

## 《解説》

バイメタルクラスターをゼオライト細孔内に  
分子構築する——その構造と触媒機能——

市川 勝

北海道大学触媒化学研究センター(教授)

ゼオライトは分子サイズ(5~8Å径)の微細な窓でつながったマイクロ細孔からなるアルミノシリケート結晶である。細孔の形状の空間制御により触媒作用やガス吸着特性に対し高度な選択性を示す。ゼオライト細孔内には水酸基(OH)、架橋酸素結合、 $Al^{3+}$ 、 $Si^{4+}$ 、 $Ti^{4+}$ 、 $Na^+$ などのカチオンからなる類似的な“固体溶媒”というべき反応場を有している。それにより選ばれた分子を取り込み、反応によって溶液中と同様な有機金属錯体の合成が進行する。こうしたゼオライト細孔内の反応場を利用して嵩高い金属やバイメタルクラスター錯体を細孔内に合成する試みが最近興味をもたれている。金属クラスターの“シップ-イン-ボトル”合成と呼ばれる。本稿では(1)バイメタルクラスターのゼオライト細孔内に分子構築する手法を紹介し(2)それらの構造的性質についてのEXAFS、FTIRおよび $^{129}Xe$ -NMR分光解析(3)細孔内バイメタルクラスターのガス吸着特性及びCO水素化反応、オレフィンのヒドロホルミル化反応、及びアルカン水素化分解反応に対する触媒特性(4)触媒選択性の構造制御と細孔内クラスターの反応性と安定性について解説する。ゼオライト細孔内の金属クラスターは単に“構造規定された金属触媒”のみならず量子効果を有する光学/電子素子のための有望な新素材である。

## 1. はじめに

昨年夏であったかライデン大学のV. ポネツ教授に連れられて古都ハーレムを訪問した時、12世紀に建てられたというゴシック様式のSt. Bavo教会の雄大で端正な建築物に胸打たれた。とりわけ、教会内部の色あざやかなステンドグラスの窓に描かれたマリア像は800年の時の流れを感じさせない美しさであった。聞くところによると、こうしたステンドグラスの青、赤、黄緑の着色はガラスの内部に埋め込まれたコバルト、鉄、マンガンなどの金属微粒子によるものであるという。他方、光の照射実験に良く用いられる色ガラスフィルターはCdSe、CdS、 $PbI_2$ などの半導体微粒子やAg、Geクラスターをガラス材料である $SiO_2$ 、ZnO、NaCl、 $K_2O$ 、 $CeO_2$ などの結晶中に高分散状態で閉じこめる方法で作られている<sup>1)</sup>。粒子のサイズや金属組成により透過限界波長を広い範囲にわたって変化させることができる。身近な例では瑠璃(ラティスラズリ)の深い青色はゼオライトの細孔に硫黄が閉じこめられたものである。160年程前既にゼオライト合成の過程で硫黄(S)を細孔内に取り込ませることによって人工瑠璃(ウルトラマリン)が実用合成された<sup>2)</sup>。その構造はSeff

ら<sup>3)</sup>によりゲスト分子である $S_8$ -やクラウン環状 $S_8$ がゼオライト4A(LTA=Linde A,  $Na_{12}[Al_{12}Si_{12}O_{48}]$ )の細孔内に閉じこめられたものであることがESR分光法やX線結晶解析の結果からわかった。さらに最近には、ゼオライト細孔や粘土質鉱物の層間などの結晶微空隙を“マイクロ容器”として利用して比較的蒸気圧の高い物質 $I_2$ 、 $Br_2$ 、 $S_x$ 、Se、 $Te^{4,6)}$ や $Cu_2Cl_2$ 、 $ZrCl_4$ <sup>5)</sup>などを固定する試みが盛んに行われるようになった。ゼオライトなどの固体マトリックスに埋め込まれた金属、酸化物や金属錯体の微粒子(マイクロクラスター)は量子サイズ効果に基づく、光・磁気・電気物性に対する非線形特性などが期待されることから電気・光素子への応用に関心が持たれている<sup>6)</sup>。

ところで石油化学工業や地球環境浄化プロセスを支える触媒、例えば石油改質触媒(Pt+Re, Ru+Cu)、アンモニア合成触媒(Fe+ $K_2O$ )、メタノール合成触媒(Cu+ZnO)や脱硫触媒( $MoS_3$ +CoS)などいずれも複合金属からなるバイメタル触媒である。固体触媒において重要でしかも有効な複合促進効果としてバイメタル触媒の働きをあげることができる。すなわち“A”と“B”の物質(金属や酸化物)が一

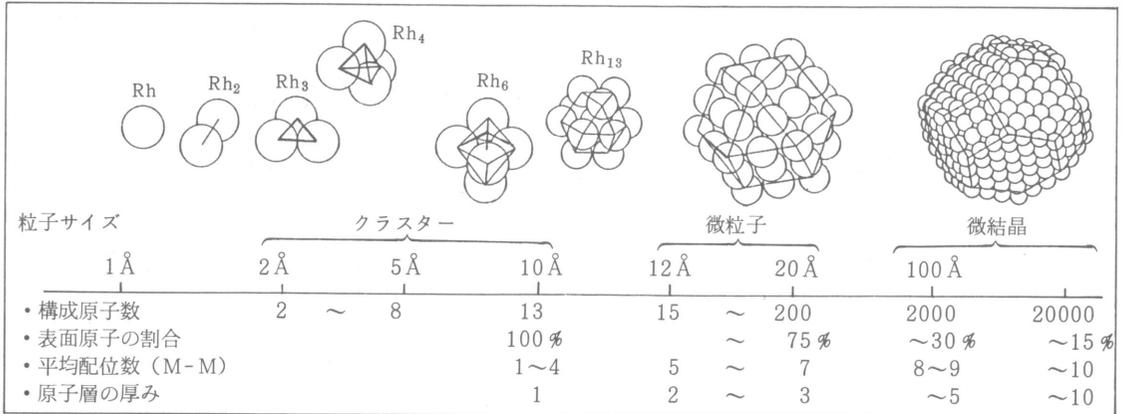


図1 金属クラスターと微粒子の構造特性

緒になると“ A ”にもない“ B ”にもない新しい触媒機能が生まれたり“ A ”と“ B ”の単なる相加算から予想されるよりはるかに高活性で高選択性の触媒が生み出される。最近の研究によるとこうした複合金属による触媒促進効果は、異種金属から構成されるバイメタルクラスター（クラスター：ブドウの房の意味、ここでは金属原子やイオンの小集団）のサイズや原子組成・骨格構造に強く依存していることがわかってきた。クラスター構造の超微粒子は図1にみるような  $10^{-9}$  m (10 Å) サイズのものであり微粒子はすべて表面原子から構成された極めて反応性の高い原子集団である。このマイクロクラスター領域の超微粒子は原子・分子とバルク結晶の中間領域に存在するもので構造・物性や触媒特性の上から興味深い研究分野となっている。他方こうしたナノサイズの超微粒子からなる複合金属クラスター構造を金属酸化物表面やゼオライトなどの細孔内に埋め込むことができれば高性能な触媒の精密設計が可能になるわけで、最近バイメタルクラスター錯体を利用する触媒研究が展開されている<sup>7,8)</sup>。本稿では図2に概念プロセスとして示すような金属クラスターの表面固定とりわけゼオライト微空間（ナノサイズ反応容器）の反応場を利用した**バイメタルクラスター錯体**を内部合成する手法①“シップ-イン-ボトル合成法”を紹介するとともに②ゼオライト細孔内の金属、合金クラスターの構造や電子状態の特徴、③ガス吸着特性及び触媒機能、④構造制御とクラスターの反応性、安全性などについて解説する。金属クラスター錯体を利用した表面固定と触媒への応用については幾つかの総説、解説書があるので参考とされたい<sup>7)</sup>。

### Ship-in-Bottle Synthesis of Metal Clusters Inside Zeolite Cages

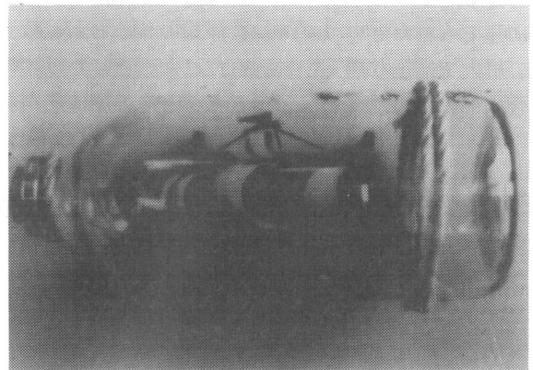
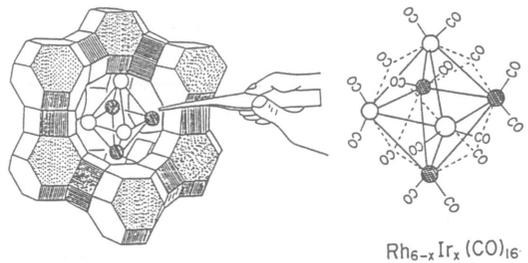


図 2

#### 2. ゼオライト細孔内に金属錯体分子の閉じ込め法

ゼオライトは天然に存在する沸石として古くから知られているが、通常交換可能な  $Na^+$ ,  $H^+$  などの陽イオンと水酸基 (M-OH, M=Si, Al など) を含む多孔質結晶である。アルミ珪酸塩のフォージャサイト ( $(Na_2, Ca, Mg)_{29}[Al_{58}Si_{134}O_{384}]$ ) やモルデナイト

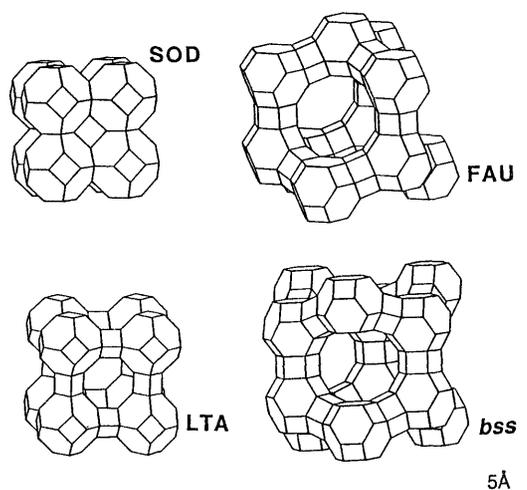


図3 各種ゼオライトの細孔及びチャンネル構造と大きさ

ト ( $\text{Na}_8[\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}]$ ) などや最近合成された ZSM-5 ( $\text{Na}_x\text{Al}_x\text{Si}_{96-x}\text{O}_{192}$ ;  $\text{Si}/\text{Al}=10\sim 800$ ), シリカゼオライト ( $\text{Si}_{96}\text{O}_{192}$ ) などやアルミリン酸塩の ALPO-5 などいずれも  $\text{TO}_4$  ( $\text{T}=\text{Si}, \text{Al}, \text{P}$ ) 四面体を共有して 3次元に連結した空孔構造をしている。チャンネルのつながり方の違いで図3にみるような様々な細孔径や細孔窓(口径)で特徴づけられる微空間が形成される。ゼオライトはこの様な微空間が周期的に連結・配列してできた真に、“蜂の巣”(ハニカム)状の結晶である。代表的なゼオライトであるフォージャサイト ( $\text{NaY}$ ) の細孔径は  $13 \text{ \AA}$  であるが細孔口径は  $7.4 \text{ \AA}$  であってナノメートル ( $10^{-9} \text{ m}=10 \text{ \AA}$ ) サイズのタコ壺型マイクロ反応容器からなる集合体結晶といえよう。なんと  $1 \text{ cm}^3$  ( $1 \text{ cc}$ ) のゼオライト結晶には  $10^{21}$  個のこうしたマイクロ細孔が高密度でつまっている。ゼオライトは古くから水、アンモニアや有機小分子の吸着剤、乾燥剤として利用されて来た。近年になり細孔口径の違いによる分離能を応用した“分子ふるい”の用途に用いられて、さらに 50 年程前からユニオンカーバイド社の Rabo により展開された固体酸塩基触媒<sup>8)</sup>としてまた分子形状選択性触媒の開発など様々な工業プロセスに应用されている。いずれも、物を取り込む多孔質材としての分子識別機能に基づくものでゼオライト細孔の合成反応容器としての利用はあまり注目されて来なかった。ところで、ゼオライト細孔内を“化学”的視点から見るとゼオライト細孔内壁は水酸基 ( $\text{OH}$ ), 多環状架橋酸素結合 ( $\text{AlO}_3$  と  $\text{SiO}_4$ ) や  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^+$ ,  $\text{H}^+$  イオンか

