

鉄(II)錯体の構造や性質に対する
Y型ゼオライト空孔構造の影響

平成5年12月 博士(理学)申請

東京大学大学院理学系研究科
化学専攻

梅村 泰史

①

学位論文

「鉄(II)錯体の構造や性質に対する
Y型ゼオライト空孔構造の影響」

平成 5年 12月 博士(理学) 申請

東京大学大学院理学系研究科

化学 専攻

梅 村 泰 史

目 次

第1章 序 論

第1節 ゼオライト	4
第2節 Y型ゼオライト	7
第3節 イントラゼオライトケミストリー	8
第4節 研究の目的	14

第2章 Y型ゼオライト中の $[\text{FeL}_3]^{2+}$ の構造

第1節 研究の対象とした系の選択	16
第2節 実験	
2.1 試料調製	18
2.2 測定	22
第3節 結果と考察	
3.1 元素分析	23
3.2 紫外・可視スペクトル	23
3.3 XRD	28
3.4 メスバウアースペクトル	31
3.5 錯体の存在状態のモデル	38
3.6 赤外吸収スペクトル	43
3.7 点電荷モデルによる計算	47
第4節 結論	54

第3章 Y型ゼオライト空孔中の $[\text{Fe}(\text{AMP})_3]^{2+}$ のスピン転移挙動

第1節	はじめに	5 5
第2節	実験	5 6
第3節	結果と考察	
3. 1	スーパーケージ中の $[\text{Fe}(\text{AMP})_3]^{2+}$ の確認	5 6
3. 2	磁化率の温度依存性	6 1
3. 3	メスバウアースペクトル	6 1
3. 4	スピン転移挙動についての考察	6 5
3. 5	分子の存在状態との関係	6 6
第4節	結論	7 0

第4章 Y型ゼオライト空孔中の $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ の熱分解挙動

第1節	はじめに	7 1
第2節	実験	7 3
第3節	結果と考察	
3. 1	錯体生成の確認	7 3
3. 2	熱分析	7 6
3. 3	メスバウアースペクトル	7 9
3. 4	紫外・可視スペクトル	7 9
3. 5	空孔中の錯体の熱分解	8 2
3. 6	吸着水と錯体の分解の関係	8 2
3. 7	ビス錯体やモノ錯体が存在しない理由	8 6
第4節	結論	8 6

第5章 結 論

88

参 考 文 献

90

謝 辞

94

第1章 序 論

第1節 ゼオライト⁽¹⁻⁴⁾

ゼオライトはアルミノケイ酸塩の一種で、天然のもの及び人工のものが知られている。ゼオライトの語源、ギリシャ語の "ζεῖν" (沸騰) と "λίθος" (石) からわかるように、ゼオライトは加熱すると内部より水分が蒸発してくる。これはゼオライトの特徴の1つを示している。すなわちゼオライトは多孔質物質であり、空气中に放置された状態では多量の水分を吸着している。熱するとこの水分が蒸発してくるわけである。さて、多孔質物質としては活性炭やシリカゲル等がよく知られているが、ゼオライトはこれらとは構造の上で全く異なっている。活性炭やシリカゲルは非晶質であり、また空孔の形も一定せず、空孔径の分布は平均的な大きさを中心にかかなりの広がりをもっている。一方、ゼオライトは結晶質の物質で、空孔の形や大きさはゼオライトの種類によってそれぞれ一定のものに限られている。ゼオライトの結晶格子は数種類のケイ酸リング(図1-1)の組み合わせにより構成されており、この組み合わせ方が決まっているため空孔の形や大きさが定まっている。逆にこれらの組み合わせ方により様々な種類の構造をもったゼオライトが存在し、また存在可能と考えられている。このように形や大きさの決まった空孔構造を持つことがゼオライトの主な特徴の1つである。ゼオライトを用いて分子の大きさにより物質を分離(分子ふるい)したり、触媒として用いた場合における生成物の構造特異性などは、主にゼオライトのこの性質を利用したものである。

表1 にゼオライトの種類とそれぞれの組成を示した。これからもわかるようにゼオライトはアルミノケイ酸塩、すなわちアルミニウム Al を含んだケイ酸塩である。このアルミニウム原子は、ゼオライト骨格のシリコン原子の位置を一部置換したものである。シリコン原子は4本の「結合の手」を持つのに対し、アルミニウム原子は3本しか持たない。よって、ゼオライト骨格中のアルミニウム原子で置換された部分では、アルミニウム原子はシリコン原子と同様に4本の結合をつくるために負の電荷を帯びることになる。このような骨格に分布する負電荷に対して、電

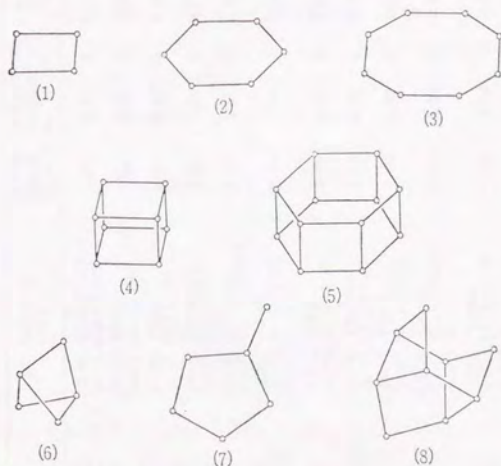


図 2.5 ゼオライト構造における第2次構造単位¹²⁾
 (1) 単4員環 (2) 単6員環 (3) 単8員環
 (4) 二重4員環 (5) 二重6員環 (6) 複合 4-1 (T₅O₁₀ 単位)
 (7) 複合 5-1 (T₈O₁₆ 単位) (8) 複合 4-1-1 (T₁₀O₂₀ 単位)
 白丸は T(Si, Al) 原子を示し、酸素原子は線上の midpoint 近傍にある。
 W.M. Meier, *Molecular Sieves*, p.13, The Society of Chemical
 Industry (1968) より

図 1-1 ゼオライトを構成する基本構造

表 1 合成ゼオライトの種類と組成

名 称	単 位 格 子 組 成	結晶学的データ (nm)	開口部 の割合 (g/cc) a) b)	開口部 の割合 (g/cc) a) b)	最大開口 径 (nm)
ゼオライト A	$\text{Na}_{12}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8) \cdot 27\text{H}_2\text{O}$	(等軸, $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ ($\text{Pn}3\text{m}$)) ($a=2.46$ ($a=1.23$))	1.27	0.47	3
ゼオライト X	$\text{Na}_{56}(\text{Al}_{18}\text{Si}_{14}\text{O}_{54}) \cdot 264\text{H}_2\text{O}$	(等軸, $\text{Fd}3\text{m}$) ($a=2.502 \sim 2.485$)	1.31	0.50	3
ゼオライト Y	$\text{Na}_{56}(\text{Al}_{18}\text{Si}_{14}\text{O}_{54}) \cdot 250\text{H}_2\text{O}$	(等軸, $\text{Fd}3\text{m}$) ($a=2.485 \sim 2.461$)	1.27	0.48	3
ゼオライト L	$\text{K}_9(\text{Al}_9\text{Si}_{17}\text{O}_{52}) \cdot 22\text{H}_2\text{O}$	(六方, $\text{P6}/\text{mmm}$) ($a=1.84$, $c=0.75$)	1.61	0.32	1
ゼオライト Q	$\text{Na}_6 \cdot \text{TMA}_1 \cdot 6(\text{Al}_6\text{Si}_{18}\text{O}_{54}) \cdot 21\text{H}_2\text{O}$	(六方, $\text{P6}/\text{mmm}$) ($a=1.85$, $c=0.759$)	1.65	0.38	1
ZSM-5	$\text{Na}_n(\text{Al}_m\text{Si}_{18-n}\text{O}_{52}) \cdot 16\text{H}_2\text{O}$, ($n < 27$)	(斜方, Pnma) ($a=2.01$, $b=1.99$, $c=1.34$)	1.79	0.29	2
ファバサイト	$\text{Ca}_2(\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24}) \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ OR 3m	(三方, $\text{R}3\text{m}$) ($a=1.35$, $c=1.51$)	1.45	0.47	3
エリオナイト	$\text{Na}_2\text{K}_2\text{Mg}_{10} \cdot 2\text{Ca}_2(\text{Al}_9\text{Si}_{17}\text{O}_{52}) \cdot 27\text{H}_2\text{O}$	(六方, $\text{P6}_3/\text{mmc}$) ($a=1.33$, $c=1.51$)	1.51	0.35	3
オフレタイト	$\text{KCa}_2(\text{Al}_6\text{Si}_{12}\text{O}_{36}) \cdot 15\text{H}_2\text{O}$	(六方, $\text{P6mm}2$) ($a=1.38$, $c=0.76$)	1.55	0.40	3
モルデナイト	$\text{Na}_8(\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{32}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	(斜方, Cnccm) ($a=1.81$, $b=2.05$, $c=0.75$)	1.70	0.28	2
フエリタイト	$\text{Na}_4 \cdot 4\text{Mg}_{12}(\text{Al}_8 \cdot 4\text{Si}_{16} \cdot 4\text{O}_{72}) \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	(斜方, Immm) ($a=1.92$, $b=1.41$, $c=0.75$)	1.75	0.28	2
クライノイロイライト	$\text{Na}_8(\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{32}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	(三斜, $\text{D}2/\text{m}$) ($a=0.741$, $b=1.789$, $c=1.585$, $\beta=91^\circ 29'$)	1.71	0.34	?

a) 開口部の割合 (df) は次式で求める, $\text{df} = 1.65(50m + 60n) / V(\text{g/cc})$, ただし m と n はそれぞれ単位格子中の Al と Si 原子の数, V は単位格子の体積 (\AA^3). b) 十分に水和したゼオライトの結晶水の量から算出した値. c) 水和したゼオライトの Al_{min} 格子内を通過している孔の長さのダイア, 1.2 および 3 はそれぞれ一次元, 二次元および三次元的に孔路が変異していることを表わす (ただし 1 の場合は変化するのではない).

気的に中性を保つためにカチオン (Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 等) がゼオライトの組成に含まれることになる。当然ではあるが、それぞれのゼオライトにおいてアルミニウムの原子数に対してそれに相当するだけのカチオンが含まれている。ゼオライト骨格中に固定された負電荷とは対照的に、陽電荷を持ったカチオンはゼオライト骨格の酸素原子でちょうど囲まれたような位置 (イオン交換サイト) に存在しており、化学的に強い結合を持たないため容易に移動し得る。従ってもし近くに異種のカチオンが存在した場合にはカチオンの交換が可能となるわけである。このような陽イオン交換能を有することも、ゼオライトの大きな特徴の1つである。この性質を利用して空孔の大きさをわずかに変化させたり、触媒として利用できるカチオンをゼオライト中に導入したり等のゼオライトの改質が行われている。

第2節 Y型ゼオライト

本研究においては Y 型ゼオライトを用いた。その構造を図 1-2 に示す。(この図では簡単のため酸素原子は省略し、各頂点はシリコンまたはアルミニウム原子を表している。) 構造は天然に産出するゼオライトの *faujasite* と同形で、また人工ゼオライトである X 型ゼオライトとは全く同じである。(Y 型ゼオライトと X 型ゼオライトの違いは Si/Al 比にある。) Y 型ゼオライトの構造は、ちょうどサッカーボールのような形をしたソーダライトケージが六角柱構造により連結されており、1つのソーダライトケージからみれば4つの隣接するソーダライトケージは *tetrahedral* の方向へ六角柱構造を介して存在している。表現が不適切であるが、もしソーダライトケージを炭素原子に見立てたならば、その構造はまさにダイヤモンド構造になる。さて、このソーダライトケージを上述のように連結していくと、10個のソーダライトケージにより囲まれた新たな大きな空孔が形成されることに気づく。これはスーパーケージと呼ばれる空孔である (図 1-2)。従って Y 型ゼオライトには3種の空孔構造、すなわち六角柱構造 (*hexagonal prism*)、ソーダライトケージ、及びスーパーケージがある。スーパーケージは大きさ約 13 \AA 、12員環開口部の直径約 9 \AA といわれている。また、その中心、すなわち1つの12員環開口部とそれに対面するソーダライトケージの各々の中心を通る

軸が3回軸となっており、1つのスーパーケージについて都合4本の3回軸がある。

4つのスーパーケージにより Y型ゼオライトの単位格子は構成されており、結晶系は $Fd\bar{3}m$ である。従ってその組成から1つのスーパーケージ当たり14個の Na^+ またはそれに相当するカチオンがイオン交換可能である。

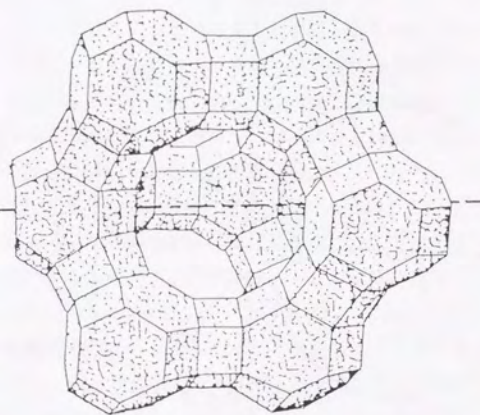
これらのカチオンはイオン交換サイトと呼ばれる酸素原子に囲まれた位置に存在している(図 1-3)。Y型ゼオライトではイオン交換サイトは大きく分けて3種類ある。(それぞれの名称は文献により多少異なる。)ソーダライトケージの6員環のうちスーパーケージに面したものの中心(Site I)、同じくソーダライトケージの6員環のうち六角柱構造と連結したものの中心(Site II)、及び六角柱構造の中心(Site III)である。構造から容易に察せられるように、Site I が最もイオン交換し易く、一方 Site III は一度そこに入るとなかなかイオン交換されない Site である⁽²⁾。ゼオライトが水を吸着しカチオンのまわりに水が水和した状態になると、その大きさからイオン交換サイトに入れなくなるため、水和したカチオンは大きなケージの方へずれた位置に存在している⁽²⁾と考えられている。

組成からわかるように、ゼオライトは本来疎水性のものである。しかし多孔質であるため水を吸着しやすく、そのため真空加熱などにより水を除かなければ親水の性質を示す。脱水した状態では、特にベンゼンのような π 電子系をもったものを強く吸着することが知られている⁽²⁾。

第3節 イントラゼオライトケミストリー^(6, 8)

前述のようにゼオライトにはその種類により、数 \AA ～十数 \AA 、さらに大きなものでは30 \AA 程度^(7, 8)の大きさの空孔がある。このような空孔の大きさや形による分子の吸着性の差を利用することは前にも述べた。しかしそればかりでなく、空孔中に適切な物質を積極的に合成し、その物質との化学的な相互作用やその物質とゼオライト骨格がつくり出す立体的効果を利用して、物質の分離・精製を行ったり、触媒として用いたりもされている。このような化学の分野は "intrazeolite chemistry" (「ゼオライト内化学」) と呼ばれている。ゼオライトの空孔中に生成した物質の特徴としては、(i) ゼオライト骨格による立体的規制がかかる、

!C3



頂点
稜

T
T - O - T
T : Si, Al

図 1-2 Y型ゼオライトの構造

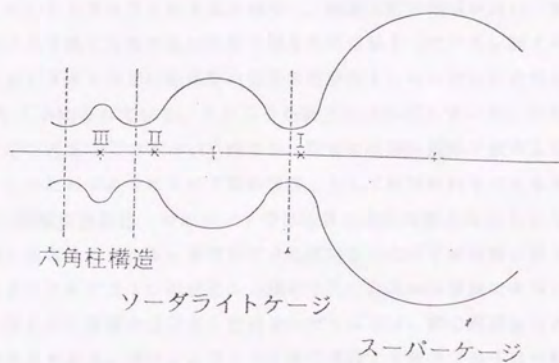
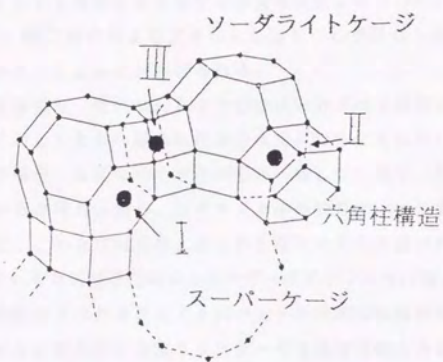


図 1-3 Y型ゼオライトにおけるイオン交換サイトの位置

(ii) ゼオライト骨格により分子や物質は孤立した (isolated) 状態で存在している、(iii) 開口部の径より大きなものは1つの空孔から別の空孔へと移動するのが困難である、ことなどが挙げられる。

(i) 立体規制 空孔に対して十分小さい分子は立体的な規制をもちろん受けない。空孔に対して大きい場合には分子は空孔の中に入れない。空孔と分子の大きさが同程度の場合、空孔の形と分子の形が一致しない限り、分子は空孔の形に従って変形していると考えられる。ゼオライト中の物質が示す性質の中には、スペクトルの変化など、このような変形、すなわち歪みによると言われているものもある。また、歪んでいるため分子自体のエネルギーポテンシャルは高くなっていると思われ、このため活性化されたゼオライト内の分子が特異な触媒作用を発揮すると考えられることもある。空孔中に金属クラスターや金属酸化物を合成するときには、それらの大きさが空孔の大きさに規制されるため、微粒子 (fine particle) としてとどめておくことも可能である。

(ii) 孤立して存在 ゼオライト骨格により隔てられているため、空孔中の物質は孤立して存在している。このため触媒として用いた場合、一般に不均一系触媒ではその表面しか反応にかかわらないのに対し、多孔質であるゼオライト中に孤立して存在しているとその多くが反応に関与し、触媒反応の効率が良い。また、ゼオライト骨格により隔てられたものの間の相互作用は弱まっている。例えば、Ru錯体においてゼオライト中では錯体間の相互作用が弱まったために蛍光寿命が長くなる⁽⁹⁾ ことなどが知られている。また分子が孤立して存在している、すなわち分子間の相互作用が弱まっているという点では、物質の状態は固体や液体よりも溶液状態に近く、このためゼオライトは「固体溶媒」として取扱われることもある。

(iii) 困難な移動性 ゼオライト中の物質は溶液状態に近いという一方で、溶液とは全く異なる面もある。溶液中では溶媒和された分子が自由に動き回っているが、ゼオライト中では1つの空孔から隣の空孔へ容易には移動できないと考えられる。特に空孔中で複数の分子から合成されたものでは、開口部径より大きなため移動不可能と思われる。逆に、このような開口部径より大きな分子は分解されない限りゼオライトの外には出てこず、触媒や物質分離に応用した場合ゼオライト中の物質をゼオライトとともに系から除くのが容易である。またゼオライト中では触媒として働く分子が移動できないため、反応に2分子以上の触媒分子が関係するもの

では、途中までしか反応が進まないことが報告⁽¹⁰⁾されている。

次に、イントラゼオライトケミストリーの研究例をいくつか紹介する。

総説では、G. A. Ozin and C. Gil⁽⁸⁾によるものや N. Herron⁽⁹⁾によるものなどがある。

ナフタレン程度の比較的小さな有機分子だと、それらの溶液から吸着あるいは拡散によりゼオライト空孔中へ導入できる。研究例として、チオニンの存在状態を議論したもの⁽¹¹⁾、芳香族分子の蛍光を調べたもの⁽¹²⁾、電荷移動錯体を導入しそのスペクトルの電荷移動吸収帯を調べたもの^(13, 14)、プロトンの移動による分子内平衡を議論したもの⁽¹⁵⁾、o-, m-, p- キシレンの存在状態（構造）を比較したもの⁽¹⁶⁾などがある。

脂肪族炭化水素に関連した研究としては、計算によって直鎖状分子の存在状態を検討したもの⁽¹⁷⁾、酸化反応が構造特異的に進むというもの⁽¹⁸⁾、光学活性な配位子をもつ Rh 錯体により水素化反応が光学選択的に進むというもの⁽¹⁹⁾などがある。

特に大きなものとしては、バックミンスターフラーレン C_{60} を VPI-5 に導入したという報告⁽²⁰⁾があり、注目すべきである。

錯体、有機金属化合物に関連したものも多い。

よく知られたものではフタロシアニン錯体についてのものがある。ゼオライト空孔中での Fe(II) フタロシアニン⁽²¹⁾や Rh(III) フタロシアニン⁽²²⁾の調製法や、Co(II) フタロシアニンの熱分析⁽²³⁾、Fe(II) フタロシアニンを触媒とした飽和炭化水素の酸化反応⁽²⁴⁾などが報告されている。

有機金属化合物では、カルボニル⁽²⁵⁻²⁷⁾、ベンゼン⁽²⁸⁾、シクロペンタジエニル⁽²⁶⁾、トリメチルホスフィン⁽²⁷⁾、メチル基⁽²⁸⁾をともなったものの空孔中での存在状態を調べたものや、 $MoCO_3$ の CO 置換反応速度を求めたもの⁽²⁹⁾などがある。

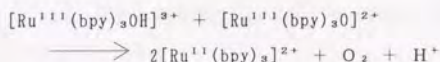
遷移金属錯体に関する報告も多い。特に近年ではキレート配位子を用いた、空孔と同程度の大きさの錯体に関するものが目立つ。

Y型ゼオライトの中の $[Co(salen)]$ (salen: N, N'-bis(salicylaldehyde) ethylenediamine) は可逆的に O_2 の付加、脱離をする⁽³⁰⁾ことが知られているが、この $[Co(salen)]$ 錯体の電気化学的挙動を調べた研究⁽³¹⁾は興味深い。

[Co(salen)] を空孔中に包蔵した Y 型ゼオライトをグラファイトペーストにねり込んで電極とし、サイクリックボルタンメトリーにより Co の酸化、還元状態を検討した結果、溶媒の違いやビリジンの添加などによりボルタングラムは異なり、また $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{salen})]^+$ には 2 種の状態があることなどがわかった。著者らは電気化学触媒への応用を考えているようである。しかしそればかりでなく、ゼオライト空孔中で何かを化学反応を使って合成するとき、酸化剤・還元剤を用いる多分子反応は分子の移動が困難なため不利だと考えられるが、電気化学反応を用いればその問題は回避されるので将来有望と思われる。もちろん金属の酸化、還元のみならず、有機化合物の電気化学的合成も可能である。電気化学的手法を用いたイントラゼオライトケミストリーは、今後大いなる発展が期待される。

Y 型ゼオライトのスーパーケージの大きさよりわずかに小さいが、開口部径よりは大きい $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ や $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ を用いた研究例も多い。これらの錯体の空孔中での生成、及びその存在状態を分光学的手法により検討した例はいくつか報告^(9, 32-34)されている。

興味深いものでは、塩素により Y 型ゼオライト空孔中の $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ を $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_3]^{3+}$ に酸化し、これを用いて水の還元を行ったという報告⁽¹⁰⁾がある。水溶液中では O_2 の発生をともなうが、ゼオライト空孔中では O_2 は発生しなかった。水溶液中では水が解離して生じた $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_3\text{OH}]^{3+}$ と $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_3\text{O}]^{2+}$ より、酸素 O_2 が生じると推定されている。



