

MCM-41 孔内に吸着したフェロセン分子の酸化反応と磁性

(筑波大化・北陸先端大材料*・京大原子炉**)

○戸田陽子・石丸臣一・池田龍一・三谷洋興*・北尾真司**・瀬戸誠**

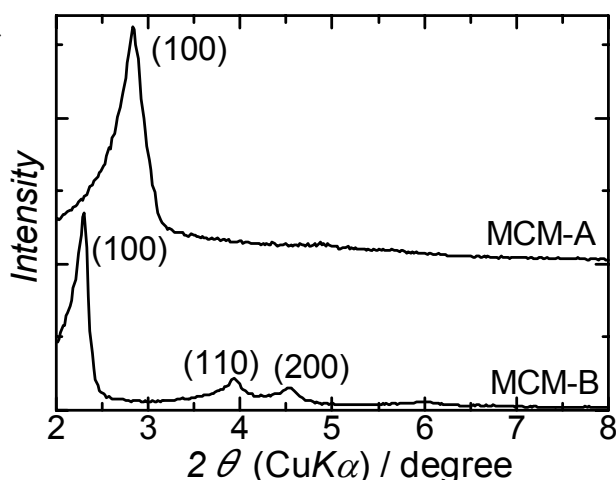
【序】固体細孔中に吸着した分子はサイズ効果、分子間相互作用の低次元化、ホスト-ゲスト相互作用などによって、新奇な物性を示すと期待される。

MCM-41 は均一な一次元孔をもつポラスシリカであり、鑄型として用いられる界面活性剤分子の長さを変えることによって、1 ~ 10 nm の孔径を持つものが得られる。MCM-41 に従来のゼオライトには吸着不可能な種々の機能をもつ大きな分子を吸着させることにより、分子間相互作用の切断により孤立分子の配向や運動の制御が可能になると期待される。さらに、孔内において、一次元の磁性体や伝導体、一次元の水素結合ネットワークの形成が期待できる。

本研究では固体細孔中に吸着した分子における新しい反応の探索と、新奇物性の発現を目的とし、孔径の異なる 2 種類の MCM-41 を合成し、これにフェロセンを吸着させた試料について、その反応性と磁性について調べた。

【実験】2 種類の MCM-41 は構造規定剤(SDA)として cetylpyridinium chloride を、Si ソースとして tetraethyl orthosilicate を用い、文献の方法に従って酸性条件下[1]と塩基性条件下[2]で合成した。得られた MCM-41 (酸性下合成及び塩基性下合成のものをそれぞれ MCM-A、B とする)について、細孔構造を確認するために粉末 X 線回折を測定し、また窒素ガス吸着等温線の測定を行ない孔径を見積もった。

フェロセンの吸着は、一晩真空中で脱気した MCM-41 と昇華精製したフェロセン(Fc)とを、窒素雰囲気下で二股の試料管に分けて入れた後、減圧して封じ、413 K で一晩放置することにより行なった。得られた試料は試料管開封前には黄色を呈していた。試料管を開封し、取り出した試料をヘキサンで洗浄することによって表面に付着したフェロセンを除去した(フェロセン吸着 MCM-41 を FcMCM-A、B と記す)。FcMCM-A、B 中のフェロセン吸着量を決定するために ICP 発光分光分析を用いて鉄の定量を、フェロセン吸着後の試料における鉄の状態を調べるために、FcMCM-A については吸着直後の試料、FcMCM-B については吸着から約 3 ヶ月後の試料を用いて、X バンドにおける ESR スペクトル、SQUID 磁力計を用いての磁化率測定を行ない、また FcMCM-A においては ^{57}Fe Mössbauer 測定を行なった。



【結果と考察】MCM-A、B の粉末 X 線回折

図 1 MCM-A、B の粉末 X 線回折パターン

パターン(図 1)より、(100)のピークは同一の SDA を用いたにもかかわらず異なる角度、即ち MCM-A においては $2\theta = 2.84^\circ$ 、MCM-B では $2\theta = 2.31^\circ$ に観測された。また、窒素ガス吸着等温線測定の結果、MCM-A、B の孔径はそれぞれ 0.9 nm、2.8 nm と見積もられた。ICP 発光分光分析の結果、フェロセン吸着後の試料 1 g 中の鉄含有量は FcMCM-A で 5.4 mg、FcMCM-B では 34.1 mg であることが分かり、これらの値からフェロセンによる孔の体積占有率はそれぞれ 5 %、25 %と算出された。