らなる疑似的な“Solid Solvent”というべき大変興味ある複合反応場である。水溶液中や有機溶液中の無機・有機合成反応<sup>9)</sup>のみならず  $\text{Fe}$  フタロシアニン<sup>10)</sup>,  $\text{Co}$ -ザイレン塩<sup>11)</sup>などの金属錯塩の合成がゼオライト細孔内で成功している。この意味でゼオライト細孔は分子レベルでのマイクロ反応容器とみなすことができる。単なる“穴”としての分子識別機能に加えて細孔内の限られたマイクロ空間には  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Na}^+$  などの酸塩基中心が存在するので極度に高い局所イオン電場 ( $10^4\sim 10^5 \text{ V/cm}$ ) にある。細孔内の反応分子や金属錯体は溶液環境と比べてはるかに特異な構造規制と活性化を受けている。

これまで報告されているゼオライト細孔内へのクラスター分子や錯体分子の閉じ込め法, ゲスト分子とホストゼオライトの組み合わせについて表1にまとめてみた。ゼオライト細孔口径より小さなガス状分子やクラスター分子を直接導入する物理的手法(ガス吸着法, 圧入法)とイオン交換法や単分子層分散法により細孔内に取り込んだ金属イオンや金属塩を利用する金属化合物の内部合成方法(シップ-イン-ボトル合成法)などがあり, それらの構造や機能物性についての研究が進められている。

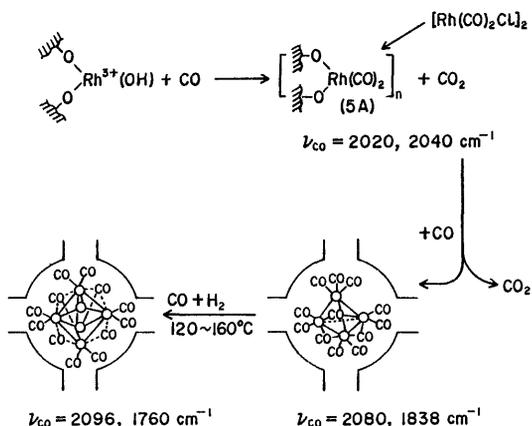
### 3. 金属クラスター錯体のシップ-イン-ボトル合成

八面体金属骨格を有するカルボニルクラスター分子  $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$  の分子サイズは  $10 \text{ \AA}$  程であるので  $7 \text{ \AA}$  の細孔窓をもつフォージャサイト ( $\text{NaY}$ ,  $\text{NaX}$ ) ゼオライトの細孔に外部から直接閉じ込めることはできない。これは丁度おもちゃ店に展示されているウィスキー瓶中の船 (Ship-in-bottle) に似ている。船の模型を狭いウィスキー瓶の口からは入れられないが, もし, 船をバラバラにして小さな部品をまず瓶の口から導入して, 瓶の中に入った小さな部品を用いて, 例えば先の長いピンセットで再度, 船の模型を瓶の内に組み立てることができる(図1参照)。この考えを大きなサイズの金属クラスター錯体分子の細孔内部合成に応用したのが“シップ-イン-ボトル”合成法である。6 個の  $\text{Rh}$  原子と 16 個の  $\text{CO}$  からなる  $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$  を細孔内で合成する手順は次のようである。まず,  $\text{NaY}$  ゼオライト ( $\text{Na}_{58}[\text{Al}_{58}\text{Si}_{134}\text{O}_{384}]$ ;  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=5.6$ ) を用いて細孔当たり数個の  $\text{Rh}^{3+}$  ( $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_4]^{3+}$ ) 2~4% 重量担持率) を交換可能な  $\text{Na}^+$  とイオン交換ソーダライトケージ内に導入する。(2)  $\text{Rh}^{3+}/\text{NaY}$  を  $350^\circ\text{C}$  焼成して細

表1 ゼオライトなどの細孔空隙に閉じ込められた無機化合物, 金属クラスターや金属錯体の例

| ゲスト分子<br>(導入物質)  | ホスト多孔質材料           | 捕捉化学種<br>(構造, 状態)   | 閉じ込め方法<br>(細孔内合成法)      | 文献                   |
|--|--------------------|---|-------------------------|----------------------|
| Na (K, Rb, Cs)   | NaY-ゼオライト          | $[\text{Na}_4]^{3+}$ , $[\text{Na}_8]$  | 金属ガス吸着                  | 32                   |
| Ag   | シリケートガラス, ゼオライト    | Ag微粒子, $\text{Ag}_2^+$ , $\text{Ag}_3^+$  | 高温溶解<br>イオン交換法<br>(光還元) | 33 a<br>33 b<br>33 b |
| S  | ゼオライト 4A (LTA)     | $[\text{S}_7^-][\text{S}_8^-][\text{S}_8]$  | ゼオライト合成<br>時の包接         | 3                    |
| Se   | モルデナイト, NaY        | $[\text{Se}_8]$ , $\text{Se}_x$ ポリマー  | ガス吸着                    | 6, 45                |
| Ga, Te, Hg   | ゼオライト              | 金属粒子  | 圧入法                     | 34                   |
| CdS  | ゼオライト NaY          | CdS 微粒子   | 同時蒸発法                   | 35                   |
| PbS  | ゼオライト NaY          | PbS 微粒子   | 同時蒸発法                   | 36                   |
| $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$   | NaY, 13X, 4A (LTA) | $\text{CuCl}$ 微粒子   | 同時蒸発法                   | 5                    |
| $\text{Sb}_2\text{O}_3$  | NaY, ZSM-5         | $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 微粒子   | 同時蒸発法                   | 5                    |
| $\text{Fe}(\text{CO})_5$   | NaY, NaX           | $[\text{Fe}(\text{CO})_5][\text{Fe}(\text{CO})_4][\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}^-]$<br>$[\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}^{2-}][\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}^-]$ | ガス吸着法                   | 20                   |
| $\text{Mo}(\text{CO})_6$   | NaY-ゼオライト          | $[\text{Mo}(\text{CO})_6][\text{Mo}(\text{CO})_5][\text{Mo}(\text{CO})_4]$<br>$[\text{Mo}(\text{CO})_5]$  | } ガス吸着法<br>加熱排気活性化      | 21                   |
| $\text{W}(\text{CO})_6$  | NaY                | $[\text{W}(\text{CO})_6][\text{W}(\text{CO})_5]$  |                         |                      |
| $\text{Cr}(\text{CO})_6$   | NaY, L-ゼオライト       | $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$  |                         | 40                   |
| $(\pi\text{-C}_8\text{H}_5)_2\text{Rh}$  | NaY                | $[(\pi\text{-C}_8\text{H}_5)_2\text{Rh}]$   | ガス吸着法                   | 37                   |
| $(\text{C}_8\text{H}_6)_2\text{Fe}$  | NaY                | $[(\text{C}_8\text{H}_6)_2\text{Fe}^{\oplus}]$  | ガス吸着法                   | 38                   |
| $\text{Co}_2(\text{CO})_8$   | NaY                | $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}]$   | 同時蒸発法                   | 39                   |
| $\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_2$  | NaY                | $[\text{Rh}_4(\text{CO})_{16}]$   | 同時蒸発法                   | 41                   |
| $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$   | NaY, NaX           | $[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}^-]$  | 同時蒸発法                   | 20                   |
| $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ , $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$                                | モンモリロナイト (粘土鉱物)    | $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}^-][\text{HOs}_3(\text{CO})_{11}^-]$  | 同時蒸発法                   | 42                   |
| $\text{Fe}^{2+}/\text{NaY} + \text{C}_6\text{H}_5(\text{CN})_2$                              | NaY, NaX           | $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{-フタロシアニン}]$  | シップ-イン-<br>ボトル合成        | 10 a                 |
| $[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}^-]/\text{NaY}$<br>+ (t-Bu)                                    | NaY                | $[\text{t-ブチル置換Fe}^{\text{II}}\text{フタロシアニン}]$  | シップ-イン-<br>ボトル合成        | 10 b                 |
| $\text{Co}^{2+}/\text{NaY} + \text{salen}$   | NaY                | $[\text{Co}^{\text{II}}\text{-salen}]$  | シップ-イン-<br>ボトル合成        | 11                   |
| $\text{Rh}^{3+}(\text{NH}_3)_4/\text{NaY} + \text{CO}$<br>+ $\text{H}_2(\text{H}_2\text{O})$ | NaY                | $[\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}]$   | " "                     | 12                   |
| $\text{Ir}^{4+}(\text{NH}_3)_4/\text{NaY} + \text{CO}$<br>+ $\text{H}_2$                     | NaY                | $[\text{Ir}_6(\text{CO})_{16}]$   | " "                     | 13                   |
| $[\text{Rh}^{3+} + \text{Ir}^{4+}]/\text{NaY}$<br>+ $\text{CO} + \text{H}_2$                 | NaY                | $[\text{Rh}_{6-x}\text{Ir}_x(\text{CO})_{16}] (x=1, 2, 3, 4)$   | " "                     | 16                   |
| $[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}^-]/\text{NaY}$<br>+ $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$             | NaY                | $[\text{Rh}_4\text{Fe}_2(\text{CO})_{15}^{2-}]$   | " "                     | 25, 28               |
| $\text{Pt}^{2+}/\text{NaY} + \text{CO}(\text{H}_2\text{O})$                                  | NaY                | $[\text{Pt}_{12}(\text{CO})_{24}^{2-}]$   | " "                     | 14                   |
| $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}/\text{NaY}$<br>+ $\text{CO}(\text{H}_2\text{O})$              | NaY                | $[\text{Pt}_9(\text{CO})_{18}^{2-}]$  | " "                     | 19                   |
| $\text{Pd}^{2+}/\text{NaY} + \text{CO}(\text{H}_2\text{O})$                                  | NaY                | $[\text{Pd}_{13}(\text{CO})_x]$   | " "                     | 18                   |
| $\text{Cd}^{2+}/\text{NaY} + \text{H}_2\text{S}$   | NaY                | $[\text{Cd}_4\text{S}_4]$   | " "                     | 43                   |
| $\text{Cd}^{2+}/\text{NaY} + \text{H}_2\text{Se}$  | NaY                | $[\text{Cd}_4\text{Se}_4]$  | " "                     | 44                   |
| $[\text{Mo}(\text{CO})_6]/\text{NaY}$<br>+ $\text{O}_2 \xrightarrow{h\nu}$                   | NaY                | $[(\text{MoO}_3)_x] \quad x=8, 16, 18$  | 光励起酸化                   | 21                   |
| $[\text{W}(\text{CO})_6]/\text{NaY} + \text{O}_2 \xrightarrow{h\nu}$                         | NaY                | $[(\text{WO}_3)_x] \quad x=16$  | 光励起酸化                   | 21                   |