しかしゼオライト中ではこれら 2 種の活性付加体は移動不可能なため反応は途中で止まってしまう、 O_2 は発生しなかったと考えられた。これらの活性種を別の反応に酸化剤として用いることが提案された。

$[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ は Y 型ゼオライトの開口部径よりも大きいため、空孔中で生成したものは移動できず、また逆に $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の溶液からイオン交換によりゼオライトの空孔中に導入することもできない。光誘起電荷移動反応を行うメチルバイオロジェン MV^+ を Y 型ゼオライトの空孔中にイオン交換で導入し、この MV^+

と溶液中の $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ との電荷移動反応をゼオライト表面で行った研究⁽¹⁸⁾がある。その結果、反応速度はゼオライト中の MV^+ の拡散速度に支配されることがわかり、また電荷移動反応後のもとに戻る逆反応は非常に複雑な過程をたどることがわかった。

第4節 研究の目的

以上述べたように、イントラゼオライトケミストリーは多くの研究者の注目を集めている。触媒や物質分離を目的としたものも多いが、最近では「ゼオライト空孔中という特殊な環境下における物質の性質に関する化学」という立場からの研究も多くなってきた。このような立場から研究を行う場合、ゼオライト中での物質の存在状態、特に構造が明らかでないと分子レベルでの深くかつ明確な議論は難しい。実際、例えば $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の研究では議論にあいまいな部分が残っているという感をまぬがれない。

しかし、ゼオライト空孔中の物質の構造に関する研究は数少ない。

計算により直鎖炭化水素の存在状態を検討したもの⁽¹⁷⁾、(粉末)中性子線回折法により *o*-, *m*-, *p*- キシレンの状態を明らかにしたもの⁽¹⁶⁾、(粉末) X線回折法により $(\text{CH}_3)_2\text{M}$ (M: 金属) の構造を明らかにしたもの⁽²⁸⁾、単結晶ゼオライトの空孔中の金属クラスターの構造を X線回折法により求めたもの⁽³⁶⁾、また ^{23}Na NMR により間接的に $\text{Mo}(\text{CO})_6$ や $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{PM}_2)_2$ などの構造を検討したもの⁽²⁷⁾ くらいである。

そこで本研究においては、Y型ゼオライト空孔中における2座配位子によるトリス錯体の構造を究明するため、2価の鉄の錯体 $[\text{FeL}_3]^{2+}$ (L: 2座配位子) をつくり、その配位子の大きさを変えて錯体にかかる歪みや存在状態を、主にメスbauer分光法を用いて明らかにした。

さらにその結論を応用して、スピנקロスオーバー錯体である $[\text{Fe}(\text{AMP})_3]^{2+}$ (AMP: 2-アミノメチルピリジン) のゼオライト中でのスピン挙動を解釈した。

また、Y型ゼオライト空孔中で大きな歪みを受けていると考えられる $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ (phen: 1,10-フェナントロリン) の熱分解挙動も研究し、モノ

錯体、ビス錯体、トリス錯体の安定性などを議論した。

第2章 Y型ゼオライト中の

$[\text{FeL}_3]^{2+}$ の構造

第1節 研究の対象とした系の選択

序論で述べたようにゼオライト空孔中での物質の存在状態、特に構造に関する知見を得ることは、イントラゼオライトケミストリーの今後の発展においても重要である。

実際に取扱う系については、ホストであるゼオライトとしては Y 型ゼオライトを選んだ。Y 型ゼオライトは容易に入手できるゼオライトの中でも大きな空孔をもつものである。このスーパーケージと呼ばれる直径約 13 \AA の空孔は、一連の $[\text{FeL}_3]^{2+}$ のような分子を包蔵するのにちょうど適当な大きさである。空孔が小さすぎた場合、包蔵できる分子が非常に限定され、シリーズをつくりにくいことになる。また、Y 型ゼオライトは最もよく研究対象にされているゼオライトの 1 つで、特にイントラゼオライトケミストリーにおいては上述の理由からかあまたの研究例が報告されている。以上が Y 型ゼオライトを選んだ理由である。

ゲスト、すなわちゼオライトの空孔中に包蔵される物質の条件としては、この場合構造が単純で対称性もよく、容易にその大きさを制御することが可能で、さらに開口部径よりも大きなものが空孔中で容易に合成できることである。最後の条件は、ゼオライトの骨格による歪みを議論できる程度の大きさのものは当然開口部径よりも大きなものなので、空孔中で合成しなければならないためである。今まで空孔中で合成されてきた物質は、金属クラスター、酸化物、有機分子、有機金属化合物、遷移金属錯体、有機高分子など様々であるが、これらの中で最も条件によく合うのは遷移金属錯体である。

次に配位子の選び方であるが、実際には 2 座配位子を選んだ。ゼオライト空孔中に物質を合成するときの欠点の 1 つに、溶媒による洗浄以外に精製法、すなわち不

純物を除く方法が今のところ開発されていないことが挙げられる。そこで、空孔中で合成されるものの安定性が、同時に生成すると考えられるものに対して十分大きいこと、つまり収率の良いことが必要である。一般に単座配位子よりもキレート配位子の方が安定な錯体をつくることが知られている。では、3座以上の多座配位子の方が安定な錯体をつくるということになる。しかし、実際問題として多座配位子は大きすぎて Y 型ゼオライトの開孔部を通り抜けられないという困難を生じる。また、たとえ多座配位子による錯体が空孔中に生成可能だとしても、それ自体の構造が複雑で対称性が悪くなり、さらに金属まわりの配位原子の位置が配位子の構造により強く規定され、分子の外からの歪みについて議論する上では不利になると考えられる。一方、単座配位子を用いたならば、対称性も良く、外界からの歪みを配位原子の位置として良く反映すると予想されるが、しかし6つの配位子がそれぞれ適当な配置をとると配位子の数だけ配置を考えなければならず、結局系が複雑になる恐れがある。以上のように考え、適当に単純でかつ適度に束縛条件のある2座配位子を用いることにした。

研究手法として、歪みすなわち金属まわりの配位原子の位置を議論するには、固体 NMR や ESR などが考えられる。NMR の場合、測定試料中に常磁性成分が含まれていると正確な測定は難しい。遷移金属錯体においては中心金属の酸化数により磁性は決まってくるが、反磁性のものを選ぶとするとかなり限定されてしまう。たとえ反磁性の錯体を選んだとしても、配位子を変化させたときに低スピン型から高スピン型に、すなわち常磁性に変わる可能性も考えられ、配位子の異なる一連の錯体を測定対象にするには不利が予想される。さらに実際の試料は精製が困難なため磁性をもった金属イオンなどが不純物として混在しており、NMR による測定は困難と思われる。

一方、ESR では測定は磁性にかかわらず可能であるが、検出すべきシグナルの他にゼオライト自体のもつスピンやゼオライトに吸着した不純物のもつスピン、さらには目的の錯体をつくっていない金属イオンのスピンなどが狭い測定領域に重なって現れることが予想され、シグナルの分離が極めて難しくなることが考えられる。

そこで、メスバウアー分光法を用いたとすると、測定可能な金属は数種に限られてしまうが、遷移金属である鉄を選べば錯体の構造のみを議論する上では、他の遷

移金属錯体と共通の議論ができるはずなので問題はない。また、鉄のみが観測されるのでスペクトルは単純でその分離も容易と考えられる。特に2価と3価の鉄、高スピン型と低スピン型の鉄によるピークの区別は容易である。

このように考え、メスbauer分光法を本研究の主な研究手法として選んだ。

鉄の安定な錯体には2価と3価のものがある。歪みの議論をするには主にメスbauer分光法の四極分裂に注目することになるが、その大きさは一般に2価のものの方が大きく、また高スピン型と低スピン型の違いも2価のものの方が明瞭である。このため2価の鉄の錯体を選んだ。2座配位子による2価鉄の錯体で安定なものではピビリジンやフェナントロリンによる錯体が考えられる。配位原子として同じく窒素であるアンミン系の2座配位子も考えられる。これらの配位子による鉄の錯体は今まで様々な研究に用いられており知見も豊富で、また配位子の修飾法も多く報告されている。様々な置換基の異なった配位子が購入可能であり、研究を進めやすいという利点がある。

以上のような考察により、研究対象とする系にはY型ゼオライトのスーパーケージ中に包蔵された $[\text{FeL}_2]^{2+}$ (L: 2座配位子)を選び、研究手法としてはメスbauer分光法を用いた。

実際に用いた配位子は、エチレンジアミン(en)、2-(アミノメチル)ピリジン(AMP)、2, 2'-ピビリジン(bpy)、1, 10-フェナントロリン(phen)、4, 4'-ジメチル-2, 2'-ピビリジン(dmbpy)、及び5, 6-ジメチル-1, 10-フェナントロリン(dmphen)である。図2-1にこれらの構造を示す。配位子の大きさ、したがってそれぞれ対応するトリス錯体の大きさはこの順に大きくなる。また、phenとdmbpyはほぼ同程度の大きさと考えられる。本研究においては、これら2座配位子による一連のトリス錯体をスーパーケージ中で合成し、歪みのかかり方を検討した。

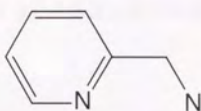
第2節 実 験

2. 1 試料調製

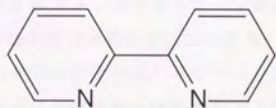
NaYゼオライトは(株)日化精工より触媒及び担体用のもの(商品記号SK-40)



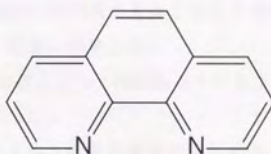
ethylenediamine
(en)



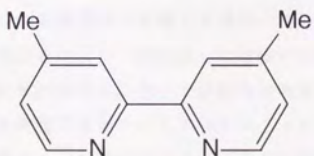
2-(aminomethyl)pyridine
(AMP)



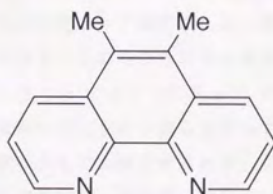
2,2'-bipyridine
(bpy)



1,10-phenanthroline
(phen)



4,4'-dimethyl-
2,2'-bipyridine
(dmbpy)



5,6-dimethyl-
1,10-phenanthroline
(dmphen)

図 2-1 用いた2座配位子

をパウダーとして購入した。カタログより、SK-40 の物性は以下の通りである。

粒子サイズ	1 ~ 2 μm
表面積	550 m^2/g
SiO_2	63.5 wt %
Al_2O_3	23.5 wt %
Na_2O	13.0 wt %

$\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=4\sim6$) はいずれも定量分析用のものを購入してそのまま用いた。使用後残った試薬は、試薬瓶中を窒素で置換しさらに窒素で満たした厚手のチャック付きビニール袋に入れ、暗所に保管した。

その他の試薬は特に断らない限り、通常の特級または一級試薬をそのまま用いた。

窒素ガスは乾燥窒素のボンベより導いて用いた。

蒸留水は使用直前に窒素を吹き込みながら2~3時間沸騰させたものを、室温にさまして用いた。メタノールは数時間窒素を吹き込んだ後に用いた。特に蒸留水は鉄の酸化も防ぐため、数滴の濃塩酸で pH 1~2 に調製したのち用いた。

Y型ゼオライト空孔中での $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の調製法として Lunsford ら^(10, 32) は、NaYゼオライトを Fe^{2+} でイオン交換した Fe^{11}Y ゼオライトを、2, 2'-ビピリジンの粉末と混合し、これを真空下で加熱して行っている。また、Kincaid ら^(33, 34) は Fe^{11}Y ゼオライトをビピリジンの溶液中で攪拌した後、蒸発乾固し、これを真空中で加熱して調製している。しかし、これらの方法では真空中で加熱することにより一度生成した錯体が分解し、さらに Fe^{2+} が Fe^{3+} に酸化されるおそれがある。そこで試料の加熱は行わなかった。また、彼らは行っていないが、本研究ではメスbauerアースペクトルの解釈を少しでも楽にするため、空孔中に錯体をつくった後でナトリウムイオンの溶液中で攪拌し、錯生成していないフリーな鉄イオンをナトリウムイオンでできる限り交換した。

$[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}/\text{zeolite}$ 、 $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}/\text{zeolite}$ (それぞれ Y型ゼオライトのスーパーページ中に $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 、 $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ が生成した試料を表す。以下その他の試料についても同様。) は次のように調製した。

6g の NaY ゼオライトを $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ の水溶液 (12.6 g/500 ml) 中で一

夜撪拌し Fe^{11}Y ゼオライトにする。ゼオライトをろ別し、ろ紙上で大量の水 (500~800 ml) で洗浄する。この青白い Fe^{11}Y ゼオライトを乾く前に配位子の水溶液 (bpy のときは飽和水溶液 250 ml、phen のときは 1g/250 ml) 中に移し、一夜撪拌する。こうして得たゼオライトをろ別し、先と同様に洗浄する。このゼオライトをさらに 1M NaCl 水溶液 250 ml 中で一夜撪拌する。このゼオライトをろ別し、ろ紙上でろ液が透明になるまで蒸留水で洗浄する。以上の操作はすべて窒素雰囲気下で行った。このようにして得たゼオライトを真空中で乾燥し、 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}/\text{zeolite}$ (桃赤色) 及び $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}/\text{zeolite}$ (橙赤色) を得た。 $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}/\text{zeolite}$ は空気中でも比較的安定だが、 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}/\text{zeolite}$ は錯体が分解、酸化されるようである。いずれの試料も真空デシケーター中に保存した。

$[\text{Fe}(\text{dmbpy})_3]^{2+}/\text{zeolite}$ 、 $[\text{Fe}(\text{dmphen})_3]^{2+}/\text{zeolite}$ の調製には、配位子が水にはほとんど溶けないため溶媒にメタノールを用い、またゼオライトが乾くと鉄が酸化されやすいので、ろ過は行わずデカンテーションにより分離した。2g の NaY ゼオライトを、 $\text{FeCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ のメタノール溶液 (0.9g/200 ml) 中で一夜撪拌し、 Fe^{11}Y ゼオライトにイオン交換する。デカンテーションにより上澄み液を除き、ビーカーの中で数回メタノールで洗浄した後、配位子のメタノール溶液を加え一夜撪拌する。dmbpy 溶液は 1.4 g/250 ml、dmphen 溶液は 100 mg/100 ml であった。先と同様にデカンテーションによりゼオライトを分離・洗浄後、約 1M の NaBr メタノール溶液 100 ml 中で一夜撪拌する。このゼオライトをろ別し、メタノールでろ液が透明になるまで洗浄した後、真空中で乾燥し試料とした。いずれの試料も薄褐色であった。

$[\text{Fe}(\text{AMP})_3]^{2+}/\text{zeolite}$ は乾燥した状態で空気に触れると容易に錯体が分解・酸化されるので調製、保存には注意を要する。6g の NaY ゼオライトを $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ の水溶液中で撪拌して得た Fe^{11}Y ゼオライトを、AMP の水溶液 (5.4g/125 ml) 中で一夜撪拌する。デカンテーションによりゼオライトを分離・洗浄後、1.8g の AMP を含んだ NaCl 水溶液 (2.8g/125 ml) 中で再び一夜撪拌する。ゼオライトをろ別し、ろ液が透明になるまで洗浄した後、湿ったまますぐにネジ口びんに移し窒素で満たしたビニール袋に入れ、冷凍庫中で保存した。

$[\text{Fe}(\text{en})_3]^{2+}/\text{zeolite}$ は酸素はもちろん水によっても錯体が分解してしまうので、

細心の注意がいる。メタノールは、ゼオライトにより水分を除いたものに乾燥窒素を数時間吹き込み、すぐに使用した。また錯体の分解を最小限にするためナトリウムイオンの溶液中での搅拌は行わなかった。約 4g の NaY ゼオライトを 150°C の乾燥機中で数日乾燥し、さらに使用直前に真空中で 400°C 、2時間加熱し、ゼオライトに吸着していた水分を除く。 $\text{FeCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ のメタノール溶液 (1g/200 ml) 中にこの乾燥ゼオライトを空気に直接触れないようにして移し、一夜搅拌する。デカンテーションによりゼオライトを分離し軽く洗浄した後、無水エチレンジアミンのメタノール溶液を加え、さらに一夜搅拌する。デカンテーションにより上澄み液を除き、エチレンジアミンを含んだメタノールで数回洗浄した。乾く前に、極力空気に触れないようにして測定に供した。

ゼオライト中の錯体との比較に用いた多結晶の錯体は、文献⁽³⁷⁻³⁹⁾を参考にして合成した。過塩素酸塩は、 Fe^{2+} と3倍当量の配位子を加えた溶液に過塩素酸ナトリウム飽和溶液を加えて生じた沈殿を特に生成せず用いた。塩化物塩は同様の溶液に大過剰の塩化ナトリウム飽和溶液を加え、それでも沈殿を生じない場合は混合溶液を濃縮して結晶を得た。この粗製物を適当な溶媒で再結晶して精製した。

2. 2 測定

試料の元素分析は、各試料を酸で分解した溶液を、ICP 発光分光分析法及び原子吸光・蛍光分光分析法により分析した。分解法は試料 200 mg、ふっ化水素酸 5 ml、王水 15 ml をテフロン製密封容器に入れ、マイクロ波加熱装置により、加熱・冷却を繰り返し (300W 2分、550W 2分、550W 2分) で分解し、これにふっ化水素酸のマスキング剤として飽和ホウ酸 6 ml を加え、再び加熱 (300W 3分) して行った。

紫外・可視スペクトルの測定は、溶液試料の吸収スペクトルは厚さ 1 cm の石英セルを用い、通常の方法によった。懸濁液試料の吸収スペクトルは、直径 7 cm の積分球を用いて測定した。特に酸化されやすい試料の場合は、ふた付のセルを用いた。粉末試料の拡散反射スペクトルは、セロテープに試料を付着させ、同じ積分球を用いて測定した。リファレンスには積分球の内側にもともと塗布してあった BaSO_4 を用いた。一般に拡散反射スペクトルにおいては、吸光度に対応して縦軸にケルカーム関数の対数をとることが多いが、ベースラインが大きく傾くので

相対拡散反射率の対数（吸光指数）をとった。

粉末X線回折（XRD）の測定は、Cu K α 線を用い、15 mA、35 kV の条件で通常の方法により行った。ゼオライトの試料は測定中に剥落しやすいので、場合には試料マウント部が 5mm x 5mm のセルを用いた。

メスバウアースペクトルは、線源に ^{57}Co を分散させた Rh 箔、検出器に比例計数管、スペクトルの標準には ^{57}Fe の箔（ α -iron）を用いて通常の透過法によった。すべての測定において試料はクライオスタット中に装着し、真空を保ち空気に触れないようにした。78K の測定には液体窒素を用いた。乾燥すると特に酸化されやすい $[\text{Fe}(\text{en})_3]^{2+}/\text{zeolite}$ や $[\text{Fe}(\text{AMP})_3]^{2+}/\text{zeolite}$ は、湿ったままクライオスタットに装着し、そのまま真空乾燥したのち測定した。ピークの分離・解析はガウシアンを重ね合わせとしてフィッティングするプログラム（YOTARO、PC98用）を用いて行った。

赤外吸収スペクトルは、直径 1 cm の KBr disk をつくり、通常の方法によった。

尚、ESR や XPS の測定も行ったが、それらの結果は極めて複雑でいまだに解析ができないため、本論文においては割愛した。

第3節 結果と考察

3. 1 元素分析

表 2-1 に元素分析の結果とそれから求められるスーパーケージ 1 つ当たりの鉄原子数、さらにそれにメスバウアースペクトルの面積強度比をかけて求めたスーパーケージ 1 つ当たりの錯体数を示す。ゼオライトの骨格に由来する Al と Si の比（Al/Si）は本来一定の値を示すはずだがばらつきが大きく、従って確度の良い結果では決していないと思われる。

3. 2 紫外・可視スペクトル

それぞれの試料について、Y 型ゼオライトのスーパーケージ中に目的のトリス錯体が生成していることを紫外・可視スペクトルにより確認した。図 2-2、図 2-3 に $[\text{Fe}(\text{en})_3]^{2+}/\text{zeolite}$ のメタノール懸濁液の吸収スペクトルと

表 2-1 元素分析の結果

	Fe (%)	Al (%)	Si (%)	Na (%)	K (%)	Al/Si *	スーパーケージ1つ 当たりの鉄原子数 †	面積強度 † (%)	スーパーケージ1つ 当たりの結晶数 ‡
NaY zeolite	0.07	29.3	72.1	7.4	0.14	0.42	0.04	-----	-----
[Fe(en) ₃] ²⁺ /zeolite	2.01	10.9	44.7			0.26	1.24	64.9	0.81
[Fe(AMP) ₃] ²⁺ /zeolite	3.01	10.9	45.9			0.25	1.86	65.9	1.23
[Fe(bpy) ₃] ²⁺ /zeolite	0.68	10.5	45.9			0.24	0.45	38.1	0.17
[Fe(phen) ₃] ²⁺ /zeolite	0.85	12.3	37.4	3.9	0.17	0.34	0.47	65.3	0.31
[Fe(dmbpy) ₃] ²⁺ /zeolite	0.86	10.3	41.7			0.26	0.57		

* 原子数比

† Fe と Al の比より求めた

‡ メスバウアースペクトルの面積強度

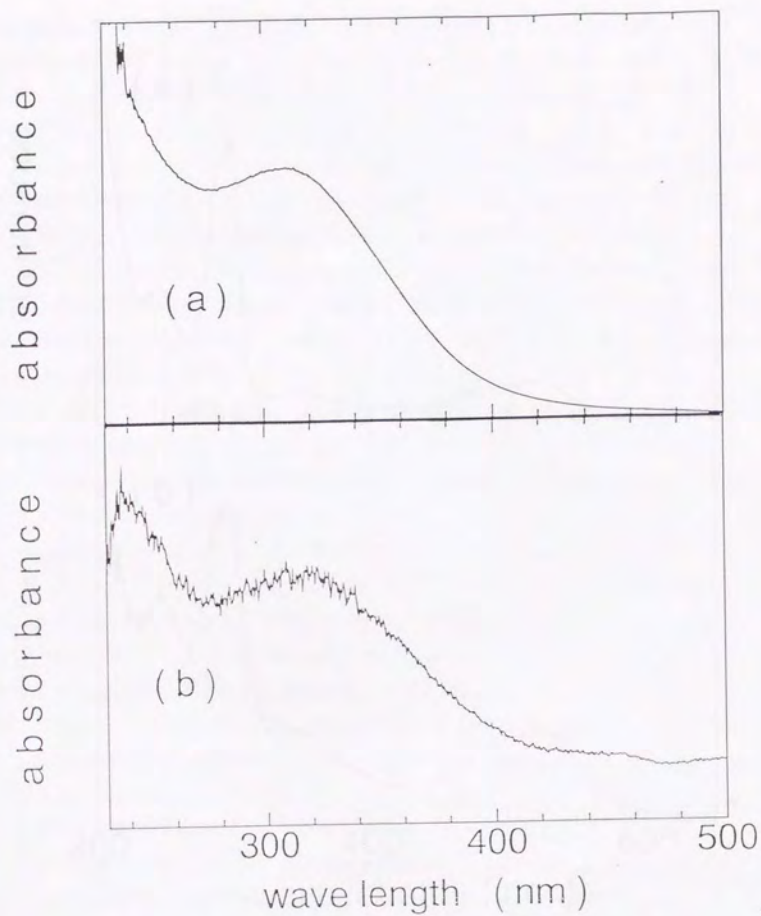


図 2-2 紫外・可視 吸収スペクトルの比較

(a) $[\text{Fe}(\text{en})_3](\text{ClO}_4)_2$ のメタノール溶液

(b) $[\text{Fe}(\text{en})_3]^{2+}/\text{zeolite}$ の懸濁液 (メタノール中)