フェロセン吸着後の試料のESRスペクトル測定を行なった結果、 g 値の異方性によるものと考えられる非常に幅広い吸収線が得られ、その吸収線形から FcMCM-A、B における g 値をそれぞれ $g_{//}=4.32$ $g_{\perp}=2.06$ 、 $g_{//}=4.19$ $g_{\perp}=2.07$ と決定した。この値はすでに報告されているヨウ素ヨウ化フェリシニウム($\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^+ \cdot \text{I}_3^-$)の g 値($g_{//}=4.36$ $g_{\perp}=1.30$ [3])とほぼ一致していることから MCM-41 細孔中でフェロセンが酸化されてフェリシニウムイオンに変化したことが予想される。

FcMCM-A において、Mössbauer 分光法を用いて鉄(Ⅱ)と鉄(Ⅲ)の相対量を見積もったところ、全体の 68 %が鉄(Ⅲ)に酸化されていることが明らかとなった。

また、SQUID 磁化率測定から、磁化率の温度変化は Curie 則に従う常磁性的振舞いが観測された。得られた磁化率を試料中に含まれるフェロセン 1 mol 当りに換算し Curie 則でフィッティングした結果、FcMCM-A、B のスピン濃度はそれぞれ、0.71、0.065 となった。FcMCM-B はフェロセン吸着後約 3 ヶ月間保存した試料であるにもかかわらず、スピン濃度は FcMCM-A の 10 %以下であったことから、FcMCM-B の酸化過程は A の場合よりかなり遅いことが示唆された。

さらに、外部磁場に対する磁化の変化を測定するため、2 K において 0 ~ 55000 Oe の範囲を 30 Oe s^{-1} の速さで磁場を掃引し、繰り返し M-H を測定したところ、磁化は磁場の掃引方向に対してヒステリシスを生じた。しかし、磁場が 0 の時は磁化も 0 を示すという興味深い磁化過程が得られた。このような磁化過程は FcMCM-A、B どちらの試料においても観測された。

そこで、FcMCM-A、B について 2.0 K において磁場を 0 Oe から 55000 Oe に掃引した後、55000 Oe で一定にして磁化の経時変化を測定したところ、少なくとも 30 分の間では、どちらの試料においても磁化の値は飽和しなかった(図 2)。これはフェリシニウムイオンの g 値の異方性が大きいため、低温で非常に長いタイムスケールで磁場に対し配向していく過程が観測されているものと考えられる。

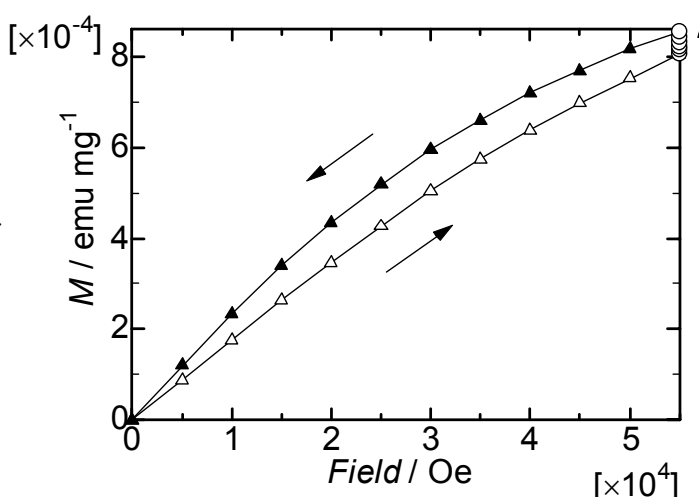


図 2 2.0 K における FcMCM-A の磁化過程と 55000 Oe での磁化の経時変化

【文献】

- [1] Y. Setoguchi, et al., *J. Porous Mater.*, **4**, 129 (1997).
- [2] M. Grün, et al., *Micropor. Mesopor. Mater.*, **27**, 207 (1999).
- [3] H. R. Ward, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 17 (1969).