孔内に Rh 酸化物微粒子を形成する。(3)1 気圧の CO + H<sub>2</sub> (1:1 体積比) の混合ガスあるいは水分を含んだ CO ガスを通過しながら 25℃ → 50℃ → 120℃ → 160℃ と昇温して以下に示すような還元的カル



ボニル化反応でカルボニルクラスター錯体を内部合成する。これまでの赤外分光法による研究によると、細孔内の Rh<sup>3+</sup> はまず CO と OH<sup>-</sup> との反応で単核 Rh<sup>I</sup>(CO)<sub>2</sub> を生成し細孔の反応容器内にチャンネルを通じて速やかに移動する。それら細孔内の Rh(CO)<sub>2</sub> は多核化反応により Rh<sub>4</sub>(CO)<sub>12</sub> (8 Å 分子径) を経由して最終的にゼオライト細孔(13 Å 径)に納まる大きさの Rh<sub>6</sub>(CO)<sub>16</sub> が選択的に生成されると考えられている<sup>13)</sup>。Rh<sup>3+</sup>/NaY の代わりに Ir(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>4+</sup> を用いた場合はイオン交換した Ir<sup>4+</sup>/NaY から同様な反応条件下で CO + H<sub>2</sub> の反応で類似骨格構造の Ir<sub>6</sub>(CO)<sub>16</sub> が得られる。ゼオライト細孔はいわば鋳型 (template) 合成の反応場なのである。

ゼオライト細孔内にシップ-イン-ボトル合成された Rh<sub>6</sub>(CO)<sub>16</sub> のカルボニル伸縮振動赤外吸収スペクトル(2098, 1760 cm<sup>-1</sup>)は細孔外に溶液から分散担持した Rh<sub>6</sub>(CO)<sub>16</sub> (2076, 1805 cm<sup>-1</sup>)に比較して(図4)架橋3中心配位 CO は低波数側に直線型配位 CO は高波数側に 55~22 cm<sup>-1</sup> シフトする<sup>12)</sup>。これによりゼオライト細孔内と外のクラスター錯体分子とを区別することができる。この特異な配位 CO の赤外吸収スペクトルの波数シフトは細孔内に閉じ込められた Ir<sub>6</sub>(CO)<sub>16</sub>/NaY<sup>13)</sup>, Pt<sub>9</sub>(CO)<sub>18</sub><sup>2-</sup>/NaY<sup>14)</sup> や Os<sub>10</sub>C(CO)<sub>24</sub><sup>2-</sup>/NaY<sup>15)</sup>, などのカルボニルクラスター錯体に共通に見いだされる。細孔壁の Na<sup>+</sup> や H<sup>+</sup> の酸点とク

ラスター分子の架橋 CO (酸素原子上により高い電子密度を有する) との相互作用に起因すると説明されている<sup>13, 14)</sup>。しかしながらクラスターのカルボニルの赤外分光吸収スペクトルは鋭く (20~40 cm<sup>-1</sup> の半値力) ゼオライト細孔内では Rh<sub>6</sub>(CO)<sub>16</sub> や Ir<sub>6</sub>(CO)<sub>16</sub> は溶液中と同様に孤立自由分子として存在すると思われる。興味あることに、溶液中や結晶状態では Ir<sub>4</sub>(CO)<sub>12</sub> の配位 CO は直線型のみであるが NaY ゼオライト細孔内に合成された Ir<sub>4</sub> は直線型以外に架橋型 CO (1840 cm<sup>-1</sup>) 結合を与えた。水分子を加えてやると細孔内 Ir<sub>4</sub>(CO)<sub>12</sub> の配位 CO は全て直線型になり、排気脱水すると再び架橋型 CO に変態する。こうしたクラスターの配位 CO はゼオライト細孔内で特異な構造をとることが知られており、細孔内のイオン電場により引き起こされると考えられている。

細孔内に合成された Rh<sub>6</sub>(CO)<sub>16</sub>, Ir<sub>6</sub>(CO)<sub>16</sub> のクラスター構造を EXAFS (広域 X 線吸収微細構造) 分光法で調べた結果を表 2 に示した。Rh<sub>6</sub>(CO)<sub>16</sub>/NaY の Rh K 吸収端 Fourier 変換(図 5-b1)にみるように Rh-Rh 結合について結合距離 2.74 Å, 配位数 3.1 となり, Rh<sub>6</sub>(CO)<sub>16</sub> 結晶 (R = 2.76 Å, C.N. = 4.0) と

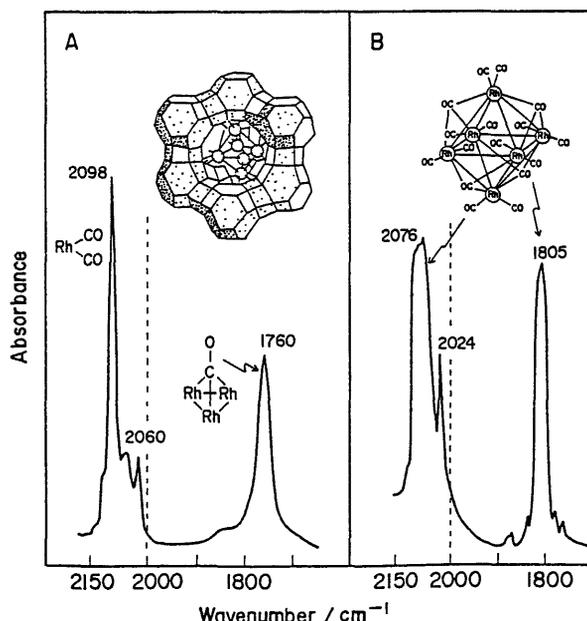


図4 A: シップ-イン-ボトル法で合成した NaY ゼオライト細孔内 Rh<sub>6</sub>(CO)<sub>16</sub> のカルボニル IR 吸収スペクトル  
B: NaY ゼオライト表面に担持した細孔外 Rh<sub>6</sub>(CO)<sub>16</sub>

表2 NaYゼオライト細孔内に合成されたRh<sub>6</sub>(CO)<sub>16</sub>, 還元型[Rh<sub>6</sub>]クラスター及び還元型[Rh<sub>6</sub>]内のCO吸着(293K)で生成するRhカルボニルクラスターのEXAFS解析結果

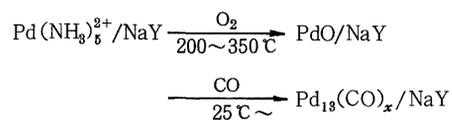
| Rh clusters   | Rh-Rh |      | Rh-CO <sub>L</sub> |      | Rh-CO <sub>B</sub> |      | Rh-O <sub>2</sub> (support) |      |
|---|-------|------|--------------------|------|--------------------|------|-----------------------------|------|
|   | C.N.  | R(A) | C.N.               | R(A) | C.N.               | R(A) | C.N.                        | R(A) |
| [Rh <sub>6</sub> (CO) <sub>16</sub> ]/NaY                   | 3.1   | 2.74 | 1.5                | 1.88 | 1.6                | 2.15 | 1.9                         | 2.06 |
| (1) reduced   |       |      |                    |      |                    |      |                             |      |
| [Rh <sub>6</sub> ]/NaY (473K H <sub>2</sub> )               | 4.6   | 2.70 | —                  | —    | —                  | —    | 0.7                         | 2.10 |
| (673K H <sub>2</sub> )                                      | 4.6   | 2.70 | —                  | —    | —                  | —    | 1.7                         | 2.09 |
| (2) chemisorption   |       |      |                    |      |                    |      |                             |      |
| [Rh <sub>6</sub> ]/NaY (473K H <sub>2</sub> )<br>+ CO(293K) | 3.2   | 2.72 | 1.4                | 1.85 | 1.4                | 2.15 | 0.8                         | 2.03 |
| reference sample  |       |      |                    |      |                    |      |                             |      |
| Rh <sub>6</sub> (CO) <sub>16</sub> in crystal               | 4.0   | 2.76 | 2.1                | 1.87 | 2.0                | 2.17 | —                           | —    |

Estimated overall (Experimental + systematic) errors were 0.02Å for atomic distance and 0.2 for coordination number C.N. on the present EXAFS data evaluation. Debye Waller factor ( $10^{-3} \text{Å}^2$ ) was evaluated within 3.0–5.0 for the series catalysts

よい一致を与えた。Rh<sub>6</sub>(CO)<sub>16</sub>/NaYにおけるRh-O結合(C.N.=0.8~0.9)の寄与は残留単核Rh(CO)<sub>2</sub>種の存在による。EXAFS解析からゼオライト細孔内の全Rhイオンのうち85~95%がRh<sub>6</sub>(CO)<sub>16</sub>に変換していると推定できる<sup>16)</sup>。

細孔内のRh<sub>6</sub>(CO)<sub>16</sub>は穏和な条件でO<sub>2</sub>との反応(200℃)で酸化Rh微粒子( $R_{\text{Rh-O}}=2.06 \text{Å}$ , C.N.=6.8)になるが,これをH<sub>2</sub>ガスで200~400℃で還元すると細孔内に捕捉された裸のRh微粒子[Rh<sub>6</sub>]を均一質に得ることができる。図5-b2及び表1に示されるように観測されたEXAFSパラメーター(Rh-Rh結合の結合距離2.70Å, C.N.=4.6)から生成Rh微粒子は10Å以下の粒子径でおそらく球状のRh<sub>6</sub>金属クラスターとして存在すると考えられる。興味あることにこの水素還元試料[Rh<sub>6</sub>]/NaYを室温でCOガスと室温域で反応させると図6に示すカルボニル赤外吸収スペクトル( $\nu_{\text{CO}}=2098, 1830 \text{cm}^{-1}$ ) (図6(a))で特徴づけられるカルボニルクラスターが再生した。その試料のEXAFS解析によると, Rh-RhとRh-CO結合について結合距離及び配位数(C.N.)はいずれも出発試料Rh<sub>6</sub>(CO)<sub>16</sub>/NaY( $\nu_{\text{CO}}=2098, 1760 \text{cm}^{-1}$ )のそれとまったく一致するものであった(表2(2))。このことから, 細孔内の[Rh<sub>6</sub>]とCOとの反応で得られるカルボニルクラスター錯体は, CO配位構造の異なるRh<sub>6</sub>(CO)<sub>16</sub>構造異性体([Rh<sub>6</sub>]/NaY + 6CO → Rh<sub>6</sub>(CO)<sub>16</sub>)/NaYであると推察された<sup>13,16)</sup>。結局, [Rh<sup>3+</sup>]/NaYの還元的カルボニル化反応で内部合成された