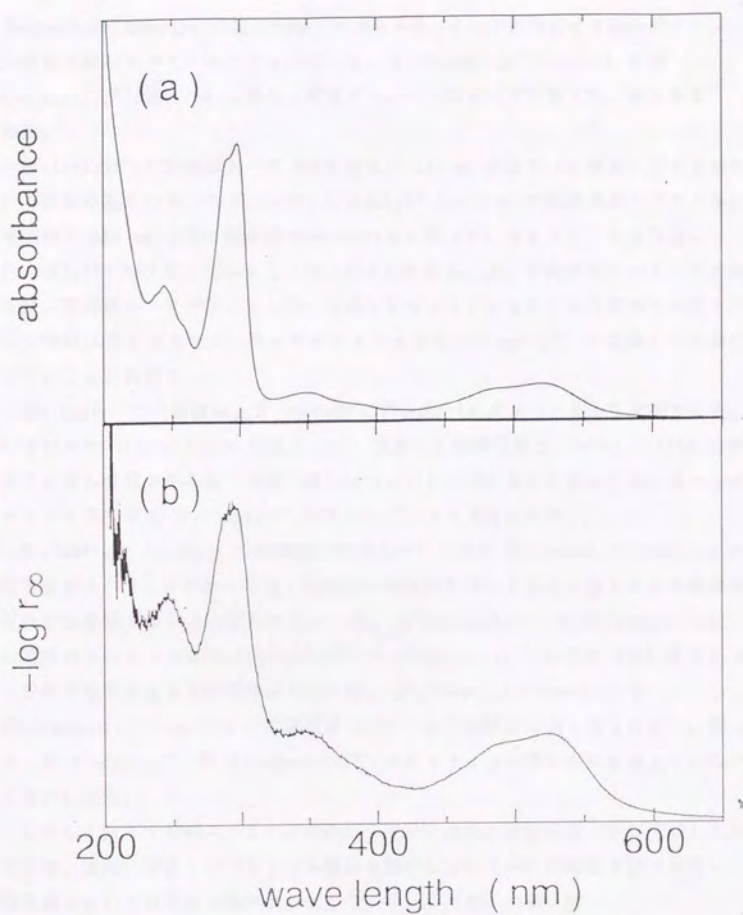


図 2-3 紫外・可視スペクトルの比較
 (a) $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ のメタノール溶液 (吸収)
 (b) $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}/\text{zeolite}$ (拡散反射)

[Fe(bpy)₃]²⁺/zeolite の拡散反射スペクトルを、それぞれ対応する錯体のメタノール溶液の吸収スペクトルとともに示した。([Fe(AMP)₃]²⁺/zeolite 及び [Fe(phen)₃]²⁺/zeolite の紫外・可視スペクトルはそれぞれ第3章、第4章を参照。)

[Fe(en)₃]²⁺ の溶液のスペクトルを見ると 320 nm 付近に CT 遷移によると思われる吸収の極大がみられる。一方、[Fe(en)₃]²⁺/zeolite の懸濁液のスペクトルにも同様に 320 nm 付近に吸収極大がみられる。従って、ゼオライトの空孔中に [Fe(en)₃]²⁺ が生成していることがこれよりわかる。尚、懸濁液のスペクトルの測定後、懸濁液をミリポアフィルターを通してゼオライトを除いたろ液のスペクトルには吸収は全く見られず、従ってゼオライトより [Fe(en)₃]²⁺ が溶出しているのではないことがわかる。

[Fe(bpy)₃]²⁺ の溶液および [Fe(bpy)₃]²⁺/zeolite のスペクトルを比較すると、いずれにも 440nm~570nm 付近に MLCT 遷移による吸収帯と、240nm、290nm に配位子による吸収が見られ、ほぼ一致したスペクトルであることがわかる。従ってゼオライト空孔中に [Fe(bpy)₃]²⁺ が生成していると考えられる。

[Fe(AMP)₃]²⁺/zeolite の懸濁液の吸収スペクトルや [Fe(phen)₃]²⁺/zeolite の拡散反射スペクトルにおいても、それぞれ溶液のスペクトルと一致した錯体が空孔中に生成していると思われる。一方、[Fe(dmbpy)₃]²⁺ や [Fe(dmphen)₃]²⁺ の溶液のスペクトルには [Fe(bpy)₃]²⁺ や [Fe(phen)₃]²⁺ に似た MLCT 遷移による吸収と配位子による吸収が見られるが、[Fe(dmbpy)₃]²⁺/zeolite や [Fe(dmphen)₃]²⁺/zeolite の拡散反射スペクトルには吸収は全く見られない。従って、[Fe(dmbpy)₃]²⁺ や [Fe(dmphen)₃]²⁺ はゼオライトの空孔中に生成していないことがわかる。

しかし、紫外・可視スペクトルのみからでは、本当に錯体が空孔中に生成しているのか、表面に吸着している錯体を観測しているかの判断は十分ではない。懸濁液において試料から錯体が溶出してこないことや、あるいは [Fe(phen)₃]²⁺/zeolite の表面をソックスレー抽出法によりメタノールで一週間洗浄したところ、抽出液中に錯体は検出されず、また洗浄前後で試料のメスバウアースペクトルに変化はなかったことなどは、いずれもゼオライト表面に錯体が存在しないことを示すものである。だが、これらは錯体が空孔中に存在することによって

生ずる現象を観測しているのではないので、やはり不十分であろう。

3. 3 XRD

紫外・可視スペクトルからのみでは空孔中での錯体の生成を判断するには不十分であると思われる。そこで、XRD によって錯体がスーパーケージ中に生成していることを判断した。Lunsford らによると、Y 型ゼオライトの XRD パターンにおいて相対ピーク強度は $[220] > [311]$ であるが、スーパーケージ中に錯体が生成すると逆転して $[220] < [311]$ となることが報告されている^(10, 32)。この変化は、3 種のイオン交換サイトに錯生成していないフリーなカチオンがランダムに分布していると $[220] > [311]$ となるが、もし Site I と Site II (図 1-3 参照。尚、原論文と本論文でサイトの名称が異なっている。) のみに分布していると逆転して $[220] < [311]$ になると述べている。

実際 XRD パターンのシミュレーションにより確認したところ、スーパーケージに面している Site I の占拠率を、ソーダライトケージと六角柱構造の境界に位置する Site II の占拠率に対して小さくしていくと、ピーク強度比は逆転して $[220] < [311]$ となった。このことは、Site I は最も容易にイオン交換可能なサイトであり、もしスーパーケージ中に錯イオンのような陽電荷が存在するとその静電的な反発により Site I から Site II へカチオンが移動するためと解釈できる。

図 2-4 に Fe^{11}Y ゼオライトのみ、 NaY ゼオライトの表面に $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ を水溶液から吸着させたもの、および $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}/\text{zeolite}$ の XRD パターンを示した。 Fe^{11}Y ゼオライトのパターンにおいては $[220] > [311]$ となっている。またゼオライトの表面に $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ が吸着しているものについても同様に $[220] > [311]$ となっている。しかし、 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}/\text{zeolite}$ の XRD パターンにおいては $[220] < [311]$ とピーク強度比は逆転しており、従ってスーパーケージ中に $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ が存在していることがわかる。

$[\text{Fe}(\text{en})_3]^{2+}/\text{zeolite}$ 、 $[\text{Fe}(\text{AMP})_3]^{2+}/\text{zeolite}$ および $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}/\text{zeolite}$ の XRD パターンにおいて、いずれも同様な相対ピーク強度の逆転が見られ、これらの錯体がスーパーケージ中に存在していることが確認された。なお、 $[\text{Fe}(\text{en})_3]^{2+}/\text{zeolite}$ と $[\text{Fe}(\text{AMP})_3]^{2+}/\text{zeolite}$ は、先に述べたように、乾燥していると瞬時に酸化されてしまうので、すでに酸化してしまった試料を測定したこ

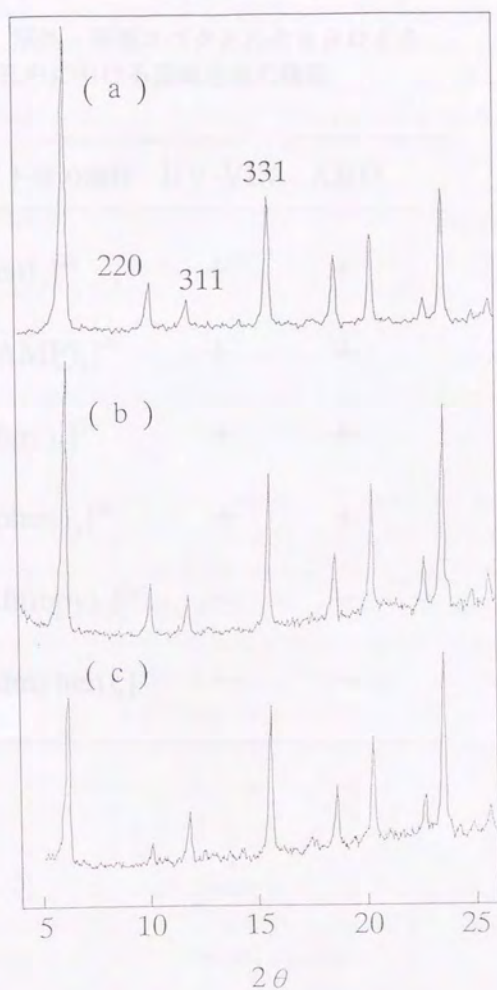


図 2-4 XRD パターンの変化
 (a) Fe³⁺Y ゼオライト
 (b) ゼオライト表面に [Fe(bpy)₃]²⁺ を吸着させたもの
 (c) [Fe(bpy)₃]²⁺/zeolite

表 2-2 紫外・可視スペクトルとXRDによる
空孔中における錯体生成の確認

ゼオライト中の錯体	UV-VIS	XRD
$[\text{Fe}(\text{en})_3]^{2+}$	+	+
$[\text{Fe}(\text{AMP})_3]^{2+}$	+	+
$[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$	+	+
$[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$	+	+
$[\text{Fe}(\text{dmbpy})_3]^{2+}$	—	—
$[\text{Fe}(\text{dmphen})_3]^{2+}$	—	—

とになる。しかし、カチオンのイオン交換サイトでの分布は試料調製時に決まり、酸化される前に真空中で乾燥されるとその分布は固定されると考えられるので、この判定に問題はない。また、注目すべきことは $[\text{Fe}(\text{en})_3]^{2+}/\text{zeolite}$ や $[\text{Fe}(\text{AMP})_3]^{2+}/\text{zeolite}$ のパターンでは、[220] の反射は非常に弱くノイズに隠れてしまうほどであった。元素分析の結果(表2-1)より、 $[\text{Fe}(\text{en})_3]^{2+}$ や $[\text{Fe}(\text{AMP})_3]^{2+}$ は $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ や $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ に比べ1つの空孔中の錯体の数が多く、それだけ Site 1 に存在するフリーなカチオンが受ける静電的反発は大きいと思われる。このため、Site 1 の占拠率が低くなり、[220] の反射が [311] に対してより弱くなったと考えられる。

一方、 $[\text{Fe}(\text{dmbpy})_3]^{2+}/\text{zeolite}$ や $[\text{Fe}(\text{dmphen})_3]^{2+}/\text{zeolite}$ の XRD パターンにおいては、このようなピーク強度比の逆転は見られなかった。従って、 $[\text{Fe}(\text{dmbpy})_3]^{2+}$ や $[\text{Fe}(\text{dmphen})_3]^{2+}$ はスーパーケージ中に存在しないと結論できる。この結果は紫外・可視スペクトルの結果と矛盾しない。

表2-2に紫外・可視スペクトル及び XRD による判定の結果をまとめて示す。この表から明らかに、 $[\text{Fe}(\text{en})_3]^{2+}$ 、 $[\text{Fe}(\text{AMP})_3]^{2+}$ 、 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 、 $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ は Y 型ゼオライトのスーパーケージ中に生成可能であるが、 $[\text{Fe}(\text{dmbpy})_3]^{2+}$ 、 $[\text{Fe}(\text{dmphen})_3]^{2+}$ は空孔中に存在できない。これは比較的小さな錯体分子はスーパーケージの限られた空間に入るが、大きな分子には空間的な無理があることを示している。ただし、ほぼ同じ大きさと考えられるのに $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ は入り、 $[\text{Fe}(\text{dmbpy})_3]^{2+}$ は入らないという結果は注目に値する。これはゼオライト骨格と分子の立体的な関係に起因するものと考えられる。詳しくは、後に空孔中での分子の存在状態のモデルを提出するときに述べる。

3. 4 メスバウアースペクトル

スーパーケージ中にトリス錯体が生成した試料、 $[\text{Fe}(\text{en})_3]^{2+}/\text{zeolite}$ 、 $[\text{Fe}(\text{AMP})_3]^{2+}/\text{zeolite}$ 、 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}/\text{zeolite}$ 、 $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}/\text{zeolite}$ について 78K においてメスバウアースペクトルを測定した。図2-5 に $[\text{Fe}(\text{en})_3]^{2+}/\text{zeolite}$ のメスバウアースペクトルを $[\text{Fe}(\text{en})_3](\text{ClO}_4)_2$ 多結晶のスペクトルとともに示す。多結晶のスペクトル(図2-5 a)には高スピン状態の 2

価の鉄によるダブルレット (異性体シフト $I.S.=1.09$ mm/s, 四極分裂 $Q.S.=1.73$ mm/s) と高スピン3価の鉄によるダブルレット ($I.S.=0.52$ mm/s, $Q.S.=1.77$ mm/s) が見られる。前者は錯体の鉄によるもの、後者は錯体の一部酸化されて生じた鉄によるものと帰属できる。特に錯体による吸収に注目し、このスペクトルと $[Fe(en)_3]^{2+}/zeolite$ のスペクトルを比較すると、線幅が広がっていることを除いてほぼ同じ位置にダブルレット ($I.S.=1.05$ mm/s, $Q.S.=1.89$ mm/s) が観測される。このダブルレットはもちろん空孔中の錯体によるものと考えられ、ほぼ同じメスパワーパラメーターを示すことから、空孔中での錯体の存在状態は多結晶における状態とほぼ同じと思われる。なお、 $[Fe(en)_3]^{2+}/zeolite$ のスペクトルに見られた $Q.S.$ の小さなダブルレット ($I.S.=0.53$ mm/s, $Q.S.=0.53$ mm/s) は3価の鉄による吸収であり、イオン交換サイトに位置する錯体をつくっていないフリーな鉄イオンが酸化されたものと考えられる。

78K における $[Fe(AMP)_3]^{2+}/zeolite$ のメスパワーースペクトル (第3章 図3-6 b 参照) は複雑である。配位子が2座で非対称なのでトリス錯体には fac-型と mer-型の異性体が考えられ、さらにいずれの錯体もスピנקロスオーバー現象を示す可能性がある。このため高スピン状態と低スピン状態も考慮しなければならない。78K におけるピークの帰属は第3章で詳述することにして結論のみをここで述べると、fac-型の異性体は高スピンと低スピンのものが混在し、mer-型の異性体は高スピンのもののみ、その他にイオン交換サイトに位置するフリーな3価の鉄イオンによる吸収が共存している。fac- $[Fe(AMP)_3](ClO_4)_2$ 多結晶のメスパワーースペクトルは、293K (図3-5 a) では高スピンによる非対称なダブルレット ($I.S.=0.85$ mm/s, $Q.S.=1.50$ mm/s) を、78K (図3-6 a) では低スピンによるシングレット ($I.S.=0.52$ mm/s) を示した。 $[Fe(AMP)_3]^{2+}/zeolite$ の78K でのスペクトルで fac-型の低スピンによる吸収はシングレット ($I.S.=0.57$ mm/s) で多結晶のものとはほぼ同じ値を示し、また293K では多結晶のものと同じような高スピンによる非対称なダブルレットが観測された。従って、fac- $[Fe(AMP)_3]^{2+}$ はスーパーケージ中で対応する多結晶と同じ状態で存在していることがわかる。

図2-6に $[Fe(bpy)_3]^{2+}/zeolite$ の78K におけるメスパワーースペクトルを、 $[Fe(bpy)_3]Cl_2 \cdot 7H_2O$ 多結晶のスペクトルとともに示す。多結晶のスペクトル (図2-6 a) には $Q.S.$ の小さい2価低スピンの鉄によるダブルレット

(I.S.=0.39 mm/s, Q.S.=0.32 mm/s)が見られる。一方、 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}/\text{zeolite}$ のスペクトル(図2-6 b)は、3組のダブルレットより構成されていると考えられる。今、Q.S.の大きい順にA, B, Cと呼ぶことにする。図2-7に示したスペクトルは、 Fe^{11}Y ゼオライトを Na^+ の水溶液中で一夜攪拌したゼオライト、すなわち配位子溶液中での攪拌を行わなかったゼオライトのスペクトルである。このスペクトルと $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}/\text{zeolite}$ のスペクトル(図2-6 b)の比較により、最もQ.S.の大きいダブルレットAと最も小さいダブルレットCはイオン交換サイトに存在するフリーな鉄イオンによる吸収であり、それらのI.S.やQ.S.の値よりダブルレットAは2価の鉄イオン、ダブルレットCは3価の鉄イオンと帰属できる。ダブルレットB(I.S.=0.54 mm/s, Q.S.=1.39 mm/s)は配位子の溶液中で攪拌することにより現れる特徴的な吸収であり、紫外・可視スペクトルにより $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の存在が確認されているので、このダブルレットはスーパーケージ中に存在する $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ による吸収と帰属できる。このダブルレットBと多結晶のダブルレットを比較すると、ゼオライト空孔中のものの方がI.S.は大きく、Q.S.は2価の低スピン状態のものとしては異常といってよいほど大きい。

一般に異性体シフトI.S.は観測している原子核の位置における電子密度に依存するもので、鉄の場合、電子密度が小さくなるとI.S.は大きくなる。核位置に存在確率をもつものはs軌道の電子のみであるが、p軌道やd軌道の電子もI.S.に関係している。つまり、もしこれらの軌道の電子の存在確率が核に近い方に高ければその分だけ核電荷の遮蔽効果が強くなり、結果としてs電子軌道は広がる。すると、核位置の電子密度は低くなり、I.S.は大きくなる。その逆に電子の存在確率が核から遠い方に高くなれば、I.S.は小さくなる。すなわち、錯体で考えると、配位結合が長くなればI.S.は小さくなり、逆に短くなればI.S.は大きくなる。実際、 $[\text{Fe}(\text{acac})_3]$ やフェロセンは圧力をかけるとI.S.が大きくなることが報告^(40, 41)されている。

さて、話を戻すと、スーパーケージ中の $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ のI.S.は多結晶のI.S.より大きかった。これは配位結合が短くなったためと解釈できる。スーパーケージ中において錯体はゼオライト骨格より圧力を受けていると考えられる。

次に、Q.S.について述べる。一般にQ.S.は観測している原子核の感じている電場勾配によって生じる。六配位の錯体で考えると、理想的な正八面体型ならば電

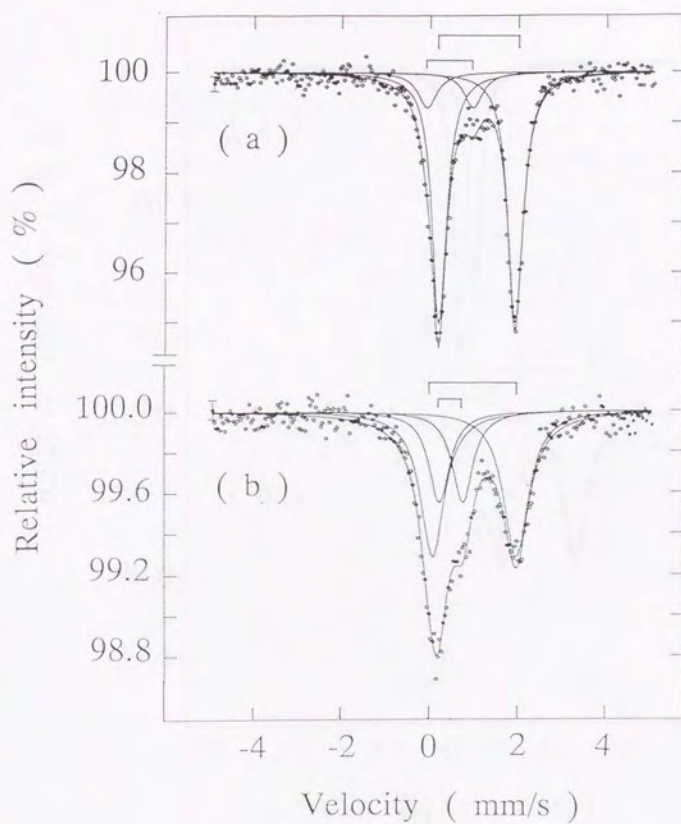


図 2-5 メスバウアースペクトルの比較 (78K)
 (a) $[\text{Fe}(\text{en})_3](\text{ClO}_4)_2$ 多結晶
 (b) $[\text{Fe}(\text{en})_3]^{2+}/\text{zeolite}$

