカルの挙動について報告する。シリカを1173 K以上の高温で排気すると、Fig. 4に示すようなESRスペクトルが得られる。 g 値から、このラジカルは酸素欠損型のE'中心($O_{3\sigma}Si\cdot$)と考えられる。また、2節で示した高温排気により新たに出現するルミネセンス中心と出現温度が近く同じものが観察されているものと考えられるであろう。このシリカにプロピレンを接触させるとシグナルが消滅した。また、酸素を接触させてもシグナルが消滅した。酸素存在下ではアルケンメタセシスは完全に起こらず、酸化反応が進行する。また、酸化反応の速度はメタセシス反応速度よりも小さかった、

ということから、メタセシス反応の活性点と酸化反応活性点は同じであり、同活性点を酸素がブロックしているものと考えられる。酸素、プロピレン双方の接触によりこのE'中心のシグナルが消滅したことは、酸化反応とメタセシス反応の活性点が同じでE'中心であることを示唆するものである。プロピレンを接触させたものに紫外光を照射しても新たなシグナルは現れず、メタセシス反応が進行するだけであるが、酸素を接触させたものに、紫外光を照射するとFig. 4に示すようにO₂⁻に帰属されるシグナルが生成した。これが酸化反応の活性種となっているものと考えられる。現在のところは、このE'中心(O₃Si・)が活性点であり、これは、シリカを1000 K以上で排気することによって生成すると結論される。また、光エネルギーはこの活性点にアルケンが吸着して生じた表面錯体を励起するものと推察される。光による電子励起(おそらくは電子励起であろう)のメカニズムは現在検討中である。

文 献

- 1) C. Morterra and M.J.D. Low: J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1968**, 203; M.J.D. Low, E. McNells and H. Mark: J. Catal. **100**, 328 (1986); M.J.D. Low: J. Catal. **103**, 496 (1987).
- 2) B.A. Morrow and I.A. Cody: J. Phys. Chem. **79**, 761 (1975); B.A. Morrow and I.A. Cody: J. Phys. Chem. **80**, 1995 (1976); B.A. Morrow and I.A. Cody: J. Phys. Chem. **80**, 1995 (1976).
- 3) Y. Matsumura, H. Hashimoto and S. Yoshida: J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1987**, 1599; J. Catal. **117**, 135 (1989); *ibid.* **122**, 352 (1990).
- 4) G.N. Kastanas, G.A. Tsigdinos and J. Schwank: Appl. Catal. **44**, 33 (1988); N.D. Spencer: J. Catal. **109**, 187 (1988).
- 5) K. Hamaguchi and H. Hattori: React. Kinet. Catal. Lett. **61**, 13 (1997); A. Galarneau, A. Barodawalla, T.J. Pinnavaia: Chem. Commun. **1997**, 1661; 中島 剛, 中嶋隆夫, 三島彰司: 日本化学会誌 **1997**, 565.
- 6) T. Yamamoto, T. Tanaka, T. Funabiki and S. Yoshida: J. Phys. Chem. B **102**, 5830 (1998).
- 7) A. Ogata, A. Kazusaka and M. Enyo: J. Phys. Chem. **90**, 5201 (1986).
- 8) H. Yoshida, T. Tanaka, T. Funabiki and S. Yoshida: J. Chem. Soc., Faraday Trans. **90**, 2107 (1994).
- 9) H. Yoshida, T. Tanaka, S. Matsuo, T. Funabiki and S. Yoshida: J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1995**, 761.
- 10) V.A. Shvets, A.V. Kuznetsov, V.A. Fenin and V.B. Kazansky: J. Chem. Soc., Faraday Trans. **1** **74**, 2913 (1985).
- 11) M. Iwamoto, H. Furukawa, K. Matsukami, T. Takenaka and S. Kagawa: J. Am. Chem. Soc. **105**, 3719 (1983).
- 12) H. Kobayashi, M. Yamaguchi, T. Tanaka and S. Yoshida: J. Chem. Soc., Faraday Trans. **1** **81**, 1513 (1985); H. Kobayashi, M. Yamaguchi, T. Tanaka, Y. Nishimura, H. Kawakami and S. Yoshida: J. Phys. Chem. **92**, 2516 (1988); S. Yoshida, T. Tanaka, Y. Nishimura, H. Mizutani and T. Funabiki: Proc. 9th Intern. Congr. Catal. **1988**, 1473.
- 13) T. Tanaka, H. Yoshida, K. Nakatsuka, T. Funabiki and S. Yoshida: J. Chem. Soc., Faraday Trans. **88**, 2297 (1992).
- 14) H. Yoshida, T. Tanaka, A. Satsuma, T. Hattori, T. Funabiki and S. Yoshida: Chem. Commun. **1996**, 1153.
- 15) H. Yoshida, T. Yoshida, T. Tanaka, T. Funabiki, S. Yoshida, T. Abe, K. Kimura and T. Hattori: Journal de Physique IV **7**, Colloque C **2**, 911 (1997).
- 16) H. Yoshida, T. Tanaka, M. Yamamoto, T. Funabiki and S. Yoshida: Chem. Commun. **1996**, 2125.
- 17) H. Yoshida, T. Tanaka, M. Yamamoto, T. Yoshida, T. Funabiki and S. Yoshida: J. Catal. **171**, 351 (1997).
- 18) R.L. Banks and G.C. Bailey: Ind. Eng. Chem. **3**, 170 (1964); N. Calderon, H.Y. Chen and K.W. Scott: Tetrahedron Lett. **34**, 3327 (1967); R. Nakamura, H. Iida and E. Echigoya: Chem. Lett. **1972**, 273.
- 19) H. Yoshida, K. Kimura, Y. Inaki and T. Hattori: Chem. Commun. **1997**, 129.
- 20) J.L. Herrison and Y. Chauvin: Makromol. Chem. **141**, 161 (1971).
- 21) T. Tanaka, S. Matsuo, T. Maeda, H. Yoshida, T. Funabiki and S. Yoshida: Appl. Surf. Sci. **121/122**, 296 (1997).
- 22) A.V. Amosov and A.O. Rybaltovsky: J. Non-Crystalline Solids **179**, 75 (1994).
- 23) D.L. Griscom: J. Non-Crystalline Solids **73**, 51 (1985).