面中心配位型Rh<sub>6</sub>(CO)<sub>16</sub>(face-bridged型,  $\nu_{\text{CO}}=1670 \text{cm}^{-1}$ )に対して, Rh<sub>6</sub>クラスターとCOとの直接反応では稜架橋配位型(edge-bridged型,  $\nu_{\text{CO}}=1835 \text{cm}^{-1}$ ) Rh<sub>6</sub>(CO)<sub>16</sub>が生成したことになる。後者は溶液中の合成反応では今だに報告されていない配位構造異性体クラスター分子である。一方Ir<sub>6</sub>(CO)<sub>16</sub>については同様なface-bridgedとedge-bridgedの構造異性のクラスター錯体が既に溶液反応で合成されており, 実際にゼオライト細孔内でも生成することがわかった<sup>17)</sup>。ゼオライト細孔内の新規なedge-bridged型Rh<sub>6</sub>(CO)<sub>16</sub>は図6(b)にみるようにCO, N<sub>2</sub>雰囲気下で50~200℃加温により安定なface-bridged Rh<sub>6</sub>(CO)<sub>16</sub>に変換した。これ以外にゼオライト細孔内での特異なクラスター合成反応の例としてSachtlerら<sup>18)</sup>によって報告された。ゼオライト細孔内に還元Pd粒子とCOとの反応で生成したPdカルボニルクラスター錯体[Pd<sub>13</sub>



(CO)<sub>x</sub>]は図7に示す直鎖型及び何本かの架橋カルボニル赤外吸収ピークを示した。これまでのところ溶液中では安定なPdカルボニルクラスター錯体は単離されておらず例外的にしかな合成されていない。著しく反応性の高い不安定なPdカルボニルクラスター錯体がゼオライト細孔内で適度に安定化され, 細孔内に閉じ込められたものと考えられる。

[Rh<sub>6</sub>]/NaYはCOと室温で多量に吸着して、CO/Rh=2.6の化学量論吸着するのに対してH<sub>2</sub>との吸着はH/Rh=0.6と小さな値を示す。従来の担持Rh触媒(Rh/SiO<sub>2</sub>やRh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)上で報告されている吸着量(CO/Rh=0.3~0.5, H/Rh=0.3~0.5)

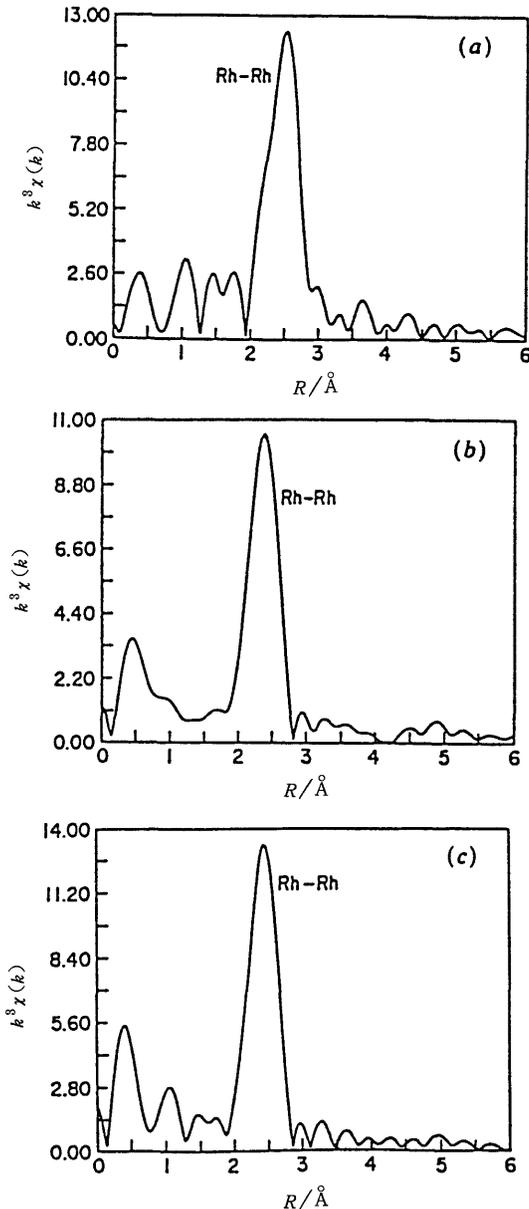


図5 ゼオライト細孔内に合成された(a) Rh<sub>6</sub>(CO)<sub>16</sub>, (b)還元型[Rh<sub>6</sub>]及び(c)再合成Rh<sub>6</sub>(CO)<sub>16</sub> ([Rh<sub>6</sub>]/NaY + CO)のEXAFS振動  $k^3\chi(k)$  のフーリエ変換

とは著しく異なる値を示す<sup>16)</sup>。図8にみられるようにゼオライト細孔内ではRh<sub>6</sub>(CO)<sub>16</sub>及び裸のRh<sub>6</sub>クラスターの酸化、分解、還元、そしてカルボニルクラスターの再合成からなる一連の反応サイクルが進行する。200~400℃での酸化・還元処理を数回繰り返しても再現性よくRh<sub>6</sub>(CO)<sub>16</sub>の再合成が可能であり表2に見るようなRh<sub>6</sub>クラスターの細孔内での再生を示すEXAFSパラメーターが得られている。ゼオライト細孔のマイクロ反応容器中ではRh<sub>6</sub>やIr<sub>6</sub>などの金属クラスターは凝集や細孔外への流出による結晶析出することなく構造保持されていることが判った<sup>12,13)</sup>。

同様な手法でイオン交換Pt<sup>2+</sup>/NaYを水分を含むCO気流中25~50℃での還元的カルボニル化反応により暗緑色の三角プリズム型クラスター [Pt<sub>12</sub>(CO)<sub>24</sub>]<sup>2-</sup> NaYが細孔内に合成された<sup>19)</sup>。得られたPtカルボニルクラスターの金属骨格サイズはゼオライト細孔内の酸性より制御される。事実、Ptアンミン錯体のイオン交換体 [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>/NaYを用いた場合はCOとの還元カルボニル化反応で [Pt<sub>9</sub>(CO)<sub>18</sub>]<sup>2-</sup>/NaY(黄褐色)が得られる<sup>14)</sup>。これは配位NH<sub>3</sub>がゼオライト細孔内のH<sub>2</sub>Oと反応して塩基性が増大するためである。種々異なる細孔径やチャンネル構造を有するゼオライト(NaY, NaX, L)と塩基性試剤NaOHやNaN<sub>3</sub>を添加することにより表3に示すような一連のサイズの異なるChiniクラスター錯体 [Pt<sub>3</sub>(CO)<sub>6</sub>]<sub>n</sub><sup>2-</sup>/NaY (n=2~5)の内部合成が可能である。

ゼオライト細孔内でのRh<sub>6</sub>(CO)<sub>16</sub>, Ir<sub>6</sub>(CO)<sub>16</sub> [Os<sub>10</sub>(CO)<sub>24</sub>C]<sup>2-</sup>や [Pt<sub>3</sub>(CO)<sub>6</sub>]<sub>n</sub><sup>2-</sup> (n=3~5)のクラスター合成は塩基性メタノール溶液や水溶液中の均一系反応で合成されるが次に例示するAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>やMgOなどの金属酸化物の固体表面を利用する合成反応(Surface-Mediated Synthetic Reaction)も報告されておりゼオライト細孔や粘土層間内でのシップ-イン-ボトル合成と類似の合成反応過程である。しかしながら、シップ-イン-ボトル合成法はゼオライト細孔内の構造や化学的特性を利用して金属やバイメタルクラスターのサイズを制御でき、しかも均一質で目的のクラスター錯体を安定捕捉するとともに細孔の形状に応じたクラスターを選択的に内部合成できるという点で有利である。しかも特殊な鑄型反応場であるゼオライト細孔内は従来の溶液反応では得られない未知の金属カルボニル錯体の生成が期待できる。

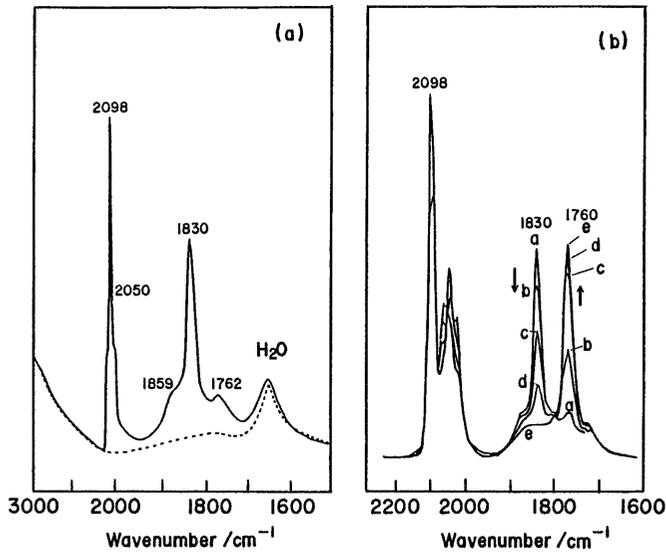


図6 (a)ゼオライト細孔内還元型  $[Rh_6]$  のCO吸着で生成したRhカルボニルクラスターのIRスペクトル及び(b) (a)試料をCOガス雰囲気下で加温処理によるIRスペクトル変化

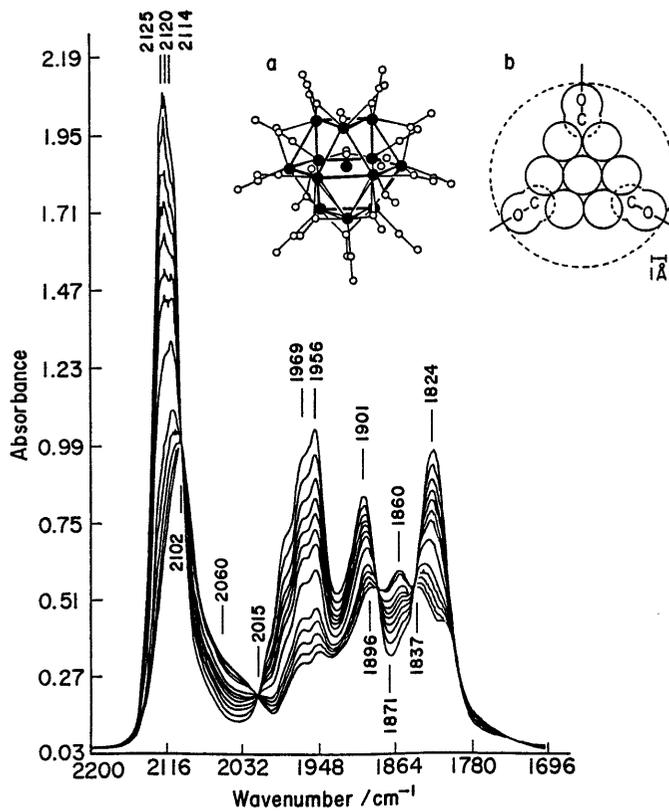


図7 NaYゼオライト細孔内に生成した  $Pd_{13}(CO)_x$  カルボニルクラスターアルゴンガスの室温流通により脱カルボニル化が進行する。  
(a)  $Rh_{13}(CO)_{24}H_x^{4-x}$  の分子構造, (b) NaY細孔内での想定される  $Pd_{13}(CO)_x$  の捕捉状態(断面方向)