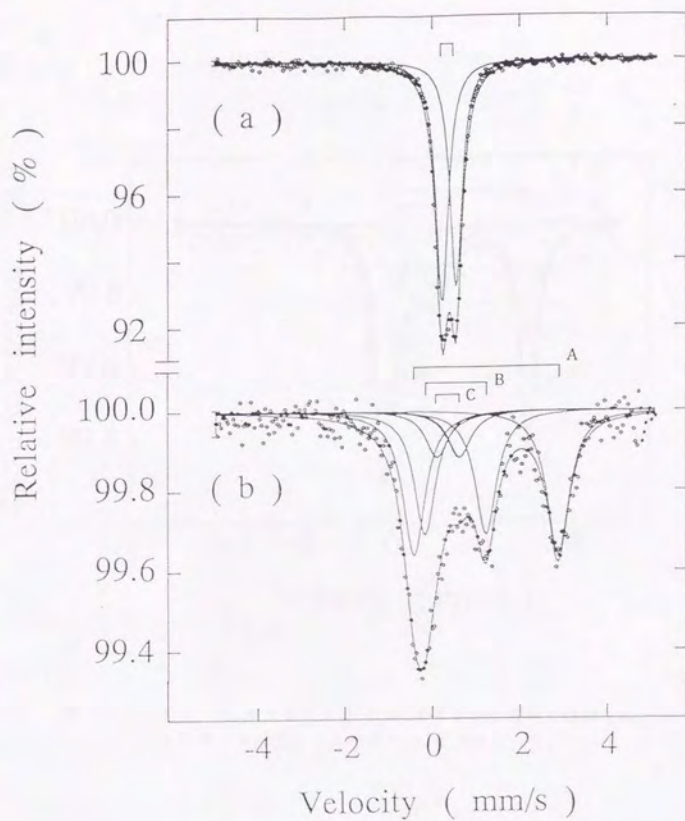


図 2-6 メスバウアースペクトルの比較 (78K)
 (a) $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 多結晶
 (b) $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}/\text{zeolite}$

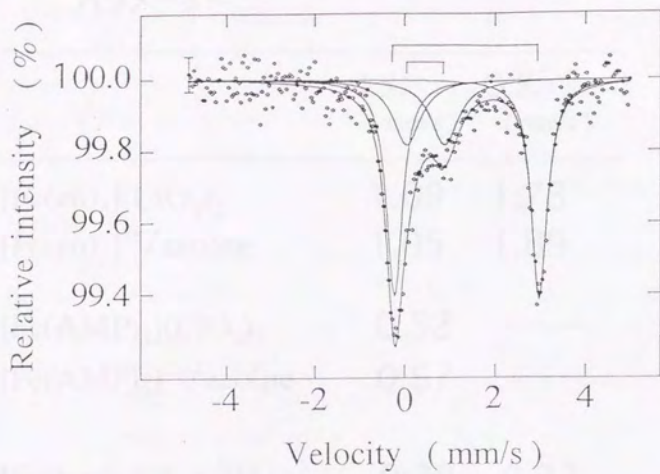


図 2-7 Fe^{3+}Y ゼオライトを Na^+ イオンの溶液中で攪拌したもののメスバウアースペクトル (78K)

表 2-3 $[\text{FeL}_3]^{2+}$ 錯塩多結晶および Y 型ゼオライト
空孔中の $[\text{FeL}_3]^{2+}$ 錯イオンのメスbauer
パラメーター

	I.S. (mm/s)	Q.S. (mm/s)
$[\text{Fe}(\text{en})_3](\text{ClO}_4)_2$	1.09	1.73
$[\text{Fe}(\text{en})_3]^{2+}/\text{zeolite}$	1.05	1.89
$[\text{Fe}(\text{AMP})_3](\text{ClO}_4)_2$	0.52	——
$[\text{Fe}(\text{AMP})_3]^{2+}/\text{zeolite}$	0.57	——
$[\text{Fe}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.39	0.32
$[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}/\text{zeolite}$	0.54	1.39
$[\text{Fe}(\text{phen})_3]\text{Cl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.40	0.26
$[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}/\text{zeolite}$	0.54	1.41

子は等方的に配置されているので Q.S. は生じない。しかし、電子の配置の異方性が大きくなると核位置に電場勾配が生じ Q.S. の値はその大きさに従い大きくなる。よって、Q.S. の大きさは正八面体型からのずれの程度を表すと考えられる。

スーパーケージ中の $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ は異常に大きい Q.S. の値を示した。従って錯体はスーパーケージ中でゼオライト骨格により正八面体型から大きくゆがめられていると解釈できる。このことは、I.S. の解釈より錯体はゼオライト骨格により押し縮められているということと矛盾しない。

$[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}/\text{zeolite}$ (第4章 図4-5 参照) と $[\text{Fe}(\text{phen})_3]\text{Cl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 多結晶の 78K におけるメスバウアースペクトルは bpy 錯体のスペクトルとほぼ同様のものであった。従って同じように考えることができ、 $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ もスーパーケージ中ではゼオライト骨格により押し縮められ、かつ正八面体型から大きくゆがめられていると考えられる。

表2-3 にスーパーケージ中の錯体のメスバウアーパラメーターを対応する多結晶のものとともに示した。

3. 5 錯体の存在状態のモデル

ここまでの議論を一度まとめると次のようになる。

$[\text{Fe}(\text{en})_3]^{2+}/\text{zeolite}$	スーパーケージ中に生成し、大きな歪みはない。
$[\text{Fe}(\text{AMP})_3]^{2+}/\text{zeolite}$	" " "
$[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}/\text{zeolite}$	" "、大きな歪みを受けている。
$[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}/\text{zeolite}$	" " "
$[\text{Fe}(\text{dmbpy})_3]^{2+}/\text{zeolite}$	スーパーケージ中に存在できない。
$[\text{Fe}(\text{dmphen})_3]^{2+}/\text{zeolite}$	" "

小さな錯体はスーパーケージ中で歪みを受けずに存在し、少し大きくなると歪みを受けるようになる。さらに大きくなるとスーパーケージ中に存在できなくなるということがわかる。

さてこれより後の議論においては、ゼオライト中に生成するが大きな歪みを受けていると考えられる試料、 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}/\text{zeolite}$ と $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}/\text{zeolite}$ に注目し、ゼオライト空孔中でのこれらの錯体の存在状態を検討することにする。

まず、bpy と phen の配位子の大きさについて考えると、phen の方がその 5, 6 位の炭素の分だけ大きい。よって錯体の大きさも、 $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ の方が $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ より大きい。従ってスーパーケージ中では $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ の方がより大きな歪みがかかっていると予想される。Q. S. は正八面体型からの歪みの程度を表していると考えられるので、 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}/\text{zeolite}$ と $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}/\text{zeolite}$ の示した Q. S. の値を比べると (表 2-3)、それぞれ 1.39 mm/s, 1.41 mm/s とはほぼ同じ値である。すなわち、予想に反して $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ と $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ は同じような歪みを受けていると考えられる。このように考えると、phen の 5, 6 位の炭素はゼオライト骨格から受ける歪みには関与していないことが推察される。

また、先にも指摘したが、 $[\text{Fe}(\text{dmbpy})_3]^{2+}$ は $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ とほぼ同じ大きさであるのに、 $[\text{Fe}(\text{dmbpy})_3]^{2+}$ はスーパーケージ中に存在できないことも注目に値する。つまり、bpy の 4, 4' 位にある 2 つのメチル基はゼオライト骨格とぶつかってしまうと考えられる。

これら 2 つのことを考慮に入れ、 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ や $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ のスーパーケージ中での存在状態のモデルを推定した。図 2-8 に $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ の推定図を示す。錯体はその 3 回軸とスーパーケージの 3 回軸を重ね、さらに 3 つの配位子をそれぞれ 12 員環開口部の方へ向けて存在している。3 回軸方向より見た推定図を図 2-9 に示す。また、図 2-10 はこれを模式的に描いたものである。このように推定すると、phen の 5, 6 位の炭素は開口部の中心に向かっていているため歪みには関与せず、また bpy の 4, 4' 位にメチル基があるとゼオライト骨格とぶつかってしまうことがよく説明できる。

なお、このように推定すると phen の 5, 6 位にメチル基のついた dmphen のトリス錯体、 $[\text{Fe}(\text{dmphen})_3]^{2+}$ もスーパーケージ中に存在し得ると予想されるが、実際にはスーパーケージ中に存在できなかった。これは、dmphen が 12 員環開口部の径よりも大きく、配位子自体が空孔に入れないためと考えられる。

さて、このように推定されたモデルから 2 つのことが予想され得る。1 つは、模

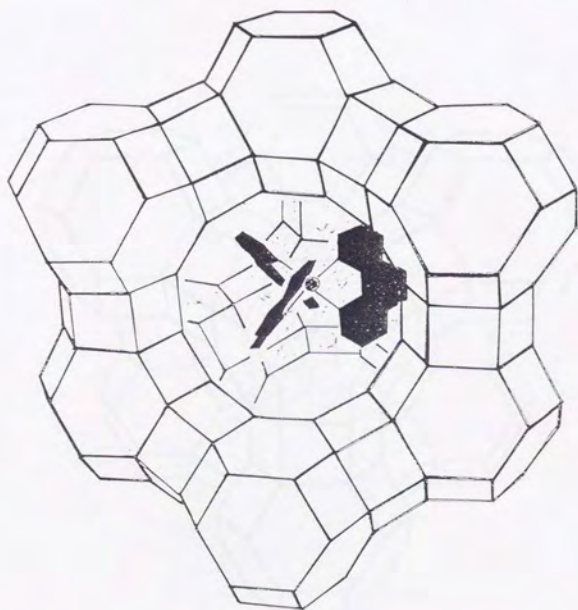


図 2-8 スーパーケージ中の $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ の存在状態の推定図

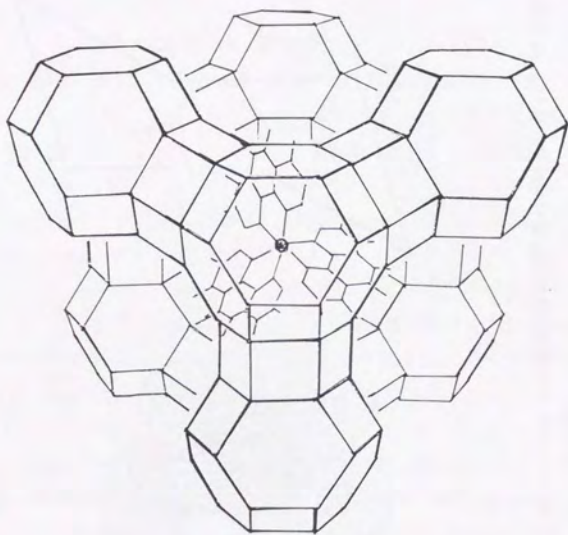


図 2-9 スーパーケージ中の $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ の存在状態の推定図
(3 回軸方向より投影)

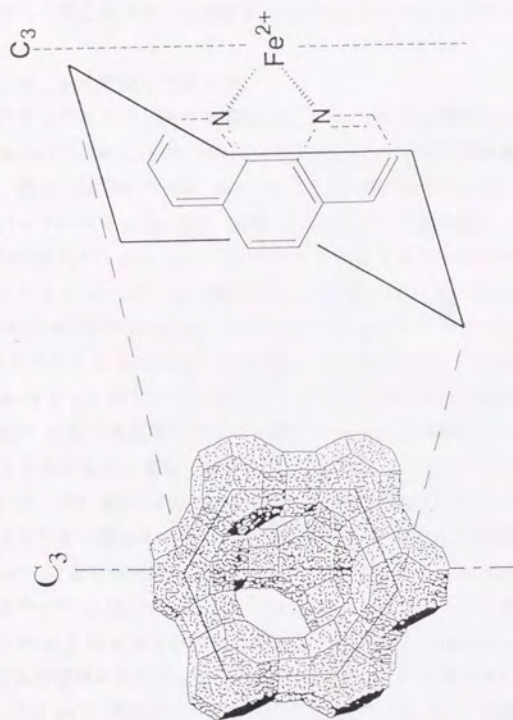


図 2-10 ゼオライトの構造および空孔中の $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ の存在状態
(模式図)

式図(図2-10)を見れば明らかなように、1つの配位子中の2つのピリジン環は、本来等価なものであったのが、スーパーケージ中では非等価になっていることである。もう1つは、もし錯体が正八面体型ならば1つの配位子のつくる平面は3回軸に対して 30° の角度をもつが、ゼオライト開口部の形状との関係から立体障害をより小さくするため、配位子は3回軸に平行になる方向へ、すなわち正八面体型から三角柱型の方へ3回軸まわりにねじれているということが予想される。

3. 6 赤外吸収スペクトル

まず2つのピリジン環が非等価になっていることを確かめるため、 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}/\text{zeolite}$ と $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}/\text{zeolite}$ の赤外吸収スペクトルの測定を行い、特に $650\text{ cm}^{-1} \sim 900\text{ cm}^{-1}$ のピリジン環まわりの C-H 面外変角振動による吸収バンドに注目した。図2-11には (a) $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、(b) $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}/\text{zeolite}$ 、(c) Fe^{11}Y ゼオライトのスペクトル、および (d) 差スペクトル [(b)-(c)] を、図2-12には同様に、(a) $[\text{Fe}(\text{phen})_3]\text{Cl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、(b) $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}/\text{zeolite}$ 、(c) Fe^{11}Y ゼオライトのスペクトル、および (d) 差スペクトル [(b)-(c)] を示した。 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ のスペクトル(図2-11a)において、 730 cm^{-1} 付近の吸収帯は6員環の変形によるもの、 780 cm^{-1} 付近の吸収帯がピリジン環まわりの4つの隣接した C-H の面外変角振動によるものである。また、 $[\text{Fe}(\text{phen})_3]\text{Cl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ のスペクトル(図2-12a)において、 720 cm^{-1} 付近の吸収帯は6員環の変形によるもの、 780 cm^{-1} 付近の吸収帯はピリジン環まわりの3つの隣接した C-H の面外変角振動によるもの、 850 cm^{-1} 付近の吸収帯は phen の5, 6位の隣接する C-H 面外変角振動によるものである⁽⁴²⁻⁴⁴⁾。 $[\text{Fe}(\text{phen})_3]\text{Cl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ のスペクトルでは、注目すべきピリジン環まわりの C-H による吸収帯の強度は強くないので、 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ のスペクトルを用いて主に議論を進める。 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}/\text{zeolite}$ の赤外スペクトル(図2-11b)には、 730 cm^{-1} 付近に肩として現れたものと、 760 cm^{-1} 付近に幅広い吸収が観測された。このスペクトルでは不明瞭なので、 Fe^{11}Y ゼオライトのスペクトルを差し引いた差スペクトル(図2-11d)を見ると、いずれの吸収もピークとしてははっきりと見出された。ピークの帰属は、 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ のスペクトルとの比較から、 730 cm^{-1} 付近の吸収は6員環の変形によるもの、 760 cm^{-1} 付近の幅広い

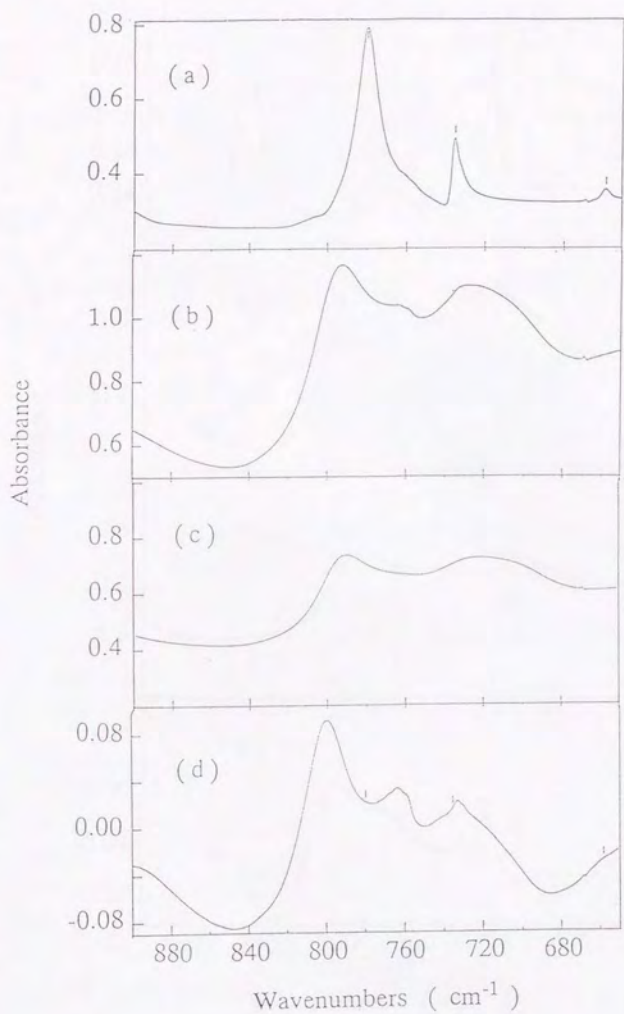


図 2-11 赤外吸収スペクトルの比較

(a) $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 多結晶

(b) $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}/\text{zeolite}$

(c) Fe^{III}Y ゼオライト

(d) 差スペクトル $[(b)-(c)]$

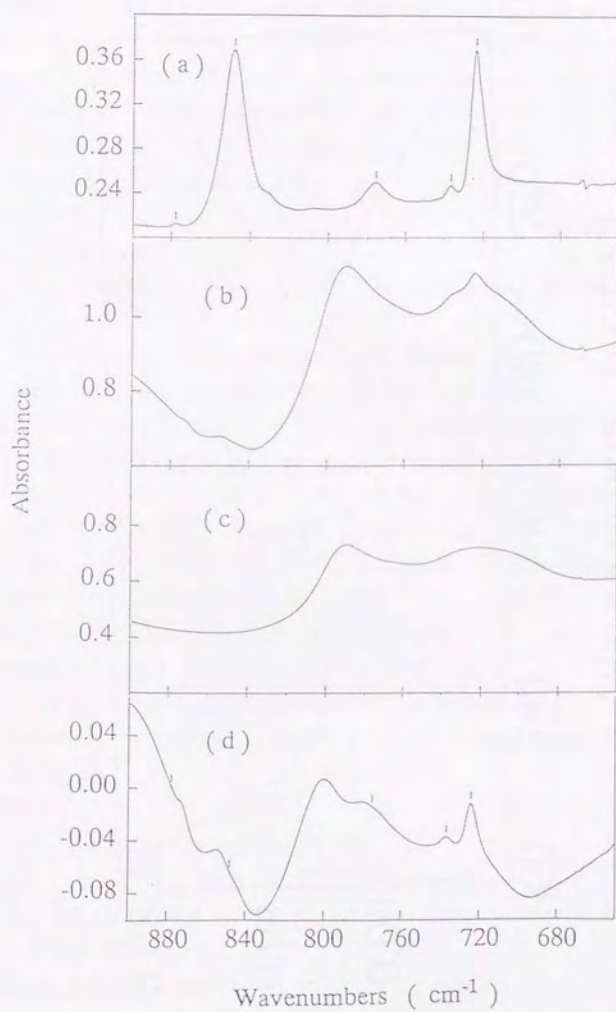


図 2-12 赤外吸収スペクトルの比較
 (a) $[\text{Fe}(\text{phen})_3]\text{Cl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 多結晶
 (b) $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}/\text{zeolite}$
 (c) Fe^{III}Y ゼオライト
 (d) 差スペクトル $[(b)-(c)]$

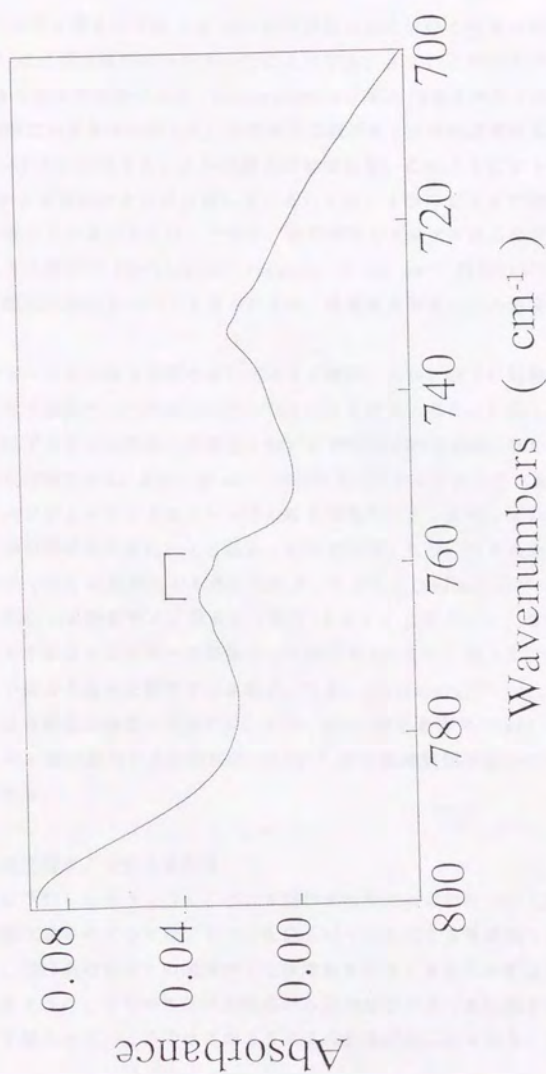


図 2-1-3 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}/\text{zeolite}$ の赤外吸収スペクトル (拡大)

い吸収はビリジン環まわりの C-H 面外変角振動によるものと考えられる。後者は約 20 cm^{-1} ほど低波数側にシフトしたことになる。さて、このビリジン環まわりの C-H による吸収に注目すると、 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ では1本だったものがスーパーケージ中では2本に分裂しているのが見て取れる。この付近を拡大したスペクトル(図2-13)を見ると、この分裂は明瞭である。このようにビリジン環まわりの C-H による吸収が2つに分裂していることは、2つのビリジン環が非等価な環境下に存在していることを示しており、先に推定したモデルからの予想と一致する。同じような傾向が $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}/\text{zeolite}$ の 780 cm^{-1} 付近のビリジン環の C-H による幅広い吸収についても見られるが、吸収強度が弱いため分裂までは判然としない。

ここではピークの分裂を環境の違いによると解釈したが、分子の対称性が変化したために赤外不活性だった吸収が活性になったとも考えられる。しかし、錯体分子あるいは配位子分子には対称心が存在しないので交互禁制律は成り立たず、このような解釈は不可能である。また、 20 cm^{-1} ほどピークがシフトしていることから、スーパーケージに入ったことにより分子の電子状態が大きく変化していると考えられるが、この電子状態の変化により弱かった吸収が強くなり、たまたまそれが注目した吸収のすぐ近くに現れたとも考えられる。しかし、 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}/\text{zeolite}$ の6員環の変形による吸収をよく見ると(図2-13)、このピークにも分裂が見られ、こちらもたまたま別のピークが重なったとは考えにくい。従ってこれらの分裂は環境の違いによるためと解釈すべきある。なお、 $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}/\text{zeolite}$ の6員環の変形による吸収に分裂が見られないのは、phen 分子全体で rigid なため、あるいはビリジン環の変形による吸収が 20 cm^{-1} ほど高波数側の弱いピークであるためと思われる。

3.7 点電荷モデルによる計算

次に、先に予想したもう1つのこと、3回軸まわりのねじれについて考察する。推定した存在状態のモデルでは、3つの配位子はそれぞれ12員環開口部の方に向かっており、開口部の形状との関係から立体障害を小さくするため配位子は3回軸に平行になるように、すなわち正八面体型から三角柱型の方へ3回軸まわりにねじれていると予想された。ここではこのような正八面体型からのゆがみ、3回軸まわ

りのおじれのみにより、スーパーケージ中の $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ や $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ が示した2価の低スピン状態にしては異常に大きな Q.S. の値、約 1.40 mm/s を説明できるかどうかを、点電荷モデルによる簡単な計算により定性的に検討した。

四極分裂 Q.S. は鉄原子核が感じる電場勾配に比例する。一般に電場勾配は次のように表される。^(45, 46)

$$\begin{aligned} V_{ij} &= \left(\frac{\partial^2 V}{\partial_i \partial_j} \right)_{r=0} \\ &= \int \left(\frac{\partial^2}{\partial_i \partial_j} \frac{1}{|1-r|} \right)_{r=0} \rho(1) d\tau \\ &= \int \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{1^3} \rho(1) d\tau \quad (1) \end{aligned}$$

ただし、 $\rho(1)$ は核外の電子などによる電荷密度である。

今、電場勾配テンソルの主軸を座標軸に選ぶと、 $i \neq j$ の成分は消え、残った $i = j$ の成分については

$$|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$$

となるように軸を選ぶ。ここで非対称定数 η を次のように定義する。

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad (0 \leq \eta \leq 1) \quad (2)$$

さて、 $V_{zz} = e q$ と書くと、一般に Q.S. は

$$Q.S. = \frac{1}{2} e^2 q Q \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{1/2} \quad (3)$$

と表される。ここで、 Q は核四極子モーメントである。

ところで、2価の鉄は d 軌道に 6 個の電子をもつ。今注目している錯体は 6 配位で低スピン型なので、5 つの d 軌道のうちエネルギーレベルの低い 3 つの d_{z^2} 軌道に 2 つずつ電子が入り、その結果これらの電子による電場勾配は生じない。よって電場勾配を生じる電荷としては、配位結合に関与する電子のみを考え、これらの空間的な配置を考慮する。

今、正八面体型の 6 つの各頂点に点電荷 C を、中心金属から距離 a の点に置き、3 回軸まわりに三角柱型になる方向にねじっていったとき Q.S. がどのように変わるかを考える。ここで、3 回軸まわりのねじれ角 (twist angle) を 2ϕ 、1 つの配位子が中心金属を見込む角 (bite angle) を 2γ と定義する。

(図 2-14、 2ϕ の角度のとり方に注意) 正八面体型では $2\phi = 60^\circ$ 、 $2\gamma = 90^\circ$ となり、三角柱型では $2\phi = 0^\circ$ となる。また、配位子は変形しないものとする。これらの変数を用いて先の Q.S. の式を書き換えると、

$$Q.S. = A \frac{1}{a^3} \frac{3 \sin^2 \gamma - 2 \sin^2 \phi - 1}{\cos^2 \phi} \quad (4)$$

$$(A = 3 e Q C)$$

となる。(この場合3回軸をZ軸にとると、常に

$$V_{zz} \geq V_{yy} = V_{xx} \quad , \quad \eta = 0$$

である。) ここで、 $A = 3 e Q C$ という未知の定数を消去するため、構造と Q.S. の値がわかっている錯体を1つ標準として選び、辺々割り算すると、

$$\frac{Q.S.}{Q.S._0} = \frac{1}{B} \frac{1}{f^3} \frac{3 \sin^2 \gamma - 2 \sin^2 \phi - 1}{\cos^2 \phi} \quad (5)$$

$$B = \frac{3 \sin^2 \gamma_0 - 2 \sin^2 \phi_0 - 1}{\cos^2 \phi_0}$$

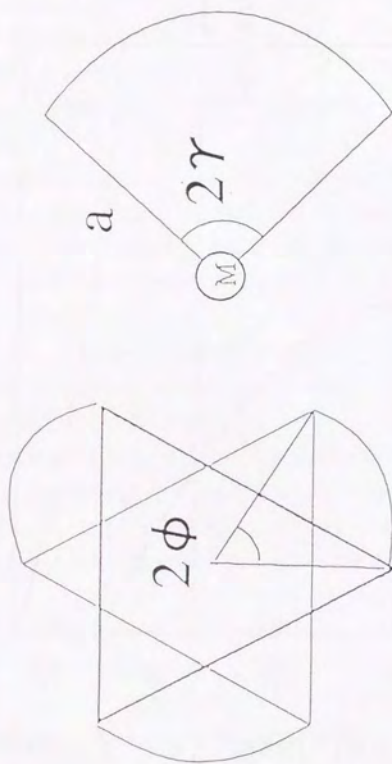
$$f = \frac{a}{a_0}$$

となる。配位子は変形しないとしているので、

$$f \cdot \sin \gamma = \sin \gamma_0$$

の関係があり、これと(5)式より、Q.S. の値を代入するとねじれ角 ϕ と金属から点電荷までの距離の比 f の関係がもとまる。 a は中心金属と点電荷の距離であるが、実際の結合では電子は空間に確率的な分布をしているので、その平均の位置に点電荷を置いたと考えられる。この平均の位置が鉄-配位原子間の距離に比例すると仮定するならば、 f は金属から点電荷までの距離の比であるが、鉄-配位原子間の距離の比と考えることもできる。

標準として $[\text{Fe}(\text{phen})_3][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ⁽⁴⁷⁾ を選んだ。 ($[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ま



twist angle : 2ϕ bite angle : 2γ

図 2-1-4 ねじれ角 (twist angle) とはさみ角 (bite angle)

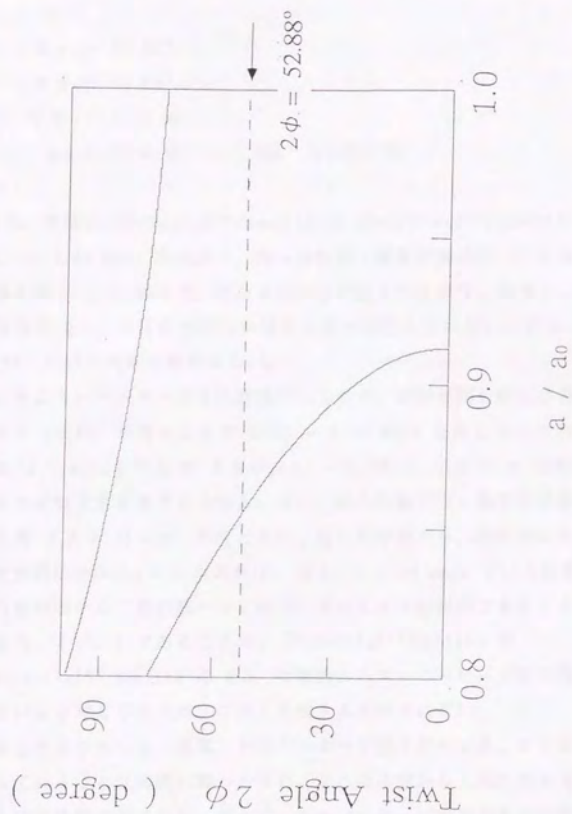


図 2-1-5 鉄一点電荷間の距離の比とねじれ角の関係

たは $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ の錯体で X線構造解析とメスバウアーパラメーターが報告されているものは、これ以外見あたらなかった。) この文献より標準には以下の値を用いた。

$$2\gamma_0 = 81.53^\circ$$

$$2\phi_0 = 52.88^\circ$$

$$Q.S._0 = 0.29 \text{ mm/s}$$

$$a_0 = 1.98 \text{ \AA} \quad (\text{鉄-窒素間距離})$$

Q.S. の値に $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}/\text{zeolite}$ や $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}/\text{zeolite}$ で観測された値 $Q.S. = 1.40 \text{ mm/s}$ を代入し、得られた鉄-窒素距離の比 f とねじれ角 2ϕ の関係を図 2-15 に示す。解の曲線が 2 本得られるのは、標準とした錯体とねじれた錯体の Q.S. の符合が同じか異なるかに起因している。しかし、ねじれ角 $2\phi \geq 70^\circ$ という状態は考えにくい。

いま、スーパーケージ中の錯体がねじれず、標準と同じねじれ角

$2\phi = 52.88^\circ$ を保ったまま $Q.S. = 1.40 \text{ mm/s}$ を示したとすると、結合距離の比は $f = a/a_0 = 0.86$ となる。 $a_0 = 1.98 \text{ \AA}$ なので a は結合距離にしてはあまりに短すぎると考えられる。そこで結合距離が少し延びた状態を想定するとねじれ角 $2\phi = 10 \sim 40^\circ$ 程度となり、正八面体型から三角柱型にねじれていることが定性的にわかる。いいかえれば、 $Q.S. = 1.40 \text{ mm/s}$ という異常に大きな値は、正八面体型から三角柱型へねじれていることで十分説明できることがわかった。

また、 $f < 1$ であることは、 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}/\text{zeolite}$ や $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}/\text{zeolite}$ の I.S. の議論からスーパーケージ中で錯体は押し縮められていると考えられたが、これと矛盾するものではない。

以上のようにして、提案したモデルより予想されたこと、ビリジン環が非等価になっていることは実際に確かめられ、正八面体型から三角柱型の方へねじれていることは定性的に示された。従って、スーパーケージ中での存在状態のモデルはほぼ証明されたと言っても過言ではないであろう。

第4節 結 論

Y型ゼオライトのスーパーケージ中に鉄の錯体 $[\text{FeL}_3]^{2+}$ ($\text{L} = \text{en}, \text{AMP}, \text{bpy}, \text{phen}, \text{dmbpy}, \text{dmphen}$) を合成し、紫外・可視分光法、XRD、メスバウアー分光法により調べたところ、小さな錯体 ($[\text{Fe}(\text{en})_3]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{AMP})_3]^{2+}$) は歪みを受けることなしに空孔中に存在し、少し大きな錯体 ($[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$) は歪みを受けた状態で空孔中に存在し、さらに大きな錯体 ($[\text{Fe}(\text{dmbpy})_3]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{dmphen})_3]^{2+}$) は空孔中に存在し得ないことがわかった。

さらにスーパーケージ中での $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ や $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ の存在状態は、錯体の3回軸とスーパーケージの3回軸を重ね、3つの配位子をそれぞれ12員環開口部の方へ向け、正八面体型から三角柱型の方へ3回軸まわりにねじれ、さらに全体として押し縮められていることがほぼ証明された。

まだ、ほんの限られた錯体についてのみだが、このようにスーパーケージ中での存在状態が明らかとなった。同じようにして他のものについても空孔中での存在状態がわかってくれば、空孔中の物質が示す特殊な性質を分子構造の点から解釈できるようになり、また触媒や物質分離のためのゼオライトのデザインも可能となるなど新たな発展が期待される。ゼオライト空孔中での物質の存在状態を明らかにすることは極めて重要なことである。

第3章 Y型ゼオライト空孔中の

$[\text{Fe}(\text{AMP})_3]^{2+}$ のスピン転移挙動

第1節 はじめに

Tris(2-(aminomethyl)pyridine)iron(II) $[\text{Fe}(\text{AMP})_3]^{2+}$ は、スピントロクロム現象を示す錯体のなかでも最もよく研究されてきたものの1つである。結晶状態や溶液では、室温においては高スピン種が支配的だが、低温になるにつれ低スピン種が支配的になってくる。また、結晶は圧力をかけることにより低スピン種へと変化していく。

一般にスピントロクロム錯体は高スピン状態から低スピン状態への変化にともない、①鉄-配位原子間の距離が短くなる⁽⁴⁸⁾、②1つの配位子が中心金属をはさむ角 (bite angle) 2γ (図2-14 参照) がおおきなる⁽⁴⁹⁾、③(擬)3回軸まわりのねじれ角 (twist angle) 2ϕ が大きくなる⁽⁵⁰⁾ ことが知られている。具体的には $[\text{Fe}(\text{AMP})_3]^{2+}$ の場合、対イオンや結晶溶媒によって多少異なるが、高スピン → 低スピンの変化にともない、Fe-N の距離は $2.2\text{\AA} \rightarrow 2.0\text{\AA}$ に、はさみ角 (bite angle) 2γ は $76^\circ \rightarrow 82^\circ$ に、ねじれ角 (twist angle) 2ϕ は $40^\circ \rightarrow 54^\circ$ に変化する。

このようにスピン状態の変化にともない構造も変化するものを、ゼオライトの空孔中という立体的に強く規制された空間に閉じ込めたときどのような挙動を示すかは、大変興味深い。前章で明らかとなったゼオライト中での錯体の存在状態により、このスピン挙動が説明され得ると期待される。

スピントロクロム現象を示す $[\text{Fe}(\text{AMP})_3]^{2+}$ を同形の $[\text{Co}(\text{AMP})_3]^{2+}$ や $[\text{Zn}(\text{AMP})_3]^{2+}$ の結晶中に一部置換したり、ポリマー中に分散させて、 $[\text{Fe}(\text{AMP})_3]^{2+}$ 錯体間の相互作用を弱めた系での研究例^(51, 52) もある。相互作用が弱まるにつれ広い温度範囲にわたりスピン転移が起こるようになることが報告され

ている。ゼオライト中に $[\text{Fe}(\text{AMP})_3]^{2+}$ を合成した場合、錯体は孤立して存在しているので相互作用は多結晶に比べ弱められていると考えられる。果たして他の系と同じような挙動を示すのかどうか、大変興味深い。

いまのところスピントロースオーバー現象の機構はまだはっきりとは解明されていない。ゼオライト空孔中という極めて特殊な環境に置かれた錯体のスピン挙動を研究することにより、その機構を解明する手掛かりをつかむことができると期待される。

第2節 実験

試料の調製、保存は第2章 2. 1節で記した。

紫外・可視スペクトル、XRD、メスバウアースペクトルの測定も第2章 2. 2節で述べた。ただし、紫外・可視スペクトルの温度依存性の測定は、エタノールを熱媒体とした循環式の温調装置と専用のセルホルダーを用いて行った。磁化率は、試料をグローブボックス中で乾燥させたのち測定用のカプセルにつめ、これを手早く測定装置に移し、SQUID 法により 5K から 300K まで測定した。

第3節 結果と考察

3. 1 スーパーケージ中の $[\text{Fe}(\text{AMP})_3]^{2+}$ の確認

図3-1 に文献より引用した $[\text{Fe}(\text{AMP})_3]^{2+}$ の溶液の紫外・可視スペクトル⁽⁵³⁾を示す。370 nm 付近と 440 nm 付近に、MLCT による吸収が見られる。図3-2 に $[\text{Fe}(\text{AMP})_3]^{2+}/\text{zeolite}$ の懸濁液（エタノール）の吸収スペクトル、及びその懸濁液をミリポアフィルターを通したろ液のスペクトルを示す。懸濁液のスペクトルには 370 nm 付近と 440 nm 付近に吸収が見られ、溶液のスペクトルとの比較により、空孔中に $[\text{Fe}(\text{AMP})_3]^{2+}$ が生成していることがわかる。また、ろ液のスペクトルには吸収がほとんど見られないことより、表面から錯体が溶出することなく、懸濁液のスペクトルはスーパーケージ中の錯体のみを観測していることが確認される。

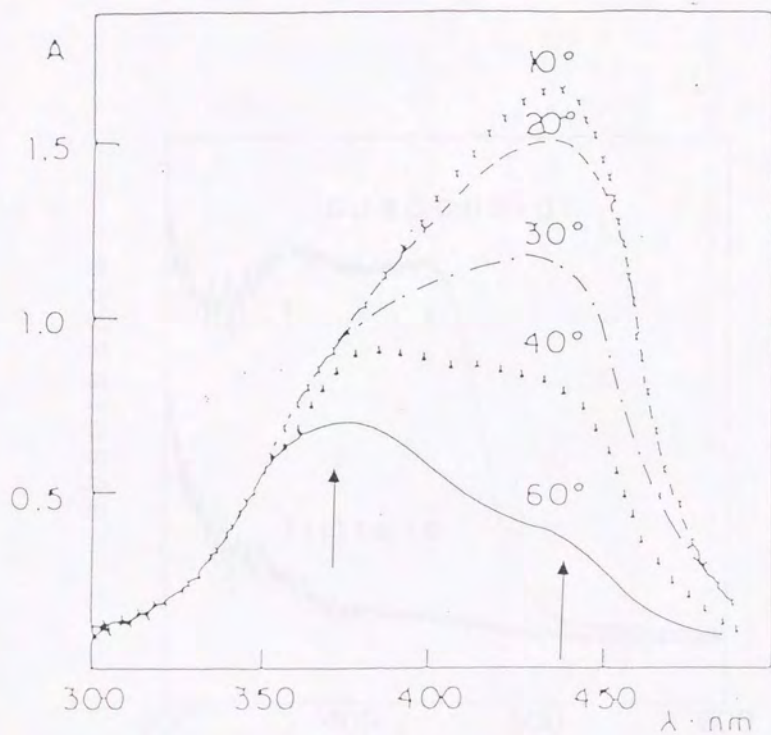


図 3-1 $[\text{Fe}(\text{AMP})_3]^{2+}$ 溶液 ($\text{CH}_3\text{CN} / \text{H}_2\text{O} / \text{AMP}$) の
紫外・可視 吸収スペクトル
[H. L. Chum, J. A. Vain, M. I. D. Holanda, Inorg. Chem.,
21, 1146 (1982)]

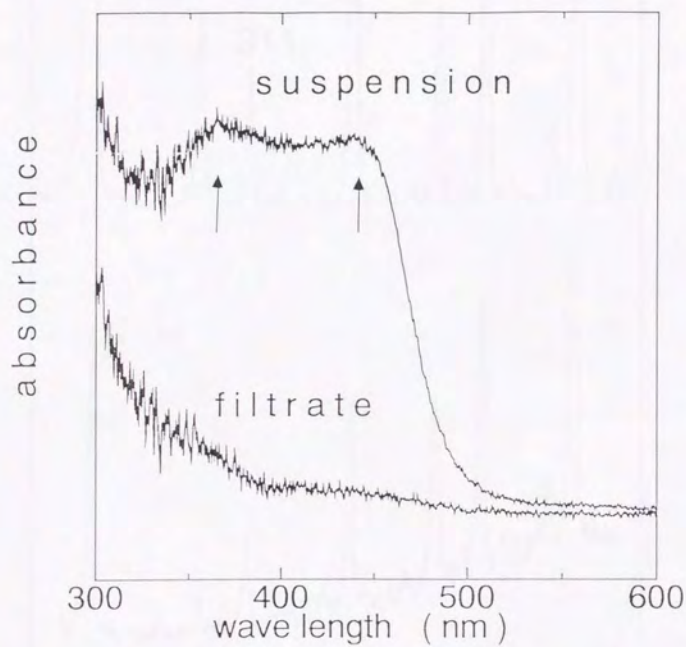


図 3-2 $[\text{Fe}(\text{AMP})_3]^{2+}/\text{zeolite}$ 懸濁液 (メタノール中) と
ミリポアフィルターを通したろ液の紫外・可視吸収スペクトル

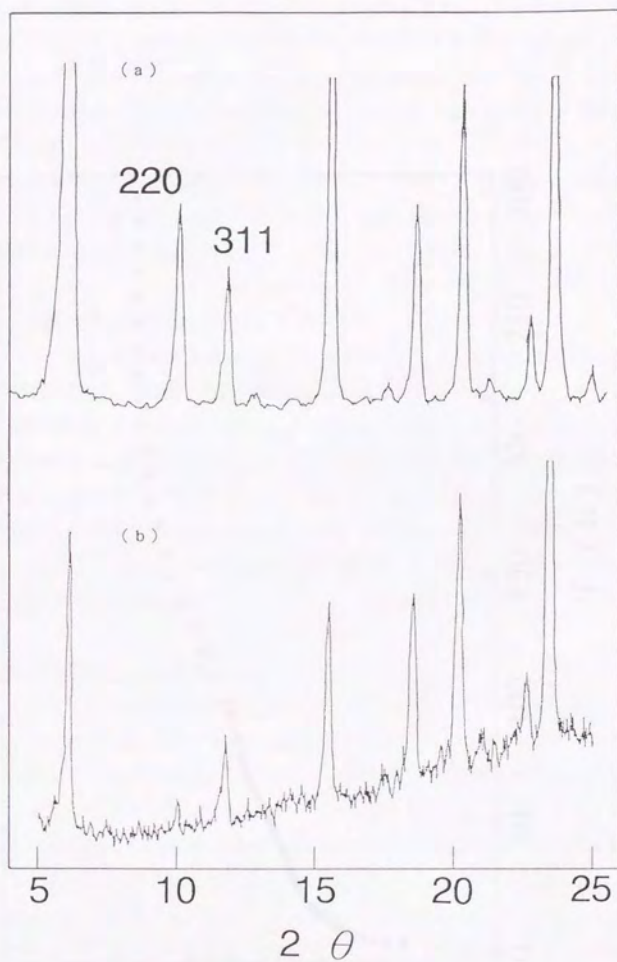


図 3-3 XRD パターンの変化
 (a) NaY ゼオライト
 (b) $[\text{Fe}(\text{AMP})_3]^{2+}$ /zeolite

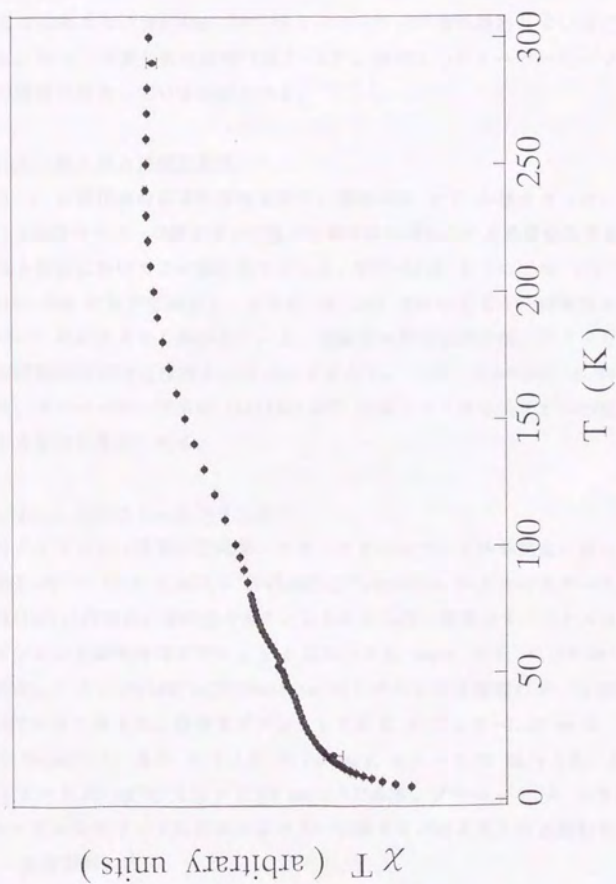


図 3-4 $[\text{Fe}(\text{AMP})_3]^{2+}/\text{zeolite}$ における磁化率の温度依存性 (χ T-T plot)