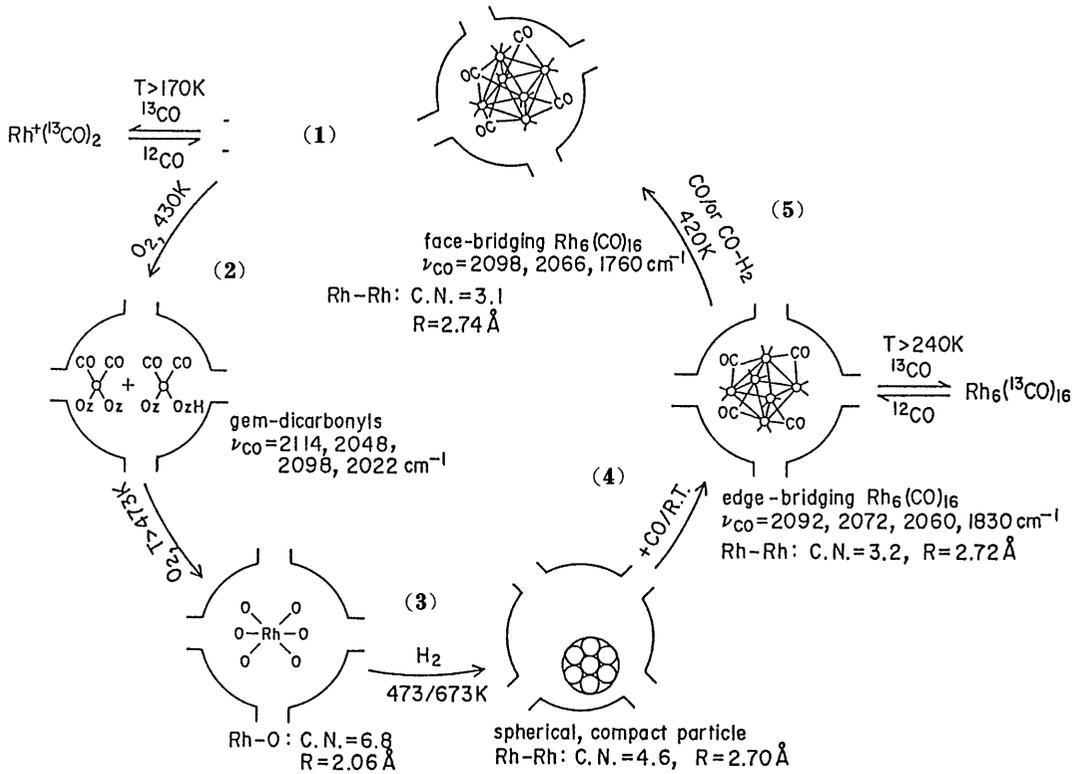
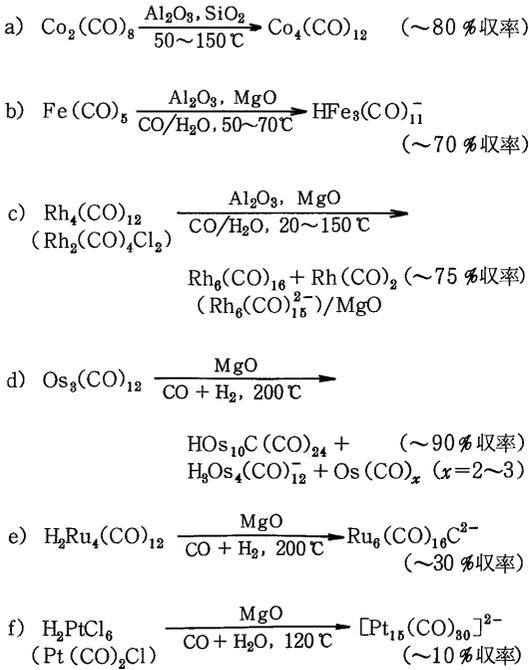


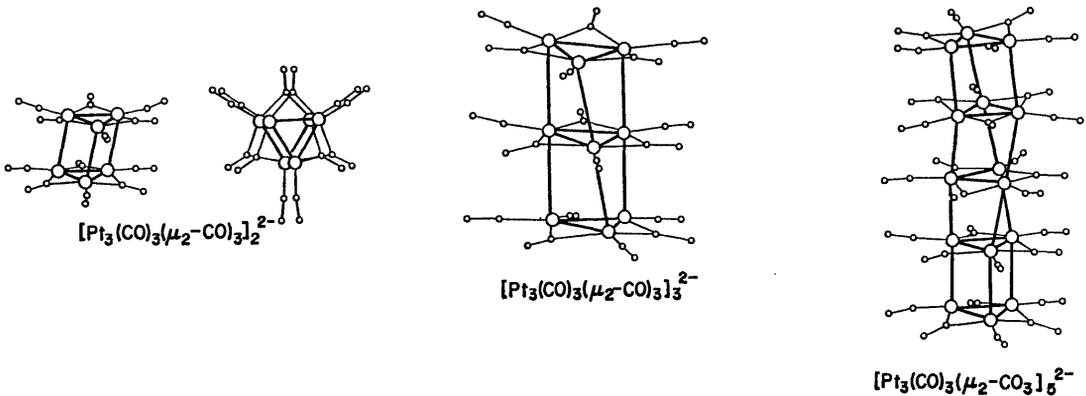
図8 ゼオライト細孔内で進行する(1)  $Rh_6(CO)_{16}$  の生成, (2) 酸化, (3) 還元, (4) 稜配位  $Rh_6(CO)_{16}$  の再生及び(5) 面配位  $Rh_6(CO)_{16}$  への変換からなる反応サイクル



ところでゼオライト細孔内への金属の導入にはイオン変換による方法が一般的であるが、高シリカゼオライト (ZSM-5: Si/Al=10~800) やシリカゼオライト [Si<sub>98</sub>O<sub>192</sub>] をはじめ最近合成に成功したALPO<sub>4</sub>-5, ALPO<sub>4</sub>-8, VPI-5 など細孔内が中性でイオン交換サイト (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> など) が乏しいか存在しないゼオライトへは比較的蒸気圧の高い金属化合物, 例えば Fe(CO)<sub>5</sub><sup>20)</sup>, Mo(CO)<sub>6</sub>, W(CO)<sub>6</sub><sup>21)</sup> や FeCl<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub>, PtCl<sub>2</sub>, Rh<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub><sup>22)</sup> などを用いて直接ゼオライト細孔内に高濃度に閉じ込める方法が進められている。この方法によると金属錯体を優先的にゼオライト細孔に導入することができる。細孔内に捕捉した金属化合物を用いて前述した還元的カルボニル化反応により目的のカルボニルクラスター (Rh<sub>6</sub>(CO)<sub>16</sub> や [Pt<sub>3</sub>(CO)<sub>6</sub>]<sub>n</sub><sup>2-</sup> (n=3, 4)) を NaY 以外の無極性のゼオライト (ZSM-5, シリカゼオライトやALPO<sub>4</sub>-5 など) の細孔内にも極めて高い金属担持率でしかも均一質で高分散に閉じ込めた金属クラスター触媒の調製に応用可能である。

表3 種々のゼオライト細孔内にシップ-イン-ボトル合成されたPt<sub>6</sub>, Pt<sub>9</sub>, Pt<sub>15</sub>カルボニルクラスターの可視スペクトル及び特有カルボニル赤外吸収ピーク

| preparation  | 錯体の色  | linear CO<br>(cm <sup>-1</sup> ) | bridged CO<br>(cm <sup>-1</sup> ) | Proposed Species  |
|--|---|----------------------------------|-----------------------------------|---|
| [Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup> /NaY (4 wt %) → CO, RT~100°C<br>(~30 hrs)                         | Yellow-Brown<br>(us-vis:305, 435, 720 nm)   | 2,056 (vs)                       | 1,798 (s)                         | [Pt <sub>9</sub> (CO) <sub>18</sub> ] <sup>2-</sup> /NaY  |
| oxidation<br>300°C → Pt <sup>2+</sup> /NaY → CO, RT~100°C  | Dark-Green<br>(uv-vis:290, 390, 445, 625nm) | 2,080 (vs)                       | 1,824 (s)                         | [Pt <sub>12</sub> (CO) <sub>24</sub> ] <sup>2-</sup> /NaY |
| [Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup> /NaX<br>oxidation<br>300°C → Pt <sup>2+</sup> /NaX → CO, RT~100°C | Yellow-Green                                | 2,100 (s)                        | 1,865 (s)                         | [Pt <sub>15</sub> (CO) <sub>30</sub> ] <sup>2-</sup> /NaY |
| [Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup> /L (4 wt %) (+ NaOH) → CO, RT~100°C                               | Orange-Red                                  | 2,004 (s)                        | 1,775 (s)                         | [Pt <sub>6</sub> (CO) <sub>12</sub> ] <sup>2-</sup> /L    |



#### 4. 細孔内バイメタルクラスターの構造と触媒特性

ゼオライト細孔のマイクロ反応容器を利用して異種の金属の組み合わせからなるバイメタルクラスター錯体を, 前節3で述べた“シップ-イン-ボトル合成法”により合成することが出来る。

##### (1) 混合金属イオン交換ゼオライト法

既に述べてきたようにRh<sup>3+</sup>/NaYとIr<sup>4+</sup>/NaYを用いるとCO + H<sub>2</sub>気流中120~200°Cの温度域でゼオライト細孔に捕捉したRh<sub>6</sub>(CO)<sub>16</sub>及びIr<sub>6</sub>(CO)<sub>16</sub>を合成することができる。Y型フォージャサイトのNa<sup>+</sup>をRhCl<sub>3</sub>[Rh(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>3+</sup>とIrCl<sub>4</sub>[Ir(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>4+</sup>との混合溶液から同時イオン変換を行って得た[Rh<sup>3+</sup> + x Ir<sup>4+</sup>]/NaY (x=0~1)を用いて同様な還元的カルボニル化反応で一連の6核バイメタルカルボニルクラスターRh<sub>6-x</sub>Ir<sub>x</sub>(CO)<sub>16</sub> (x=0~1)の細孔内合成が可能である<sup>15a, 16)</sup>。EXAFSやCOの赤外吸収スペクトル(表4)の測定から興味深いことに合成されたバイメタルカルボニルクラスターの金属組

成(Rh/Ir比)は出発原料の混合イオン交換体のRh<sup>3+</sup>/Ir<sup>4+</sup>原子比を良く反映している。均一質な組成の6核RhIrカルボニルクラスターが細孔内に生成しており単なるRh<sub>6</sub>とIr<sub>6</sub>の物理的混合ではないことが判った。

[Rh<sub>6-x</sub>Ir<sub>x</sub>(CO)<sub>16</sub>]/NaYを穏和な条件で酸素酸化した後注意深くH<sub>2</sub>で還元(350°C)したゼオライト細孔内還元型合金クラスター[Rh<sub>6-x</sub>Ir<sub>x</sub>]/NaY (x=2, 4)と[Rh<sub>6</sub>]/NaY及び[Ir<sub>6</sub>]/NaYに対する<sup>129</sup>Xe NMR分光測定の結果を図9に示す。ゼオライトそれ自体では細孔内でのXe原子同士あるいはXe原子と細孔壁との相互作用に基づく<sup>129</sup>Xe NMRの吸収ピークが75 ppm(300K, P(Xe)=400 Torr)に観測される。一方[Rh<sub>6-x</sub>Ir<sub>x</sub>]/NaY (x=0~6)試料は対称性の良い鋭いNMR吸収ピークを与え, NaYと比較して高エネルギー側に見いだされた。それぞれの化学シフトの大きさは[Rh<sub>6</sub>]/NaY > [Rh<sub>4</sub>Ir<sub>2</sub>]/NaY > [Rh<sub>2</sub>Ir<sub>4</sub>]/NaY > [Ir<sub>6</sub>]/NaYの順に減少した。これらの<sup>129</sup>Xe NMR測定