図3-3 に $[\text{Fe}(\text{AMP})_3]^{2+}/\text{zeolite}$ の XRD パターンを、NaYゼオライトのものと示した。[220] と [311] の反射の相対強度は NaYゼオライトでは [220] > [311] であるのに対し、 $[\text{Fe}(\text{AMP})_3]^{2+}/\text{zeolite}$ では [220] < [311] と逆転しており、スーパーケージ中に錯体が存在していることがわかる。(第2章 3.3 節参照)

以上の結果より、 $[\text{Fe}(\text{AMP})_3]^{2+}$ がスーパーケージ中に存在していることが確認された。なお、元素分析の結果(表2-1)、ほぼ1つのスーパーケージに1つくらいの錯体が存在していると思われる。

3.2 磁化率の温度依存性

図3-4 に磁化率の温度依存性を示す。縦軸には χT の値をとった。試料中に含まれる錯体やフリーな鉄イオンの量が正確にはわからないため単位は任意とした。室温から低温にかけてこの図を見ていくと、360~210K くらいでは χT は一定だが、210~80K にかけて減少し、さらに 70~30K にかけてもう一段階減少し、最後に 20~5K かけて大きく減少している。低温での大きな減少は、フリーな鉄イオン間での反強磁性的相互作用によるものであろう。一方、210~80K と 70~30K の減少は、スーパーケージ中の $[\text{Fe}(\text{AMP})_3]^{2+}$ が高スピンから低スピンへ変化したことによるものと考えられる。

3.3 メスバウアースペクトル

このようなスピン状態の変化を、メスバウアースペクトルを測定し詳しく検討した。図3-5 に 293K における $[\text{Fe}(\text{AMP})_3]^{2+}/\text{zeolite}$ のメスバウアースペクトルを $[\text{Fe}(\text{AMP})_3](\text{ClO}_4)_2$ 多結晶のものと示した。後者のスペクトルには2価、高スピンによる非対称なダブルレット (I.S. = 0.85 mm/s, Q.S. = 1.50 mm/s) が観測された。一方、 $[\text{Fe}(\text{AMP})_3]^{2+}/\text{zeolite}$ のスペクトルは複雑だが、3成分から構成されていると考えた。対称なダブルレットである A (I.S. = 0.40 mm/s, Q.S. = 0.76 mm/s)、及び B (I.S. = 1.02 mm/s, Q.S. = 2.35 mm/s) と、非対称な C (I.S. = 0.81 mm/s, Q.S. = 1.40 mm/s) である。ダブルレット A は3価に酸化されたイオン交換サイトに存在するフリーな鉄イオンによるものと思われる(第2章 3.4 節参照)。

非対称なダブルレット C は、多結晶のスペクトルとの比較から明らかに錯体による吸収である。配位子の AMP は非対称な 2 座配位子なのでそのトリス錯体には 2 種の異性体 fac-型と mer-型がある。 $[\text{Fe}(\text{AMP})_3](\text{ClO}_4)_2$ は赤外分光法⁽⁵⁴⁾により fac-型であることが確認されている。また、6 座配位子により fac-型に規制された $[\text{Fe}(6\text{-MePy})_3\text{tren}](\text{PF}_6)_2$ のメスバウアースペクトル^(55, 56)には同様な非対称なダブルレットが見られる。これらのことから、ダブルレット C はスーパーケージ中の fac- $[\text{Fe}(\text{AMP})_3]^{2+}$ による吸収と帰属できる。

次にダブルレット B の帰属について考察する。 $[\text{Fe}(\text{AMP})_3]^{2+}/\text{zeolite}$ は水を用いて調製したが、メタノールを用いた調製も行った。この試料の懸濁液（メタノール）の吸収スペクトルは、先に示した $[\text{Fe}(\text{AMP})_3]^{2+}/\text{zeolite}$ のものとはほぼ一致した。しかし、そのメスバウアースペクトルにはダブルレット A とダブルレット B に相当する吸収ははっきり見られたが、ダブルレット C に相当するような吸収は確認できなかった。ダブルレット A は 3 価のフリーな鉄イオンによるものなので、ダブルレット B は $[\text{Fe}(\text{AMP})_3]^{2+}$ による吸収と思われる。一般に fac-型と mer-型の異性体では、 $3d_{xz}$ の 3 つの軌道、 d_{xy} 、 d_{yz} 、 d_{zx} の分裂が mer-型の方が大きい。このため d_{xz} 軌道が完全に満たされない限り軌道電子による電場勾配は mer-型の方が大きく、従ってメスバウアースペクトルでは Q.S. は mer-型の方が大きくなる⁽⁵⁹⁾。ダブルレット B とダブルレット C の Q.S. を比べると、それぞれ

2.35 mm/s, 1.40 mm/s でダブルレット B の方が大きい。さらに、

mer- $[\text{Fe}(\text{AMP})_3]^{2+}$ 塩は高スピン状態でメスバウアースペクトルに対称なダブルレットを示す。これらのことを考え合わせると、ダブルレット B はスーパーケージ中の mer- $[\text{Fe}(\text{AMP})_3]^{2+}$ による吸収と推定できる。なお、mer- $[\text{Fe}(\text{AMP})_3]^{2+}$ 塩の示すダブルレットの高エネルギー側のピーク位置は、対イオンや結晶溶媒により多少異なるが、1.9~2.1 mm/s である。これに対しダブルレット B の高エネルギー側のピーク位置は 2.20 mm/s で、錯塩多結晶よりも空孔中の錯体の方が大きな Q.S. を示すと考えられる。これは、mer- $[\text{Fe}(\text{AMP})_3]^{2+}$ はスーパーケージ中で歪みを受けているためと考えられるが、詳しくは後に議論する。

図 3-6 に 78 K における $[\text{Fe}(\text{AMP})_3]^{2+}/\text{zeolite}$ のメスバウアースペクトルを、 $[\text{Fe}(\text{AMP})_3](\text{ClO}_4)_2$ 多結晶のスペクトルとともに示す。多結晶のスペクトルには 2 価、低スピンの鉄によるシングレットのみが見られ、293 K で高スピンであった

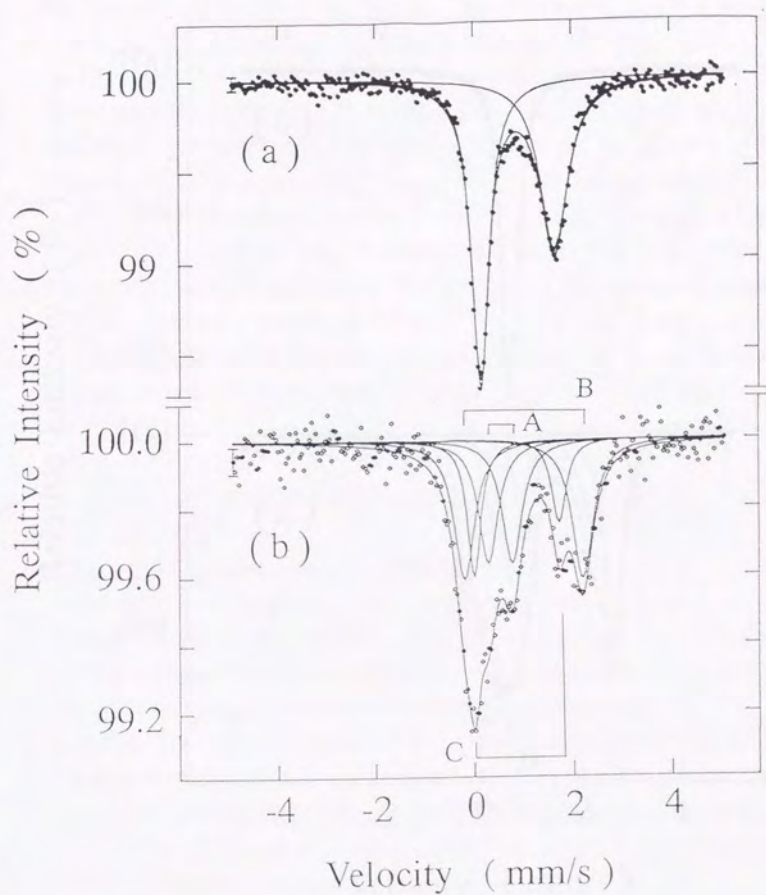


図 3-5 メスバウアースペクトルの比較 (293K)

(a) $[\text{Fe}(\text{AMP})_9](\text{ClO}_4)_2$ 多結晶

(b) $[\text{Fe}(\text{AMP})_9]^{2+}/\text{zeolite}$

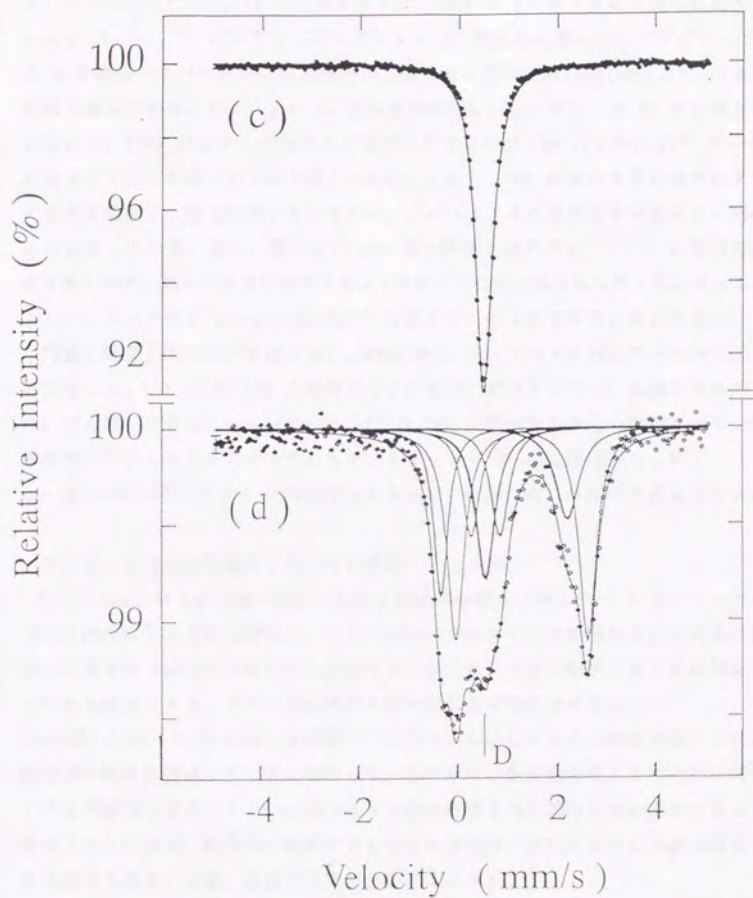


図 3-6 メスバウアースペクトルの比較 (78K)

(a) $[\text{Fe}(\text{AMP})_3](\text{ClO}_4)_2$ 多結晶

(b) $[\text{Fe}(\text{AMP})_3]^{2+}/\text{zeolite}$

$[\text{Fe}(\text{AMP})_3](\text{ClO}_4)_2$ が 78K では完全に低スピンの状態に転移していることがわかる。一方、 $[\text{Fe}(\text{AMP})_3]^{2+}/\text{zeolite}$ のスペクトルは、293K のスペクトルにも見られたダブルレット A、B、C に加えて、シングレット D が新たに現れた。シングレット D は多結晶のスペクトルとの比較から、低スピン型の $\text{fac}-[\text{Fe}(\text{AMP})_3]^{2+}$ による吸収と帰属できる。ダブルレット C の強度が減少し、シングレット D が出現したことから、293K ではすべて高スピン型だった空孔中の $\text{fac}-[\text{Fe}(\text{AMP})_3]^{2+}$ の一部が低スピン型に転移したものと考えられる。しかし、78K において多結晶ではすでに完全に低スピン型に転移しているのに、ゼオライト中の錯体はまだ高スピン型のものが残っている。また、高スピン mer-型と帰属したダブルレット B に特別な変化は見られず、低スピン型に相当するような新たな吸収は見られなかった。よって、スーパーケージ中の $\text{mer}-[\text{Fe}(\text{AMP})_3]^{2+}$ は高スピンのままであると思われる。

同様に調製した別試料ではあるが、293K から 20K までメスバウアースペクトルを測定した。60K、40K、20K と低温になるに従い、ダブルレット C は減少するが 20K でも残っており、 $\text{fac}-[\text{Fe}(\text{AMP})_3]^{2+}$ は 20K になってもまだ一部が高スピン状態を保っていることがわかった。また、ダブルレット B には変化が見られず、 $\text{mer}-[\text{Fe}(\text{AMP})_3]^{2+}$ は 20K においてさえもスピン転移が起こらないと考えられる。

3. 4 スピン転移挙動についての考察

210K~80K、および 70K~30K にわたる磁化率の減少(図3-4)はスーパーケージ中の錯体によるものと考えた。メスバウアースペクトルの結果から、これらの磁化率の減少は $\text{fac}-[\text{Fe}(\text{AMP})_3]^{2+}$ が高スピンから低スピンの状態に転移することに対応していると結論できる。スピンの転移が2段階でおこる現象はすでに

$[\text{Fe}(\text{AMP})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$ において報告⁽⁸⁷⁾されている。しかしその報告では、これは結晶系の転移に関連していると推測しているのみで、また残念なことにこれに関連した他の報告は見当たらない。ゼオライトの骨格構造は低温にしても変化するとは考えられないので、結晶系の転移によるものとする説明は、少なくともこの系に関しては不適当である。今後、詳細な研究が必要であろう。

スーパーケージ中の $\text{fac}-[\text{Fe}(\text{AMP})_3]^{2+}$ は 78K において、さらには 20K においてもまだ完全には低スピンの状態に転移せず、一部が高スピンのままであった。普通、多結晶においては、高スピン・低スピン間で転移する温度範囲は狭いもの⁽⁸⁸⁾で

～40K、広いものでも～100K程度である。スーパーケージ中の $\text{fac-}[\text{Fe}(\text{AMP})_3]^{2+}$ はこれらに比べ非常に広い温度範囲でスピン転移がおこっていると言える。同様な現象が $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{AMP})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{MeOH}$ のような混晶系について報告^(6,2) されている。スーパーケージ中で $\text{fac-}[\text{Fe}(\text{AMP})_3]^{2+}$ はゼオライト骨格によりお互いに隔てられて存在している。このため分子間の相互作用が弱くなり、スピン転移の温度範囲が非常に広がったと考えられる。

3. 5 分子の存在状態との関係

最後に、 $\text{fac-}[\text{Fe}(\text{AMP})_3]^{2+}$ はスピントロクロスオーバー現象を示したのに、 $\text{mer-}[\text{Fe}(\text{AMP})_3]^{2+}$ は示さなかったことについて考察する。第2章で明らかにしたように、 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ や $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ はスーパーケージ中で、その3回軸とゼオライトの3回軸を一致させ、3つの配位子をそれぞれ12員環開口部に向けて存在している。 $[\text{Fe}(\text{AMP})_3]^{2+}$ も同じように存在していると仮定すると、 $\text{fac-}[\text{Fe}(\text{AMP})_3]^{2+}$ は3つのビリジン環のすべてを開口部のほぼ中心に向けることが可能で、従って分子内の構造変化が容易だと考えられる。一方、 $\text{mer-}[\text{Fe}(\text{AMP})_3]^{2+}$ だと3つの配位子のうち少なくとも1つは「逆」になるので、ビリジン環を開口部の中心に向けることはできず、 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ や $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ と同様な歪み（正八面体型から三角柱型の方へのねじれ）を受けていると思われる（図3-7）。このように考えると、スーパーケージ中の $\text{mer-}[\text{Fe}(\text{AMP})_3]^{2+}$ が多結晶のものよりも大きな Q.S. を示したことが説明できる。さて、本章第1節で述べたように、高スピン状態 → 低スピン状態にともなう分子構造の変化の1つとして、3回軸まわりにより正八面体型の方へねじれることが知られている^(6,3)。スーパーケージ中の $\text{fac-}[\text{Fe}(\text{AMP})_3]^{2+}$ は構造変化が容易なためこのようなスピン転移にともなう変化も可能だが、三角柱型に近い形でねじれて存在する $\text{mer-}[\text{Fe}(\text{AMP})_3]^{2+}$ は構造変化が困難なため、この状態でより安定な高スピンを保ったまま変化しない。このようなスーパーケージ中での fac- 型と mer- 型の存在状態の違いを考えると十分な説明が可能となる。

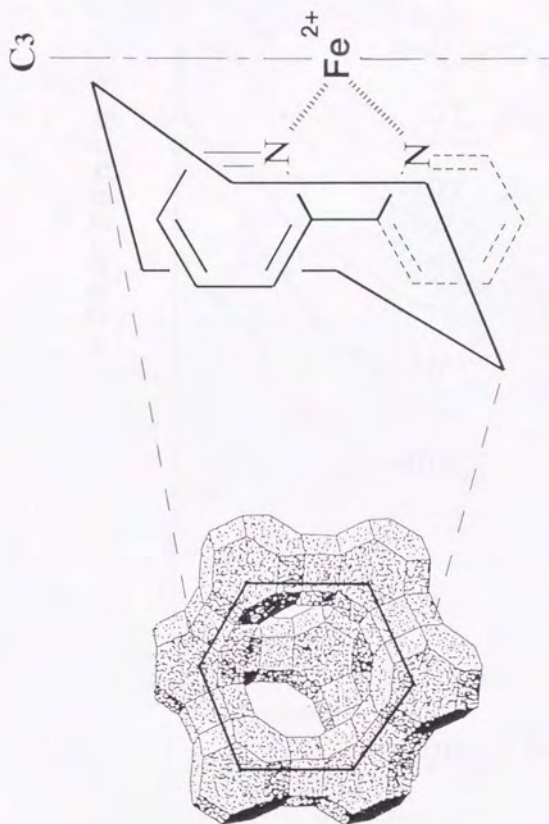


図 3-7 スーパーケージ中における $[\text{Fe}(\text{AMP})_3]^{2+}$ の存在状態
(模式図)

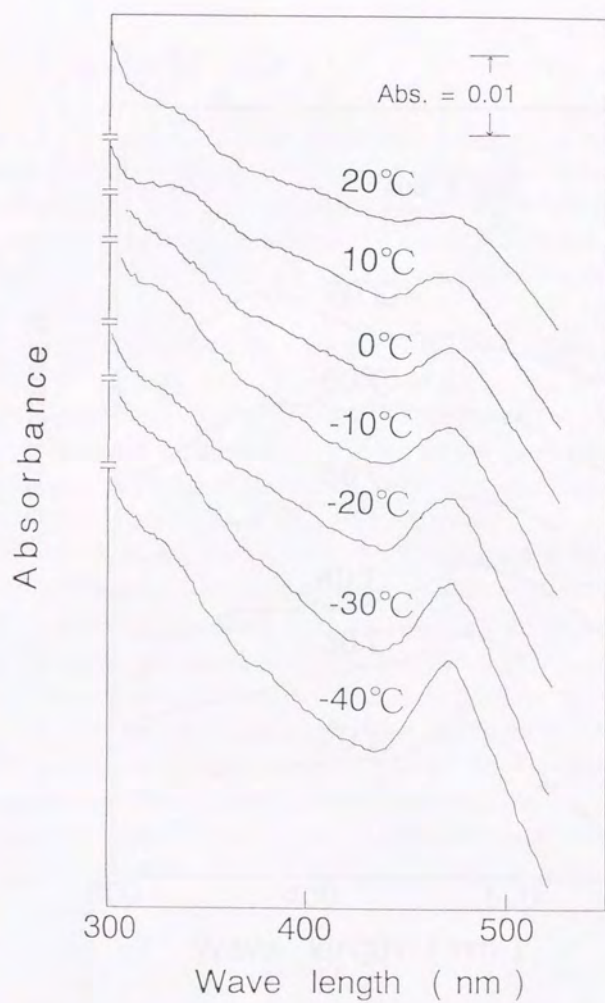


図 3-8 $[\text{Fe}(\text{AMP})_3]^{2+}/\text{zeolite}$ 懸濁液 (メタノール中) の
紫外・可視スペクトルの温度変化 [1]

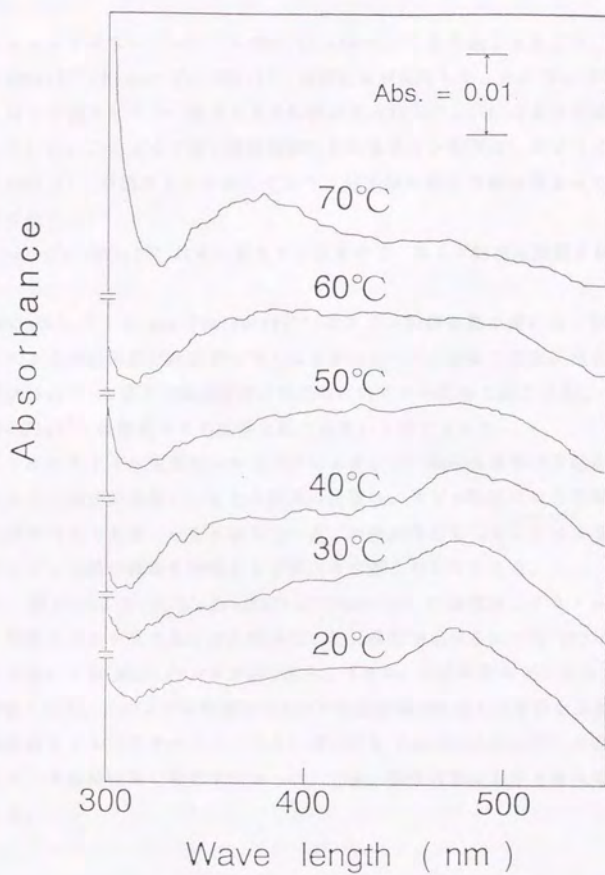


図 3-9 $[\text{Fe}(\text{AMP})_3]^{2+}/\text{zeolite}$ 懸濁液 (メタノール中) の
紫外・可視スペクトルの温度変化 [2]

第4節 結 論

Y型ゼオライトのスーパーケージ中に $[\text{Fe}(\text{AMP})_3]^{2+}$ を合成したところ、 $\text{fac}-[\text{Fe}(\text{AMP})_3]^{2+}$ と $\text{mer}-[\text{Fe}(\text{AMP})_3]^{2+}$ の異性体が共存した。 $\text{fac}-[\text{Fe}(\text{AMP})_3]^{2+}$ は 210K 以下で高スピン → 低スピンの転移が見られたが、20K でもまだ高スピン種は残っていた。このような広い温度範囲にわたるスピン転移は、ゼオライト中で $\text{fac}-[\text{Fe}(\text{AMP})_3]^{2+}$ が孤立して存在しており、分子間の相互作用が弱まっているためと説明された。