表4 Rh<sup>3+</sup>/NaY, Ir<sup>4+</sup>/NaY及び混合イオン交換体[Rh<sup>3+</sup>+Ir<sup>4+</sup>]/NaYを用いて還元的カルボニル化反応で合成された[Rh<sub>6-x</sub>Ir<sub>x</sub>(CO)<sub>16</sub>]/NaYのカルボニル赤外吸収スペクトル測定結果

| starting materials <sup>1)</sup>          | linear CO (cm <sup>-1</sup> )  | face-bridged CO (cm <sup>-1</sup> ) | W.M.P.H. <sup>2)</sup> (cm <sup>-1</sup> ) | proposed species  |
|---|--------------------------------|-------------------------------------|--|---|
| Rh <sup>3+</sup> /NaY                     | 2098 (s), 2062 (w)             | 1760 (m)                            | 38   | [Rh <sub>6</sub> (CO) <sub>16</sub> ]/NaY                   |
| [Rh <sup>3+</sup> +Ir <sup>4+</sup> ]/NaY | Rh/Ir=5                        | 2098 (s), 2060 (w)                  | 42   | [Rh <sub>6-x</sub> Ir <sub>x</sub> (CO) <sub>16</sub> ]/NaY |
|   | Rh/Ir=2                        | 2098 (s), 2062 (w)<br>2036 (w)      | 43   |   |
|   | Rh/Ir=1                        | 2098 (s), 2048 (w)<br>2021 (w)      | 45   |   |
| [Ir <sup>4+</sup> ]/NaY                   | 2098 (s), 2069 (w)<br>2038 (w) | 1734 (m)                            | 41   | [Ir <sub>6</sub> (CO) <sub>16</sub> ]/NaY                   |

<sup>1)</sup> Total metal loading of ion-exchanged Rh, Ir and RhIr zeolites is 2–4 wt%, CO/H<sub>2</sub>=1:1  
1 atm, at 423–473K for 12 hours

<sup>2)</sup> W.M.P.H. = Width at Medium Peak Height of the face-bridged CO

<sup>3)</sup> s=strong, m=medium, w=weak, as the peak intensity of each carbonyl

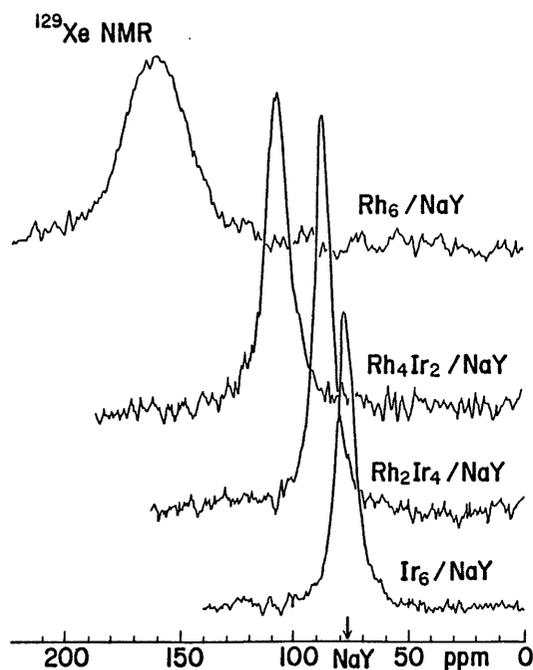


図9 ゼオライト細孔内に調製した還元型バイメタルクラスター[RhIr]/NaYの<sup>129</sup>Xe NMR分光測定結果(Xe分圧400 Torr, 300 K)

の結果からゼオライト細孔内に裸のバイメタルクラスター[Rh<sub>6-x</sub>Ir<sub>x</sub>]がサイズと金属組成の極めて均一質で(10~20個細孔空隙に1個のクラスターの割合で)閉じ込められていることが判った<sup>13a, 16)</sup>(図10)。こうしたシップ-イン-ボトル合成を利用したバイ

メタルカルボニルクラスターを前駆体に用いた場合極めて均一質に合金クラスターを細孔内に分散することができる。このような粒子径と金属組成の均一性分布は従来法による金属担持ゼオライト触媒では得られない。この要因としてゼオライト細孔内では反応性のRh(CO)<sub>2</sub>やIr(CO)<sub>3</sub>などの中間体がゼオライトチャンネル・細孔経由して極めて速やかに移動し、結晶全体に一樣な6核カルボニルクラスター錯体の生成が進行することによると考えている。なお図9に示されるように<sup>129</sup>Xe NMRのケミカルシフト値の大きさからNaY細孔内ではRh<sub>6</sub>>Rh<sub>4</sub>Ir<sub>2</sub>>Rh<sub>2</sub>Ir<sub>4</sub>>Ir<sub>6</sub>の順に合金クラスターの電子受容性(電子欠損度)が減少することが判った。

これら還元型のゼオライト細孔内[Rh<sub>6-x</sub>Ir<sub>x</sub>]クラスターのn-ブタンやエタンに対する水素化分解反応を行った触媒活性の結果を図11に示した。n-ブタンの水素化分解反応は150~250℃で進行するが金属クラスター当たりの比活性は[Rh<sub>6</sub>]/NaYが著しく高く[Ir<sub>6</sub>]/NaYに比べて10<sup>4</sup>~10<sup>5</sup>倍高活性である。[Rh<sub>6</sub>]と[Ir<sub>6</sub>]のアルカン水素化分解活性の違いは細孔内の金属クラスターの電子受容性の差異と良い相関性が見いだされる。RhIrバイメタルクラスターについては不活性なIr原子の割合が多くなる程指数函数的R=AX<sup>6</sup>(X=Ir/Rh+Ir比)に低下し、Rh原子のアンサンブルサイトの微小化による合金効果が示された。すなわちアルカンのC-C結合切断反応は少なくとも4~6原子からなる金属クラスターを必要とする触媒反応と考えら

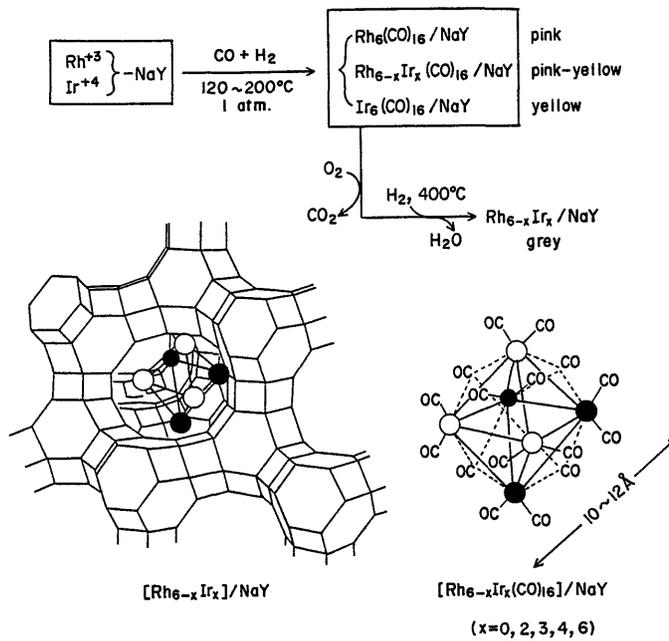


図10 混合金属イオン交換ゼオライトを用いたゼオライト細孔内合金クラスターの“シップ-イン-ボトル”合成法と細孔内の予想構造

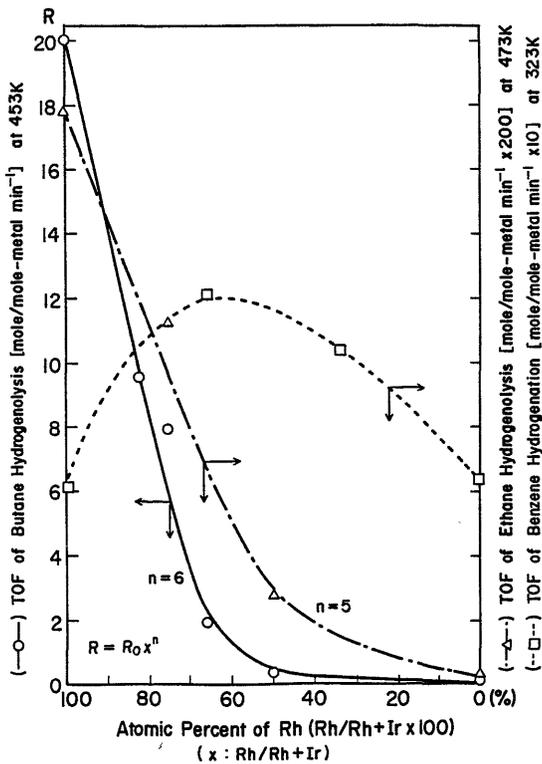


図11 ゼオライト細孔内  $[\text{Rh}_{6-x}\text{Ir}_x] / \text{NaY}$  触媒によるブタン(—○—)及びエタン(-△-)水素化分解活性及びベンゼン水素化反応(-□-)活性に対するRh/Ir金属組成との関係

れる。さらに興味深いことに  $[\text{Rh}_4\text{Ir}]/\text{NaY}$  や  $[\text{Rh}_2\text{Ir}_4]/\text{NaY}$  のバイメタルクラスター触媒は  $[\text{Rh}_6]/\text{NaY}$  や  $[\text{Ir}_6]/\text{NaY}$  に比べてブタンの中央 C-C 結合を優先的に切断してエタンを生成するといった金属クラスターの構造選択性が見いだされた<sup>16, 23)</sup>。こうした C-C 結合の切断を伴うアルカンの水素化分解反応はクラスターサイズに敏感であるが、同じゼオライト細孔内  $[\text{Rh}_{6-x}\text{Ir}_x]/\text{NaY}$  触媒を用いて行ったベンゼンの水素化反応活性は図 11 にみるように Rh/Ir 原子比にあまり依存せず、むしろ RhIr バイメタルクラスター上で幾分活性の増大を示した。合金組成に対するベンゼン水素化反応の極大活性の傾向はバイメタルクラスターとベンゼンあるいは  $\text{H}_2$  との競争吸着力の差異に関連すると

表5 NaYゼオライト細孔内の  $\text{Rh}_6$ ,  $\text{Ir}_6$  及び合金 RhIr クラスターの  $\text{H}_2$  及び CO 吸着特性;  $300 \pm 2\text{K}$ ,  $P_{\text{H}_2} = P_{\text{CO}} = 100\text{Torr}$

| catalyst                              | H/M  | CO/M | CO/H |
|---------------------------------------|------|------|------|
| $[\text{Rh}_6]\text{NaY}$             | 0.80 | 2.6  | 3.25 |
| $[\text{Rh}_4\text{Ir}_2]/\text{NaY}$ | 0.81 | 1.6  | 2.0  |
| $[\text{Rh}_2\text{Ir}_4]/\text{NaY}$ | 0.87 | 0.84 | 0.96 |
| $[\text{Ir}_6]/\text{NaY}$            | 1.32 | 0.80 | 0.59 |

H/M and CO/M were evaluated from the total amounts of irreversibly chemisorbed H and CO on freshly reduced catalysts M:total concentration of metal atoms (Rh + Ir) of the catalyst (analyzed by ICP).