一方、 $\text{mer}-[\text{Fe}(\text{AMP})_3]^{2+}$ は常に高スピンのままで、スピン転移は観測されなかった。

$\text{fac}-[\text{Fe}(\text{AMP})_3]^{2+}$ と $\text{mer}-[\text{Fe}(\text{AMP})_3]^{2+}$ のスピン転移挙動の違いは、前章で明らかにしたような錯体の存在状態を考えることにより十分説明できた。空孔中で $\text{fac}-[\text{Fe}(\text{AMP})_3]^{2+}$ は分子の構造変化が容易なためスピン転移も起こるが、 $\text{mer}-[\text{Fe}(\text{AMP})_3]^{2+}$ は困難なため転移は起こらないと考えられた。

このようにゼオライト空孔中のスピncrossオーバー錯体の挙動は多結晶とは異なる点も多く、大変興味深い。また本研究の結果は、スピン転移には3回軸まわりのねじれが不可欠であることを示唆している。今後研究を重ねることによりスピncrossオーバー現象の機構を解明する手掛かりが得られるであろう。

最後に、図3-8、3-9 に $[\text{Fe}(\text{AMP})_3]^{2+}/\text{zeolite}$ の懸濁液（メタノール中）の紫外・可視スペクトルの温度依存性を示した。温度が上がるにつれ 470 nm 付近の低スピン種による MLCT バンドが弱くなり、370 nm 付近の高スピンによる MLCT バンドが強くなる。このように懸濁液のスピン転移挙動は乾燥したものとは異なる。また、懸濁液のメスバウアースペクトルにおいても $\text{fac}-[\text{Fe}(\text{AMP})_3]^{2+}$ の吸収が消失するなど、大変興味深い現象がわかった。今後、懸濁状態における研究の発展も期待される。

第4章 Y型ゼオライト空孔中の

$[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ の熱分解挙動

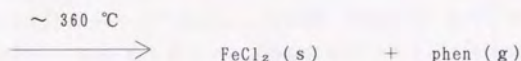
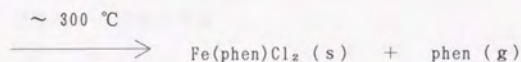
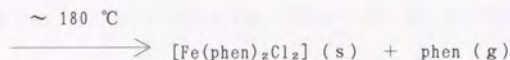
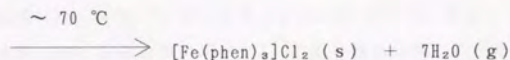
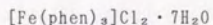
第1節 はじめに

第2章において Y型ゼオライトのスーパーケージ中に存在する $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ や $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ には大きな歪みがかかっていることを述べた。歪みがかかっているならば、かかっていないときに比べてエネルギー的に高い状態に有り、それだけ反応性も高いと考えられる。よって、ゼオライト中の錯体に特有の反応が期待される。

触媒としての反応活性を検討するのも1つの方法だが、それでは空孔中の錯体がどのように反応にかかわっているのかははっきりとはわからないことが多い。何か空孔中の錯体と直接反応する物質をゼオライト中に導入し、その反応生成物を調べる方が反応の追跡はしやすい。例えば、配位子置換反応などが考えられる。しかし、ゼオライト中での物質の拡散は、その大きさが開口部径よりも小さいとしても、困難なことが予想され、特にスーパーケージ中を錯体が占めているとなおのことであろう。将来的には大変興味深い、2分子以上が関係する反応は何も起こらないか、あるいはいたずらに系が複雑になってしまうことが予想される。従って、1分子反応からは始めるのが適当であろう。電気化学的な酸化・還元反応の可能性については第1章で述べた。本章では、 $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}/\text{zeolite}$ の熱分解反応を追跡した。これは、① 空孔中の錯体の熱的安定性を見ること—ゼオライトの化学ではゼオライト中の水や余分な有機物を除くために加熱することが多いが、ゼオライト中の錯体に対してこのようなことをしても良いのか、② 高分散状態の金属や金属酸化物は触媒として活性が高く、ゼオライト中に孤立・分散している錯体を熱分解することによりそのような触媒を調製できると期待されることなどを考えたためである。研究対象としては $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}/\text{zeolite}$ でも良いのだが、これは空気中に放置す

ると錯体は数時間～数日で酸化されてしまうので $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}/\text{zeolite}$ を用いた。

$[\text{Fe}(\text{phen})_3]\text{Cl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ の熱分解反応は、真空下では次のように配位子が1つずつ脱離して進むことが報告⁽⁹⁹⁾されている。



空気中でもほぼ同様に分解反応は進む。また対イオンが Cl^- ばかりでなく、 Br^- 、 I^- 、 SCN^- でも同様に配位子は1つずつ抜けていく。

また、 $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{SCN})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の熱分解により生成するビス錯体 $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{SCN})_2]$ はスピנקロスオーバー現象を示す錯体で、よく研究されている⁽⁶⁹⁻⁶⁶⁾。よってゼオライト空孔中でスピנקロスオーバー現象を示すビス錯体が生成することも期待された。

このように、ゼオライト空孔中という特殊な環境下においては、結晶とどのよう違った熱分解挙動を示すのかは、大変興味のそそられるところである。

第2節 実験

試料調製については第2章 2. 1節で述べた。

試料の熱分解は、空气中またはロータリーポンプで脱気しながら所定の温度で約2時間加熱して行った。その後、室温まで放冷し、すぐに測定、あるいは真空デシケーター中に保存した。

紫外・可視スペクトル、XRD、メスバウアースペクトルの測定については第2章 2. 2節に述べた。メスバウアースペクトルはすべて 78K において測定した。

熱重量分析 (TG) と示差熱分析 (DTA) の熱分析は同時に空气中で通常の方法により行った。参照物質として α -アルミナ 約 20 mg と、試料 約 20 mg をアルミ製のパンにつめ、5K / min の昇温速度で室温から約 500K まで測定した。

第3節 結果と考察

3. 1 錯体生成の確認

図4-1 に $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}/\text{zeolite}$ の紫外・可視スペクトル (拡散反射) を、 $[\text{Fe}(\text{phen})_3]\text{Cl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ のメタノール溶液の吸収スペクトルとともに示した。

$[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}/\text{zeolite}$ の方が溶液のスペクトルに比べピークの幅が広がっているが、ピークの位置は一致し、Y型ゼオライトのスーパーケージ中に

$[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ が生成していることがわかる。

図4-2 に $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}/\text{zeolite}$ の XRD パターンを、NaYゼオライト、および NaYゼオライトの表面に水溶液から $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ を吸着させたものの XRD パターンとともに示した。 $[220]$ と $[311]$ のピークの反射強度を見ていくと、NaYゼオライトや表面に錯体が吸着したものでは $[220] > [311]$ となっているが、 $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}/\text{zeolite}$ では $[220] < [311]$ と逆転しており、スーパーケージ中に $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ が存在していることがわかる。(第2章 3. 3節参照)

ソックスレー抽出法によりメタノールで $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}/\text{zeolite}$ の表面を洗浄したところ、洗浄液は無色透明のままで、また洗浄前後で試料の紫外・可視スペクトルやメスバウアースペクトルに変化は見られなかった。

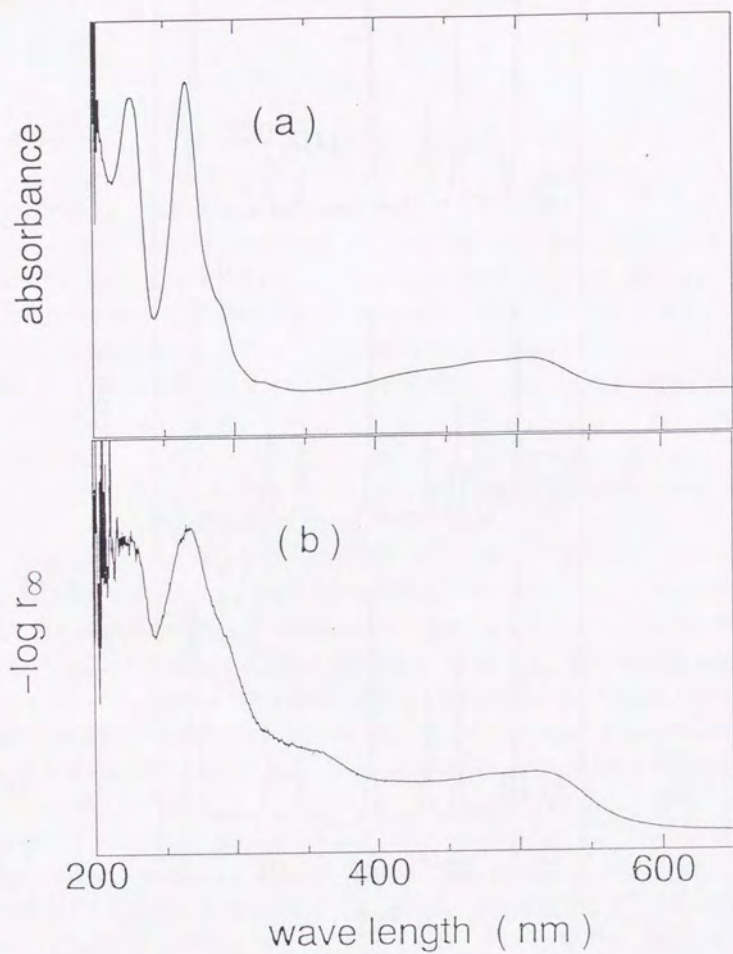


図 4-1 紫外・可視スペクトルの比較

(a) $[\text{Fe}(\text{phen})_3]\text{Cl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ メタノール溶液 (吸収)

(b) $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}/\text{zeolite}$ (拡散反射)

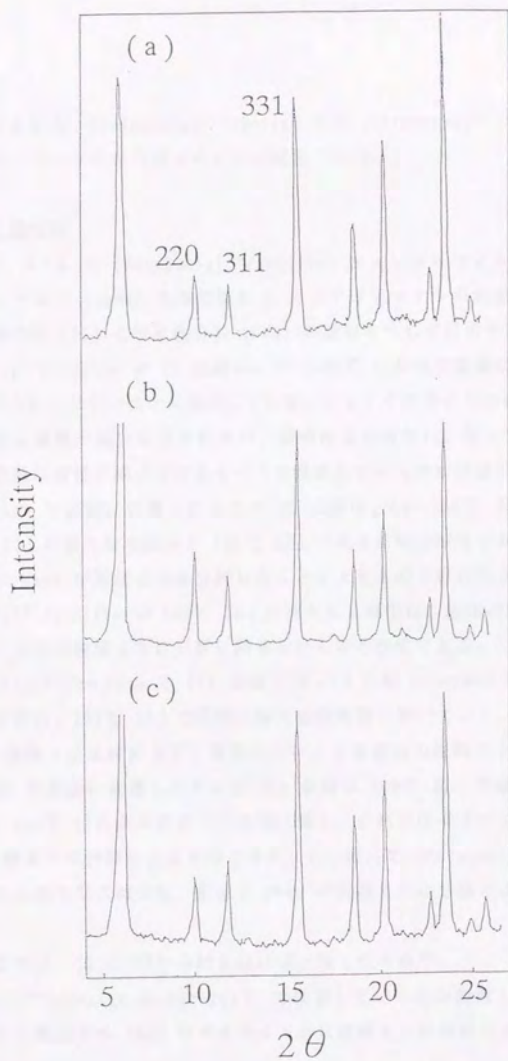


図 4-2 XRD パターンの変化

(a) NaY ゼオライト

(b) NaY ゼオライトの表面に $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ を吸着させたもの

(c) $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ /zeolite

以上のことから、 $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}/\text{zeolite}$ では $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ が Y 型ゼオライトのスーパーケージ中に存在することが確認できた。

3. 2 熱分析

図4-3、4-4 に $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}/\text{zeolite}$ 、NaYゼオライト、および 1,10-フェナントロリン (phen) を水溶液から NaYゼオライトの表面に吸着させたものの熱重量分析 (TG) と示差熱分析 (DTA) の結果をそれぞれ示す。

$[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}/\text{zeolite}$ の TG 曲線は、80~200℃ にかけて急激に減少し、つづいて高温になるにしたがい徐々に減少している。NaYゼオライトのものと比べると、前者の急激な重量の減少は見られるが、後者は見られない。従って 80~200℃ にかけての急激な重量の減少はゼオライトに吸着していた水の脱離によるものと考えられる。phen が表面に吸着したものの TG 曲線は、80~200℃ の急激な減少の他に 200℃ 以上の徐々なる減少と 450℃ 以上で大きな減少が見られる。これらの減少は表面の phen が脱離または分解したことによるものと思われる。これより

$[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}/\text{zeolite}$ の 200℃ 以上の徐々なる減少は、錯体の配位子、phen のゼオライトからの脱離または分解に関連したものと推定できる。

$[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}/\text{zeolite}$ の DTA 曲線 (図4-4) は 80~200℃ にかけて吸熱側にピークが有り、200℃ 以上で曲線は徐々に発熱側に傾いていく。NaYゼオライトの DTA 曲線との比較により、吸熱のピークは吸着水の脱離によるものと考えられる。phen が表面に吸着したものの DTA 曲線は 200℃ 以上で徐々に発熱側に傾いていき、450℃ 付近から大きく発熱側に傾く。これらはゼオライト表面からの phen の脱離または分解によるものと考えられ、従って $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}/\text{zeolite}$ の 200℃ 以上の徐々なる減少は、配位子 phen の脱離または分解によるものと思われる。

以上のように、TG と DTA の結果はほぼ一致したもので、

$[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}/\text{zeolite}$ は 80~200℃ で吸着していた水が脱離し、それ以上の温度では徐々に配位子の phen がゼオライトから脱離または分解していくと考えられた。

しかし、熱分析の結果からは錯体の分解する過程を直接とらえることはできなかった。これは $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}/\text{zeolite}$ 中の錯体の含量が 1% 以下と非常に少ないた

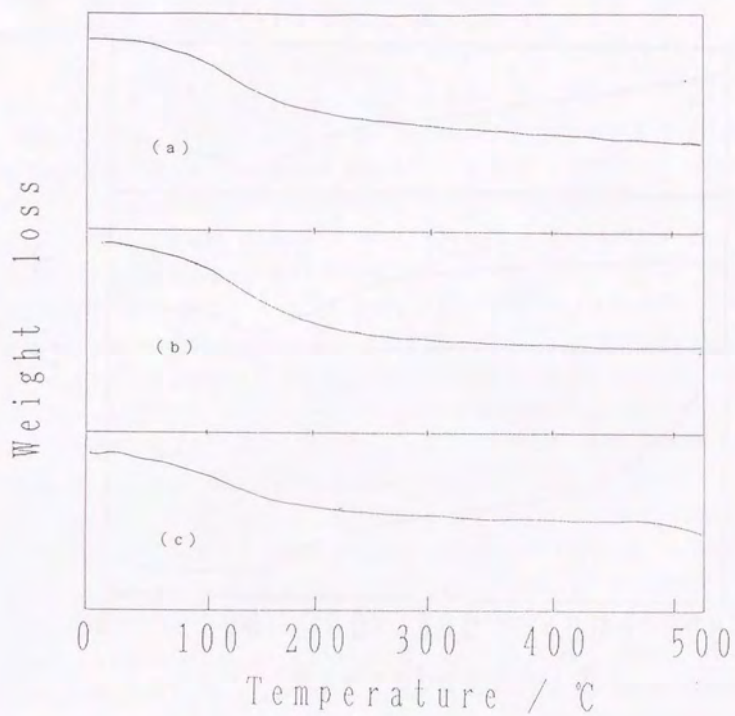


図 4-3 熱重量分析 (TG) の結果

(a) $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}/\text{zeolite}$

(b) NaY ゼオライト

(c) NaY ゼオライトの表面にフェナントロリンを吸着させたもの

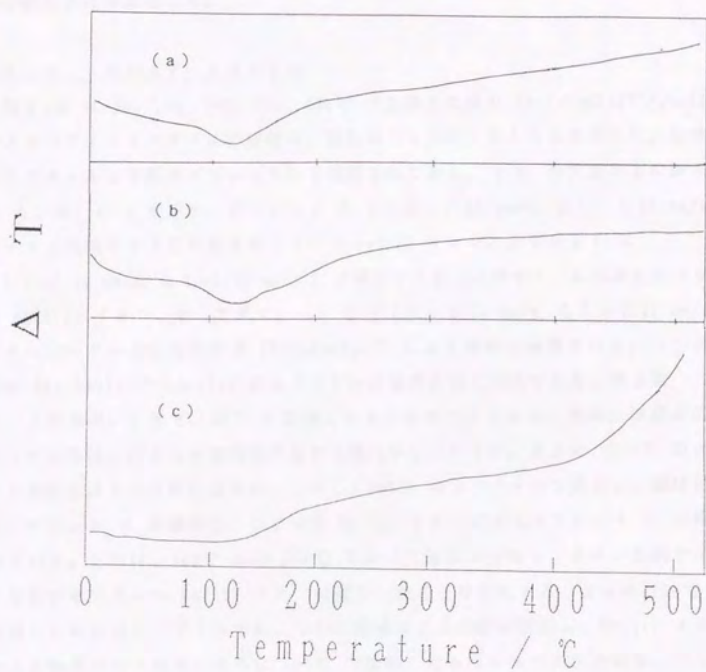


図 4-4 示差熱分析 (DTA) の結果

(a) $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}/\text{zeolite}$

(b) NaY ゼオライト

(c) NaY ゼオライトの表面にフェナントロリンを吸着させたもの

めと思われる。そこで $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}/\text{zeolite}$ を空气中で 80、140、200、360、500°C で加熱し、それぞれについてメスbauer分光法と紫外・可視分光法により熱分解の過程を追跡した。

3. 3 メスbauer分光スペクトル

図4-5 に 80、140、200、360、500°C で加熱した後の $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}/\text{zeolite}$ のメスbauer分光スペクトルの変化を、加熱前のスペクトルとともに示した。加熱前のスペクトルは3組のダブルレットから構成されており、Q.S. の大きいものから順に A、B、C とすると、ダブルレット A (I.S. = 1.33 mm/s, Q.S. = 3.30 mm/s) はイオン交換サイトに存在するフリーな Fe(II) イオン、ダブルレット C (I.S. = 0.38 mm/s, Q.S. = 0.26 mm/s) は同じくイオン交換サイトに存在するフリーな Fe(III) イオン、そしてダブルレット B (I.S. = 0.54 mm/s, Q.S. = 1.41 mm/s) はスーパーケージに存在する $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ による吸収と帰属される。(この帰属は $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}/\text{zeolite}$ のスペクトルの場合と全く同様である。第2章

3. 4節参照。) さて、80°C に加熱したもののスペクトルは、全体に線幅が広がった以外は、ほとんど加熱前のものと変化が見られない。さらに、140°C のスペクトルにもほとんど変化はない。しかし、200°C のスペクトルを見ると、錯体によるダブルレット B が減少し、フリーな Fe(II) イオンによるダブルレット A が増加している。これは、140°C から 200°C にかけて錯体が分解し、イオン交換サイトに存在するフリーな Fe(II) イオンに変わったことを意味する。さらに 360°C で加熱したもののスペクトルでは、ついに錯体による吸収は消滅し、 Fe(II) イオンによる吸収のみとなる。さらに 500°C で加熱したもののスペクトルでは、フリーな Fe(II) イオンによる吸収の他に、錯体によると思われる位置に吸収が現れてくる。しかし、この吸収は線幅が広いためにそのように見えるが、錯体によるものではなく、イオン交換サイトに存在するフリーな Fe(III) イオンによると考えた方が妥当であろう。

3. 4 紫外・可視分光スペクトル

図4-6 にメスbauer分光スペクトルを測定したものと全く同じ試料の紫外・可視分光スペクトル(拡散反射)を示す。加熱前のもののスペクトルは、500 nm 付近の幅

Relative intensity

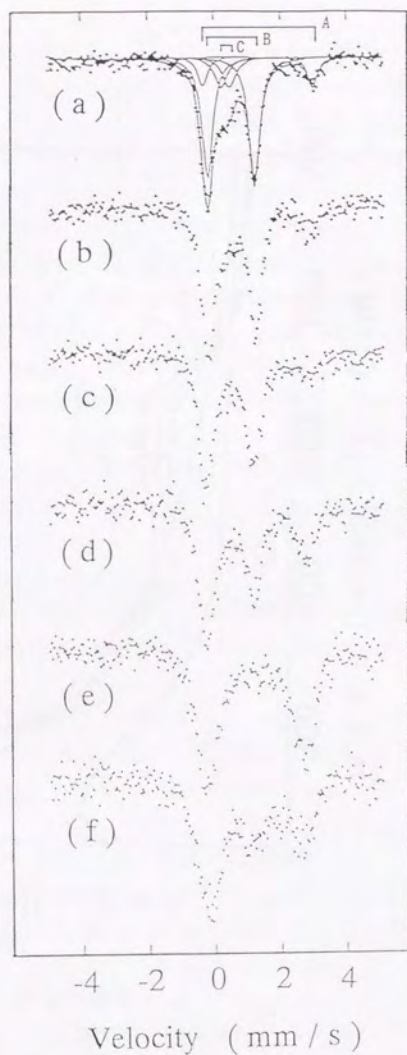


図 4-5 加熱によるメスバウアースペクトル (78K) の変化
 (a) 加熱前、(b) 80℃、(c) 140℃、
 (d) 200℃、(e) 360℃、(f) 500℃

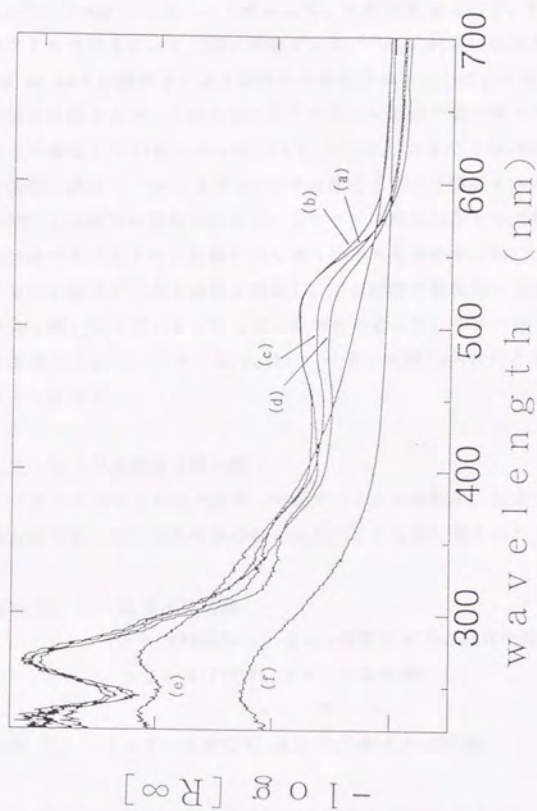


図 4-6 加熱による紫外・可視スペクトルの変化
 (a) 加熱前、(b) 80℃、(c) 140℃、
 (d) 200℃、(e) 360℃、(f) 500℃

広い MLCT バンドと、270 nm と 230 nm の配位子の $\pi \rightarrow \pi^*$ による吸収から成り立っている。80℃ で加熱したもののスペクトルは加熱前のスペクトルと全く一致し、80℃ では変化のないことがわかる。加熱温度を 140℃、200℃ としたもののスペクトルを見ると、この順に錯体による 500 nm 付近の吸収は徐々に弱くなるが、300 nm 以下の配位子による吸収には変化が無い。このことは 200℃ 前後でトリス錯体は分解するが、このときフリーになった配位子はゼオライト中に残存していることを意味している。さらに 360℃ で加熱したものでは 500 nm 付近の錯体による吸収は消滅し、かつ 300 nm 以下の配位子による吸収もかなり弱くなっている。360℃ では錯体は完全に分解し、またフリーな配位子もそのかなりの部分が分解あるいはゼオライトから脱離してしまったと考えられる。500℃ で加熱したものは、ついに配位子による吸収も消滅し、この温度では紫外・可視部に吸収を持つものは全く無くなってしまったことがわかる。よって、メスバウアースペクトルよりこの温度で Fe(II) イオンが Fe(III) イオンに酸化されたと考えたことが支持されたことになる。

3. 5 空孔中の錯体の熱分解

メスバウアースペクトルや紫外・可視スペクトルの結果、および熱分析の結果も考え合わせると、次のような熱分解過程をたどるものと考えられる。

- ～ 200 ℃ ・ 吸着水の脱離
 ・ トリス錯体から、イオン交換サイトに存在する
 フリーな Fe(II) イオンへの分解
- ～ 400 ℃ ・ フリーな配位子 phen の分解または脱離
- ～ 500 ℃ ・ フリーな Fe(II) イオンの Fe(III) イオンへの酸化

3. 6 吸着水と錯体の分解の関係

まず、吸着水の脱離とトリス錯体の分解の関連について考察する。図 4-7 に、200℃、360℃ で加熱した試料を約 1 週間空气中に放置したもののメスバウアース

ベクトルを示した。加熱直後のスペクトル（図4-5）と比較すると、200℃ のものはフリーな Fe(II) による吸収が減少し、トリス錯体による吸収が回復している。一方、360℃ のものでは、 Fe(II) イオンによる吸収は同様に減少しているが、増加しているのは錯体による吸収ではなく Fe(III) イオンによる吸収である。200℃ で加熱したものは、まだゼオライト中に配位子 phen が十分残っており、空気中に放置することにより水を再び吸着し、トリス錯体が再生成する。しかし、360℃ で加熱したものではすでに phen がかなり少なくなっているため錯体は生成せず、空気中の酸素により Fe(II) イオンが Fe(III) イオンに酸化されてしまったと解釈できる。また、図4-8 には、真空中において 100、150、200℃ で加熱した $[\text{Fe(phen)}_3]^{2+}/\text{zeolite}$ のメスバウアースペクトルを示した。これらのスペクトルを見ると、100℃ でかなりの錯体が、150℃ で完全に錯体がフリーな Fe(II) イオンに分解していることがわかる。吸着水の脱離は、空気中での加熱に比べ、真空中での加熱の方が低い温度で起こり、このためより低い温度でトリス錯体が分解したと考えられる。これらの結果からわかるように、吸着水の脱離と錯体の分解には深い関係が有り、ゼオライト中の含水量が多いと $[\text{Fe(phen)}_3]^{2+}$ は安定に存在するが、少なくなるに従い不安定化する。

ゼオライトの内部は吸着水がなければ本来疎水的なもので、この状態では特に π 電子系を持った分子をよく吸着することが知られている⁽⁶⁷⁾。 π 電子はイオン交換サイトに存在するカチオンと相互作用して、 π 電子系を持った分子はゼオライトの壁面にはり付くように存在している。さて、 $[\text{Fe(phen)}_3]^{2+}/\text{zeolite}$ を加熱していった場合、徐々に水が抜けていきゼオライト内部は疎水的環境になっていく。phen 分子はこのような環境下では、ねじれて不安定化している錯体（第2章参照）をつくるよりは、分解してゼオライトの壁面に吸着した方が安定になると考えられる。また、 Fe(II) イオンも、水が十分あるならば水和してイオン交換サイトの中心からはみ出すよりは錯体をつくった方が安定だが、水がない状態ではイオン交換サイトの中心にぴったりと収まることが可能で、錯体を形成するよりもこの方が安定に存在できるのであろう。このようなことは、錯体が分解した後のゼオライト中での phen 分子の存在状態を赤外分光法などで調べればもっとはっきりしてくると思われる。

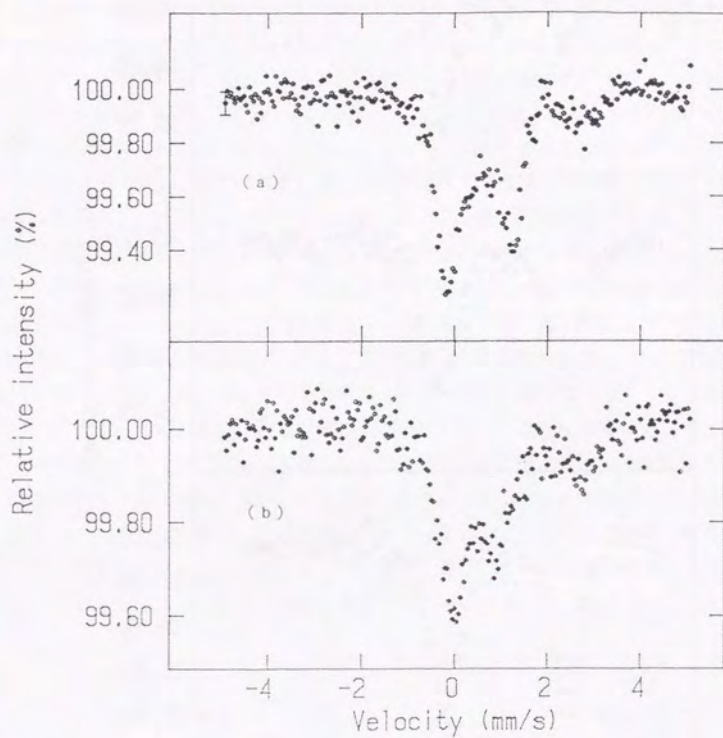


図 4-7 加熱した $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}/\text{zeolite}$ を空气中に放置したもの
のメスバウアースペクトル (78K)
(a) 200 °C、(b) 360 °C

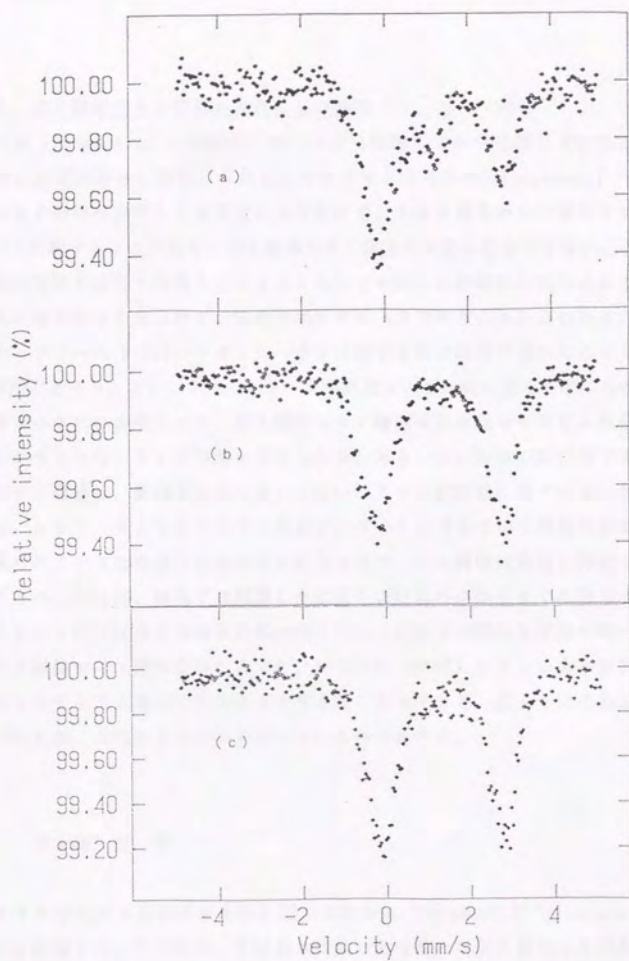


図 4-8 真空中で加熱した $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}/\text{zeolite}$ の
メスバウアースペクトルの変化 (78K)
(a) 100°C、(b) 150°C、(c) 200°C

3. 7 ビス錯体やモノ錯体が存在しない理由

結晶では $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ は配位子が一つずつ脱離しながら分解していき、またビス錯体は安定に存在し得る。しかし、ゼオライト空孔中の $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ はビス錯体やモノ錯体は少なくとも安定には存在せず、トリス錯体から一挙にフリーなイオンへと分解するようである。ビス錯体やモノ錯体が安定に存在できないことは、分解の過程で特に紫外・可視スペクトルにおいてそれらの錯体の生成によると思われる吸収の増大が全く見られず、吸収は減少する一方であることからわかる。トリス錯体からフリーな $\text{Fe}(\text{II})$ イオンへ一挙に分解するのは前項で述べたこともその1つの要因であろう。また、スーパーケージの形状は大ざっぱに言って球にちかく、トリス錯体はそれに合致したが、ビス錯体やモノ錯体は形が異なり安定には存在できないというような、サイズ効果も考えられる。あるいは、結晶の熱分解で生成する安定なビス錯体は、配位子が1つ抜けて空いた2つの配位座に対アニオンが配位している。しかし、ゼオライト中では電荷のバランスはゼオライト骨格の負電荷によって保たれているため空いた配位座に配位できず、ビス錯体は安定に存在できないのであろう。さらに、結晶では脱離した配位子は結晶の中からすぐに抜けていくが、ゼオライト中ではなかなか系の外へ抜けない。配位子が錯体の近傍に残っているためビス錯体やモノ錯体をつくらずに、フリーな $\text{Fe}(\text{II})$ イオンの方が絶対的に安定になるまでトリス錯体で存在すると考えることもできる。恐らくはこれらの要因のいずれもが、大なり小なりかかわっているであろう。

第4節 結 論

ゼオライト空孔中の錯体の反応性を調べるために $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}/\text{zeolite}$ の熱分解反応を追跡した。その結果、予想通り結晶の熱分解とは全く異なった挙動を示し、特にゼオライト骨格からの強い影響（疎水性・親水性や空孔の形状など）を受けていることがわかった。

その一方で、あまりに分解挙動が結晶と異なっているために、空孔中での歪みによる錯体の不安定性などは議論できなかった。

一分子反応である熱分解を調べただけでも、このように全く異なった反応過程を

たどることがわかった。今後は分解反応ばかりでなく、酸化・還元反応や、さらには2分子以上が関係する反応も研究していけば、ゼオライトの性質に支配された反応という大変興味深い、新たな分野を開拓できるであろう。

第5章 結 論

ゼオライト空孔中に存在する物質には、ゼオライト骨格からの立体的な規制やひずみがかかっていると考えられる。そしてこのことがゼオライト中の物質が示す特有な性質の主要因の1つと考えられてきた。本研究の第2章において、今までは多く想像で議論されていたゼオライト中での物質の存在状態を、Y型ゼオライトのスーパーケージ中の $[\text{FeL}_3]^{2+}$ (L: 2座配位子) についてのみだが、実験にもとづき解明した。その結果、ゼオライト中の物質が示す性質を分子の構造の観点から説明することが可能となった。その一例が、第3章で述べたスーパーケージ中の $[\text{Fe}(\text{AMP})_3]^{2+}$ のスピン挙動である。スピン状態の転移には分子の構造変化をともなう。fac- $[\text{Fe}(\text{AMP})_3]^{2+}$ がスピン転移を示すのはスーパーケージ中で構造変化が容易なためであり、一方 mer- $[\text{Fe}(\text{AMP})_3]^{2+}$ がスピン転移を起こさないのは構造変化が困難なためであると考えた。今後、ゼオライト中の他の物質についても同様に存在状態が解明されていけば、構造的規制という点からもっと厳密な議論が可能となるであろうし、またさらに応用すれば目的に応じた物質系のデザインもできることになるであろう。

ゼオライト中の物質は、構造ばかりでなく、ゼオライトが有する様々な物理化学的性質の影響を強く受けている。第4章ではY型ゼオライト中の $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ がたどる熱分解過程を明らかにした。スーパーケージ中に存在する錯体の熱分解挙動は結晶とは全く異なるもので、ゼオライトの性質に強く支配されていることがわかった。

以上のように、ゼオライト中の物質は、ゼオライトの構造的あるいは物理化学的性質の強力な支配のもとに存在している。いわゆる物質の3態、気体、液体、固体で示す性質と全く異なるのはもちろん、溶液とも全く異なる物質の状態の1つと考えられる。イントラゼオライトケミストリーにおける研究は今のところ十分とはいえない。ゼオライト中の物質の化学は、これ自体で1つの化学の大きな体系をつくるものであり、また他の状態との比較によりそれらの状態における新たな知見を得

られるはずである。この領域はこれから大いに開拓を進めなければならない。

参 考 文 献

- (1) "ゼオライトとその利用" 編集委員会編、「ゼオライトとその利用」、技報堂 (1967)
- (2) 原 伸宜、高橋 浩 編、「ゼオライトー基礎と応用」、講談社 (1975)
- (3) 富永 博夫 編、「ゼオライトの科学と応用」、講談社 (1987)
- (4) M. L. Occeli, H. E. Robson Ed., ACS Symp. Ser. 398, "Zeollite Synthesis", ACS Washington, DC (1989)
- (5) G. A. Ozin, C. Gil, Chem. Rev., 89, 1749 (1989)
- (6) N. Herron, CHEMTECH, 1989, 542
- (7) M. Estermann, L. B. McCusker, C. Baerlocher, A. Merrouche, H. Kessler, Nature, 352, 320 (1991)
- (8) R. L. Bedard, C. L. Bowes, N. Coombs, A. J. Holmes, T. Jiang, S. J. Kirkby, P. M. MacDonald, A. M. Malek, C. A. Ozin, S. Petrov, N. Plavac, R. A. Ramik, M. R. Steele, D. Young, J. Am. Chem. Soc., 115, 2300 (1993)
- (9) W. Turbeville, D. S. Robins, P. K. Dutta, J. Phys. chem., 96, 5024 (1992)
- (10) W. H. Quayle, J. H. Lunsford, Inorg. Chem., 21, 97 (1982)
- (11) G. Calzaferri, N. Gfeller, J. Phys. Chem., 96, 3428 (1992)
- (12) V. Ramamurthy, J. V. Casper, D. F. Eaton, E. W. Kuo, D. R. Corbin, J. Am. Chem. Soc., 114, 3882 (1992)
- (13) K. B. Yoon, J. K. Kochi, J. Phys. Chem., 95, 3780 (1991)
- (14) K. B. Yoon, T. J. Huh, D. R. Corbin, J. K. Kochi, J. Phys. Chem., 97, 6492, (1993)
- (15) P. K. Dutta, W. Turbeville, J. Phys. Chem., 95, 4087 (1991)
- (16) M. Czjzek, H. Fuess, T. Vogt, J. Phys. Chem., 95, 5255 (1991)

- (17) J. O. Titiloye, S. C. Parker, F. S. Stone, C. R. A. Catlow, J. Phys. Chem., 95, 4038 (1991)
- (18) N. Herron, C. A. Tolman, J. Am. Chem. Soc., 109, 2837 (1987)
- (19) A. Corma, M. Iglesias, C. del Pino, F. Sanchez, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1991, 1253
- (20) M. W. Anderson, J. Shi, D. A. Leigh, A. E. Moody, F. A. Wade, B. Hamilton, S. W. Carr, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1993, 533
- (21) A. N. Zakharov, B. V. Romanovsky, J. Incl. Phenom., 3, 389 (1985)
- (22) K. J. Balkus, Jr., A. A. Welch, B. E. Gnade, J. Incl. Phenom., 10, 141 (1991)
- (23) K. J. Balkus, Jr., J. P. Ferraris, J. Phys. Chem., 94, 8019 (1990)
- (24) N. Herron, G. D. Stucky, C. A. Tolman, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1986, 1521
- (25) H. Boulet, C. Bremard, C. Depecker, P. Legrand, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1991, 1411
- (26) X. Li, G. A. Ozin, S. Ozkar, J. Phys. Chem. 95, 4463 (1991)
- (27) R. Jelinek, S. Ozkar, H. O. Pastore, A. Malek, G. A. Ozin, J. Am. Chem. Soc., 115, 563 (1993)
- (28) M. R. Steele, P. M. MacDonald, G. A. Ozin, J. Am. Chem. soc., 115, 7285 (1993)
- (29) G. A. Ozin, S. Ozkar, H. O. Pastore, A. J. Poe, E. J. S. Vichi, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1991, 141
- (30) N. Herron, Inorg. Chem., 25, 4714 (1986)
- (31) F. Bedioui, E. De Boysson, J. Devynck, K. J. Balkus Jr., J. Chem. Soc., Praday Trans., 87, 3831 (1991)
- (32) W. H. Quayle, G. Peeters, G. L. DeRoy, E. F. Vansant, J. H. Lunsford, Inorg. Chem., 21, 2226 (1982)
- (33) K. Maruszewski, D. P. Strommen, K. Handrich, J. R. Kincaid, Inorg. Chem., 30, 4579 (1991)

- (34) K. Maruszewski, D. P. Strommen, J. R. Kincaid, *J. Am. Chem. Soc.*, 115, 8345 (1993)
- (35) Y. I. Kim, T. E. Mallouk, *J. Phys. Chem.*, 96, 2879 (1992)
- (36) T. Sun, K. Seff, *J. Phys. Chem.*, 97, 5213 (1993)
- (37) M. R. E. Breuil, *Compt. rend.*, 196, 2009 (1933)
- (38) H. L. Chum, J. A. Vanin, M. I. D. Holanda, *Inorg. Chem.*, 21, 1146 (1982)
- (39) K. Akabori, H. Matsuo, Y. Yamamoto, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 35, 2679 (1973)
- (40) A. R. Champion, R. W. Vaughan, H. G. Drickamer, *J. Chem. Phys.*, 47, 2583 (1967)
- (41) A. R. Champion, H. G. Drickamer, *J. Chem. Phys.*, 47, 2591 (1967)
- (42) W. Altmann, H. H. Perkampus, *Spectrochim. Acta*, 35A, 253 (1979)
- (43) W. Altmann, H. Kleindienst, H. H. Perkampus, *Spectrochim. Acta*, 35A, 259 (1979)
- (44) D. A. Thornton, G. M. Watkins, *Spectrochim. Acta*, 47A, 1085 (1991)
- (45) 佐野 博敏, 「メスバウアー分光学」 pp. 118, 講談社 (1972)
- (46) N. N. Greenwood, T. C. Gibb, "Mossbauer Spectroscopy", pp. 54, Chapman and Hall Ltd. London (1971)
- (47) S. E. Ronco, M. E. G. Posse, P. J. Aymoninos, O. E. Piro, B. E. Rivero, R. Mercader, E. E. Castellano, *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.*, 16, 585 (1986)
- (48) J. K. Beattie, *Adv. Inorg. Chem.*, 32, 1 (1988)
- (49) B. A. Katz, C. E. Strouse, *Inorg. Chem.*, 19, 658 (1980)
- (50) A. M. Greenaway, E. Sinn, *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 8080 (1978)
- (51) M. A. Hoselton, L. J. Wilson, R. S. Drago, *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 1722 (1975)

- (52) R. Jakobi, H. Spiering, L. Wiehl, E. Gmelin, P. Gutlich, *Inorg. Chem.*, 27, 1823 (1988)
- (53) H. L. Chum, J. A. Vain, M. I. D. Holanda, *Inorg. Chem.*, 21, 1146 (1982)
- (54) M. L. Niven, G. C. Percy, D. A. Thornton, *J. Mol. Struct.*, 68, 73 (1980)
- (55) M. A. Hoselton, L. J. Wilson, R. S. Drago, *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 1722 (1975)
- (56) P. Alder, H. Spiering, P. Gutlich, *J. Phys. Chem. Solids*, 50, 587 (1989)
- (57) H. Koppen, E. W. Muller, C. P. Kohler, H. Spiering, E. Meissner, P. Gutlich, *Chem. Phys. Lett.*, 91, 348 (1982)
- (58) A. M. Greenaway, C. J. O'connor, A. Schrock, E. Sinn, *Inorg. Chem.*, 18, 2692 (1979)
- (59) 佐野 博敏, 「メスバウアー分光学」 pp. 158, 講談社 (1972)
- (60) P. Gangli, P. Gutlich, E. W. Muller, W. Irler, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1981, 441
- (61) J. Pebler, *Inorg. Chem.*, 22, 4125 (1983)
- (62) E. Konig, G. Ritter, S. K. Kulshreshtha, *Chem. Rev.*, 85, 219 (1985)
- (63) S. Decurtins, P. Gutlich, C. P. Kohler, H. Spiering, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1985, 430
- (64) V. Varma, J. R. Fernandes, *Chem. Phys. Lett.*, 167, 367 (1990)
- (65) B. Gallois, J. Real, C. Hauw, J. Zarembowitch, *Inorg. Chem.*, 29, 1152 (1990)
- (66) J. Real, B. Gallois, T. Granier, F. Suez-Panama, J. Zarembowitch, *Inorg. Chem.*, 31, 4972 (1992)
- (67) J. L. Carter, D. J. C. Yates, P. J. Lucchesi, J. J. Elliott, V. Kevorkian, *J. Phys. Chem.*, 70, 1126 (1966)

謝 辞

博士課程における本研究を進めるに当たり物心両面より支えて下さった
富永 健 教授に心より感謝致します。

研究を進めるに当たり、様々な意見やアドバイスを下さり、また方針を指示して
下さった
薬袋 佳孝 博士に感謝致します。

研究に限らず様々な面で親身にお世話して下さい下さった
巻出 義紘 教授に感謝いたします。

特に実験のうえで面倒を見て下さった、
山田 康洋 博士、久保 謙哉 博士に感謝致します。

本研究を遂行する上で必要になった測定や解析のお願いを快諾して下さい下さった次の
方々に心から御礼申し上げます。

元素分析 (I C P 発光分光分析、原子吸光・蛍光分析)

東京大学 海洋研究所	児玉 幸雄 博士
気象大学校	土器屋 由紀子 教授

X R D の解析

無機合成研究室	井本 英夫 博士
	福岡 宏 氏

磁化率測定

物理有機研究室

古賀 登 博士

赤外吸収スペクトル

構造化学研究室

古川 行夫 博士

坂本 章 氏

X P S 測定

国立環境研究所

相馬 光之 博士

研究面ではもちろんのこと、普段の生活面でもいたらぬ私を助けて下さった、
高橋 嘉夫 氏をはじめとする富永研究室の皆様、その他の研究室の方々、化学事務、
用務の皆様にご心からお礼申し上げます。