理解されている。事実表 5 に示すように CO と  $\text{H}_2$  との吸着活性は  $[\text{Rh}_{6-x}\text{Ir}_x]$  クラスターの原子組成比に強く依存している<sup>16)</sup>。 $[\text{Rh}_6]$  は CO を強く吸着し  $\text{H}_2$  に対して弱い ( $\text{CO}/\text{Rh} = 2.6$ ,  $\text{H}/\text{Rh} = 0.6 \sim 1$ ) が他方  $[\text{Ir}_6]$  は  $\text{CO}/\text{Ir} = 0.80$  に対し  $\text{H}/\text{Ir} = 1.3$  である。ゼオライト細孔内の金属クラスターは、バルクの金属結晶表面や粒子とは著しく異なる反応性 (ガス吸着特性) がみられる。

## (2) 複合金属カルボニルを用いる逐次合成法

テトラヒドロフラン (THF) 溶液中は  $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$  あるいは  $\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_2$  と  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]^{2-} 2\text{Na}^+$  との反応で  $[\text{Rh}_4\text{Fe}_2(\text{CO})_{15}]^{2-} 2\text{Na}^+$  が合成される<sup>24)</sup>。同様にあらかじめ  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  と NaY ゼオライトとの反応で得られた  $[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]^-/\text{NaY}$  と  $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$  あるいは  $\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_2$  とを固相反応で CO 共存下加圧することにより図 12 に示すような 2078, 2020, 1958, 1744, 1711  $\text{cm}^{-1}$  に特有なカルボニル赤外吸収ピークを示す RhFe バイメタルカルボニルクラスター錯体をシッフ-イン-ボトル合成できる<sup>25)</sup>。

得られた細孔内バイメタルカルボニル錯体は溶液中で合成した  $[\text{Rh}_4\text{Fe}_2(\text{CO})_{15}]^{2-} [\text{NMe}_3(\text{CH}_2\text{Ph})_2]_2$  を溶液から NaY ゼオライトに分散担持したカルボニルの赤外吸収スペクトル ( $\nu_{\text{CO}} = 2000, 1858, 1728, 1709 \text{ cm}^{-1}$ ) と著しく類似した赤外吸収を与えることが判った。<sup>57</sup>Fe メスbauer-分光測定や EXAFS 分光解析などの結果からもゼオライト細孔内に  $\text{Rh}_4\text{Fe}_2(\text{CO})_{15}^{2-}$  が生成したと思われる<sup>25, 26)</sup>。

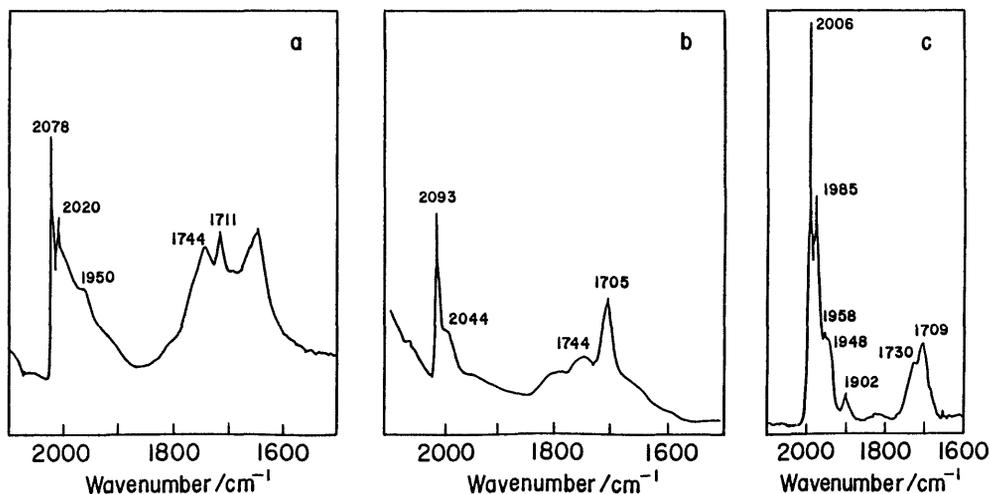
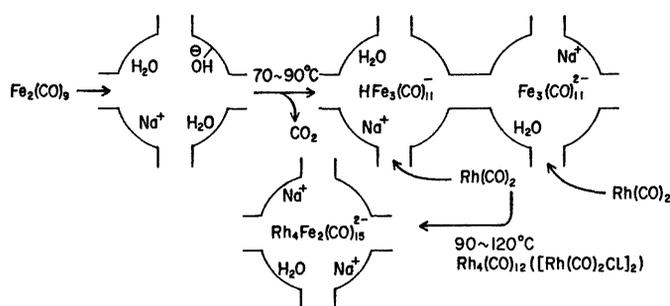


図 12 (a) NaY ゼオライト細孔内に合成した RhFe カルボニル錯体, (b)  $[\text{Rh}_4\text{Fe}_2(\text{CO})_{15}]^{2-} [\text{TMBA}]_2$  をゼオライト表面に吸着担持及び (c)  $[\text{Rh}_4\text{Fe}_2(\text{CO})_{15}]^{2-}$  の THF 溶液のカルボニル IR 吸収スペクトル



一方  $[\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}]/\text{NaY}$  試料と  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  とを減圧下あるいは  $\text{CO}$  雰囲気下で  $70\sim 90^\circ\text{C}$  で加圧すると  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  は  $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$  で占有されていない  $\text{NaY}$  ゼオライト細孔内に  $\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}$  を生成して  $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$  と  $\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}$  が別個の細孔内に取り込まれた  $[\text{Rh}_6(\text{CO})_{16} + \text{HFe}(\text{CO})_{11}]/\text{NaY}$  の混合金属カルボニルクラスター触媒が調製できる。実際に生成物の赤外吸収スペクトルは  $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}/\text{NaY}$  と  $[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]/\text{NaY}$  の配位  $\text{CO}$  の赤外吸収ピークの単純な重ね合わせたものである。

$\text{NaY}$  細孔内に合成された  $[\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}]/\text{NaY}$ ,  $[\text{HFe}(\text{CO})_{11}]/\text{NaY}$ ,  $[\text{Rh}_4\text{Fe}_2(\text{CO})_{15}^{2-}]/\text{NaY}$  と混合系  $[\text{Rh}_6(\text{CO})_{16} + \text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]/\text{NaY}$  から調製した触媒を用いて常圧  $\text{CO} + \text{H}_2$  反応を行った結果を表6に示す。興味あることに細孔内の  $\text{RhFe}$  バイメタルクラスター触媒ではメタノールやエタノールなどのアルコールが高い選択率で

得られてメタンなどの炭化水素の生成は抑制された<sup>26)</sup>。  $[\text{Rh}_6 + \text{Fe}_3]/\text{NaY}$  混合クラスター触媒では  $[\text{Rh}_6]/\text{NaY}$  と同様な触媒活性でエタノールの生成はなく炭化水素が多く得られる。このことから  $\text{RhFe}$  のバイメタル複合活性中心の働きによりメタノールやエタノールなどの含酸素化合物の生成が促進されることが判った。このようなアルコール合成触媒選択性は  $\text{Rh}_4\text{Fe}_2(\text{CO})_{15}^{2-}$ ,

$\text{Pd}_6\text{Fe}_6(\text{CO})_{24}\text{H}^{3-}$ ,  $\text{Pt}_3\text{Fe}_3(\text{CO})_{15}^{2-}$  や  $\text{Ir}_4\text{Fe}(\text{CO})_{15}^{2-}$  などの  $\text{Fe}$  を含むバイメタルクラスター錯体をシリカ表面に固定した触媒でも見いだされている<sup>27)</sup>。一方  $[\text{Rh}_4\text{Fe}_2]/\text{NaY}$  を用いたエチレン及びプロピレンのヒドロホルミル化反応活性を表7に示した。ゼオライト細孔内の  $\text{RhFe}$  バイメタルクラスターにより直鎖状のアルコールが高選択率で得られた<sup>28)</sup>。  $\text{Rh-Fe}^{3+}$  活性中心により  $\text{CO}$  挿入反応が著しく促進されヒドロホルミル化反応によるアルコールが生成するとともにゼオライト細孔空間の構造制御を受けるためと理解された。  $[\text{Rh}_4\text{Fe}_2]/\text{NaY}$  でのエチレンのヒドロホルミル化反応の *in situ* 赤外分光測定

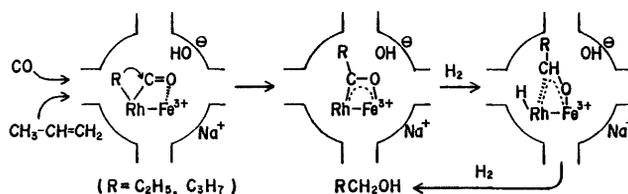


表6 ゼオライト細孔内  $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$  及び  $\text{RhFe}$  バイメタルクラスター触媒を用いた常圧  $\text{CO}$  水素化反応の転化活性と生成物選択性<sup>a)</sup>

| Precursor <sup>b)</sup>   | CO conv. (%) | Hydrocarbons                             |                |                |                |                |      |   | Oxygenates   |  |      |      |  |
|---|--------------|--|----------------|----------------|----------------|----------------|------|---|--|--|------|------|--|
|   |              | Specific rate of formation <sup>c)</sup> |                |                |                |                |      | C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> sel. (%) | C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> /C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> ratio <sup>d)</sup> | Specific rate of formation <sup>c)</sup> |      |      |  |
|   |              | CH <sub>4</sub>                          | C <sub>2</sub> | C <sub>3</sub> | C <sub>4</sub> | C <sub>5</sub> | MeOH |   |  | MeCHO                                    | EtOH | PrOH |  |
| $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}/\text{NaY}$                                  | 2.0          | 40                                       | 12             | 21             | 12             | tr.            | 53   | 4.0                                     | 0  | 2.1                                      | 0    | 0    |  |
| $[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]/\text{NaY}$                               | 0            | —  | —              | —              | —              | —              | —    | —                                       | —  | —  | —    | —    |  |
| $\text{RhFe}/\text{NaY}$  | 0.8          | 19                                       | 4              | 5              | 1              | tr.            | 34   | 3.8                                     | 0.5  | 1.4                                      | 3.0  | tr.  |  |
| $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16} + [\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]/\text{NaY}$ | 1.4          | 25                                       | 6              | 19             | 5              | tr.            | 54   | 6.3                                     | 0  | 2.7                                      | 0.2  | 0    |  |
| $\text{Rh}/\text{SiO}_2^{\text{e)}$                                       | 0.4          | 9  | 1              | 1              | tr.            | 0              | 18   | 0.82                                    | 0  | tr.                                      | tr.  | 0    |  |

a) Reaction conditions: after  $\text{H}_2$  reduction at  $200^\circ\text{C}$  for 2h, reaction temp  $225^\circ\text{C}$ ,  $\text{CO}:\text{H}_2=1:1$  (molar ratio), 1 atm, flow rate  $20\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ .

b) 0.6 g, 2 wt % Rh.

c) Evaluated on carbon basis,  $\text{mmol}\cdot\text{min}^{-1}(\text{Rh}\cdot\text{mmol})^{-1}$ .

d) Molar ratio of propylene to propane in the hydrocarbon products.

e)  $\text{RhCl}_3$  on  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{H}_2$  reduction at  $400^\circ\text{C}$  for 2h.

表7 NaYゼオライト細孔内[Rh<sub>6</sub>(CO)<sub>16</sub>], [HFe<sub>3</sub>(CO)<sub>11</sub>], [RhFeバイメタルクラスター]及び[Rh<sub>6</sub>(CO)<sub>16</sub>] + [HFe<sub>3</sub>(CO)<sub>11</sub>]触媒によるオレフィンヒドロホルミル化反応特性

(A) エチレンヒドロホルミル化反応 (1気圧, 150℃)

| Precursor / Zeolite <sup>b)</sup>   | Specific rate of formation <sup>c)</sup> , min <sup>-1</sup> |                        | Selectivity, mol %       |                       |
|---|--|------------------------|--------------------------|-----------------------|
|   | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>                                | EtCHO + <i>n</i> -PrOH | Oxygenates <sup>d)</sup> | Alcohol <sup>e)</sup> |
| Rh <sub>6</sub> (CO) <sub>16</sub> /NaY   | 0.074  | 0.022                  | 23                       | 4                     |
| [HFe <sub>3</sub> (CO) <sub>11</sub> ] <sup>-</sup> /NaY                                      | 0  | 0                      | —                        | —                     |
| RhFe/NaY  | 0.076  | 0.080                  | 52                       | 36                    |
| RhFe/NaX  | 0.12   | 0.068                  | 37                       | 33                    |
| Rh <sub>6</sub> (CO) <sub>16</sub> + [HFe <sub>3</sub> (CO) <sub>11</sub> ] <sup>-</sup> /NaY | 0.081  | 0.029                  | 26                       | 3                     |

a) Reaction conditions: after H<sub>2</sub> reduction at 200℃ for 2h, reaction temp 150℃, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>:CO:H<sub>2</sub>=1:1:1 (molar ratio), flow rate 60 ml·min<sup>-1</sup>.

b) 0.6 g, 2 wt % Rh.

c) mmol·min<sup>-1</sup> (Rh·mmol)<sup>-1</sup>.

d) (EtCHO + *n*-PrOH)/(C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> + EtCHO + *n*-PrOH)×100.

e) *n*-PrOH/(EtCHO + *n*-PrOH)×100.

(B) プロピレンヒドロホルミル化反応 (1気圧, 175℃)

| Precursor / Zeolite <sup>b)</sup>   | Specific rate of formation <sup>c)</sup> , min <sup>-1</sup> |  | Selectivity, mol %       |                       |                                |
|---|--|--|--------------------------|-----------------------|--------------------------------|
|   | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>                                | <i>n</i> , <i>i</i> -PrCHO + <i>n</i> , <i>i</i> -BuOH | Oxygenates <sup>d)</sup> | Alcohol <sup>e)</sup> | Normal compounds <sup>f)</sup> |
| Rh <sub>6</sub> (CO) <sub>16</sub> /NaY   | 0.034  | 0.0038   | 10                       | 8                     | 57                             |
| [HFe <sub>3</sub> (CO) <sub>11</sub> ] <sup>-</sup> /NaY                                      | 0  | 0  | —                        | —                     | —                              |
| RhFe/NaY  | 0.030  | 0.016  | 35                       | 81                    | 67                             |
| RhFe/NaX  | 0.042  | 0.011  | 21                       | 73                    | 78                             |
| Rh <sub>6</sub> (CO) <sub>16</sub> + [HFe <sub>3</sub> (CO) <sub>11</sub> ] <sup>-</sup> /NaY | 0.038  | 0.0057   | 13                       | 11                    | 57                             |

a) Reaction conditions: after H<sub>2</sub> reduction at 200℃ for 2h, reaction temp 175℃, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>:CO:H<sub>2</sub>=1:1:1 (molar ratio), flow rate 60 ml·min<sup>-1</sup>.

b) 0.6 g, 2 wt % Rh.

c) mmol·min<sup>-1</sup> (Rh mmol)<sup>-1</sup>.

d) (*n*, *i*-PrCHO + *n*, *i*-BuOH)/(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> + *n*, *i*-PrCHO + *n*, *i*-BuOH)×100.

e) *n*, *i*-BuOH/(*n*, *i*-PrCHO + *n*, *i*-BuOH)×100.

f) (butanal + 1-butanol)/(*n*, *i*-PrCHO + *n*, *i*-BuOH)×100.

では新しく 1584 cm<sup>-1</sup>と弱く 1420 cm<sup>-1</sup>にη<sup>2</sup>-アシル中間体のν<sub>CO</sub>と考えられる吸収が見られた<sup>29)</sup>。

この他に細孔内でのバイメタルクラスターの合成を前提とした研究ではないが、イオン交換法で調製された従来法ゼオライト担持Pt/NaYにMo(CO)<sub>6</sub>を添加した複合触媒のアルカンの水素化分解反応がTriらにより調べられている<sup>30)</sup>。Mo(CO)<sub>6</sub>の添加により*n*-ブタンの水素化分解反応活性はPt/Pt + Mo比0.45で極大分解活性が得られた。細孔内のPtMoの構造は明らかではないが、ゼオライト細孔内のPt微粒子表面はMo原子層で覆われていると

考えられる。アルカン分子はMo上で活性化され分解反応が進行する。白金表面上でのH<sub>2</sub>の活性化が表面被覆したMo層により構造制御されるためであると説明している。

Gatesらはゼオライト細孔の分子形状選択性を利用してゼオライト担持Co-Cdバイメタル触媒による高選択的なオレフィン合成を調べた<sup>31)</sup>。ゼオライト5Aの細孔内にイオン交換したCo<sup>2+</sup>イオンをCd蒸気で還元した触媒は6気圧のCOとH<sub>2</sub>から150~180℃で1%程度の低いCO転化率ではあるが80~100%の選択率でプロピレンを与えた。反応中のIR

分光測定では 2069, 1977, 1968, 1935  $\text{cm}^{-1}$  のカルボニル吸収が観察された。これがゼオライト細孔内に生成した何らかの Co カルボニルクラスター錯体によるものとする。細孔内での CoCd のバイメタル微粒子と  $\text{CO} + \text{H}_2$  反応におけるプロピレンの選択的生成活性との間に興味深い関連が示唆される。転化活性を上げるため反応温度を 200°C 以上にするとメタンや種々の炭化水素が副生し、最終的には従来の Co 担持触媒上でみられる広巾の炭化水素分布となり特異的なプロピレン選択性では失われた。これはゼオライト細孔内の Co クラスターが外表面に移動し大きな金属結晶に成長したためであると考えられている。

## 5. おわりに

選択性が高く高活性な固体触媒を精密設計するためには、よりよく構造規制された金属活性中心を分子構築するとともに、金属中心の周りの反応場を含めた構造制御が重要である。本稿では主としてゼオライト微空間を利用した金属クラスター錯体の細孔内合成“シップーインーボトル合成法”を紹介し細孔内に閉じ込められたバイメタルクラスターの構造特性と触媒活性について概説した。ゼオライト細孔を“ナノサイズ”反応容器とみなして、サイズや金属組成の明確な金属クラスターやバイメタルクラスター錯体を合成する技術は、高活性で高選択性なクラスター触媒の開発研究にとどまらず金属や金属酸化物のマイクロクラスターをゼオライト細孔内に高濃度で均一質に埋め込む手法として、電気・磁気素子やセンサーヘッド等への応用に欠かせない微細加工技術の基礎を与えるものである。最近ゼオライト細孔や粘土質鉱物の層間の微空間に CdS, CdSe などの半導体クラスターを内部合成する研究<sup>43, 44)</sup>も展開されており“有機金属化学”の手法に近い将来ナノスペース加工技術に応用され進展することを望む次第である。

## 文 献

- 1) 林 真至, 真空, 34 巻, 799 (1991)  
固体物理, 非線型光学材料, 特集号, 24 巻 (1989)
- 2) J. Klinowski, S. W. Carr, S. E. Taling, P. Barnes, *Nature*, **330**, 56 (1987)
- 3) K. Seff, *J. Phys. Chem.*, **76**, 2601 (1972); S. D. McLaughlan, D. J. Marshall, *J. Phys. Chem.*, **74**, 1359 (1970)
- 4) W. M. Meier, D. P. Shoemaker, *Z. Kristall*, **123**, 357 (1966)
- 5) Y. C. Xie, Y. Q. Tang, *Adv. Catal.*, **37**, 1 (1990)
- 6) 寺崎 浩, 日本金属学会誌, **30**, 251 (1991); N. Herron, J. L. Atwood, J. E. D. Davis, D. D. MacNicol Ed., *Inclusion Compound*, Oxford Univ. Press, pp. 90 (1991); 日本物理学会誌, 「マイクロクラスター」特集号, 44 巻, 225 (1989); 応用物理, 「超微粒子」特集号, 11 巻
- 7) a) M. Ichikawa, *Adv. Catal.*, **38**, 328 (1992)  
b) 福岡 淳, 市川 勝, 表面, **26**, 435 (1988); 表面科学, 7 巻, 157 (1986)  
c) M. Ichikawa, *Polyhedron*, **7**, 2351 (1988)
- 8) 市川 勝, 福岡 淳, 化学, 45 巻, 540 (1990); *Zeolite Chemistry and Catalysis*, ed. J. A. Rabo: *ACS Ser.*, **171**, ACS, Washington (1976)
- 9) 小川浩雄, 表面科学, **11**, 124 (1989); X. Lei, C. E. Doubleday, Jr., M. B. Zimmt, N. J. Turro, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 2444 (1986); N. J. Turro, J. R. Fehlner, D. P. Hessler, K. M. Welsh, W. Ruderman, D. Firnberg, A. M. Braun, *J. Org. Chem.*, **53**, 3731 (1988)
- 10) a) N. Herron, G. D. Stucky, C. A. Tolman, *J. C. S. Chem. Commun.*, 1521 (1986); N. Herron, *CHEMTECH*, 542 (1989)  
b) M. Ichikawa, T. Kimura, A. Fukuoka, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **60**, 335 (1991)
- 11) N. Herron, *Inorg. Chem.*, **25**, 4714 (1986)
- 12) L.-F. Rao, A. Fukuoka, N. Kosugi, H. Kuroda, M. Ichikawa, *J. Phys. Chem.*, **94**, 5317 (1990)
- 13) a) M. Ichikawa, L.-F. Rao, T. Kimura, A. Fukuoka, *J. Mol. Catal.*, **62**, 15 (1990)  
b) G. Bergeret, P. Gallezot, F. Lefebvre, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **28**, 357 (1987)
- 14) G.-J. Li, T. Fujimoto, A. Fukuoka, M. Ichikawa, *Catal. Lett.*, **12**, 171 (1992)
- 15) P.-L. Zhou, B. C. Gates, *J. C. S. Chem. Commun.*, 347 (1989)
- 16) M. Ichikawa, L.-F. Rao, T. Ito, A. Fukuoka, *J. C. S., Diss. Faraday*, **87**, 321 (1988)
- 17) L. Malatesta, G. Caglio, M. Angoletta, *Chem. Commun.*, 532 (1970); L. Garlashedi, S. Martingengo, P. L. Bellon, F. Demartin, M. Manasseno, M. Y. Chaing, C.-Y. Wei, R. Ban, *J. Am. Chem. Sci.*, **106**, 6664 (1984)
- 18) L. L. Sheu, Knözinger, W. M. H. Sachtler, *Catal. Lett.*, **2**, 129 (1989)
- 19) G.-J. Li, T. Fujimoto, A. Fukuoka, M. Ichikawa, *J. C. S., Chem. Commun.*, 1337 (1991); A. De Mallmann, D. Barthomeuf, *Catal. Lett.*, **5**, 293 (1990)
- 20) P. Gorllezat, “Metal Clusters”, Ed. M. Moskoritz, John-Wiley & Sons, 219 (1986); M. Iwamoto, S. Kagawa, *J. Phys. Chem.*, **90**, 5244 (1986)
- 21) K. Moller, T. Bein, S. Özkar, G. A. Ozin, *J. Phys. Chem.*, **95**, 5276 (1991); S. Özkar, G. A. Ozin, K. Moller, T. Bein, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 9575 (1990)
- 22) S.-L. Qiu, R. Ohnishi, M. Ichikawa, *J. C. S., Chem. Commun.*, 1425 (1992)
- 23) M. Ichikawa, L.-F. Rao, A. Fukuoka, *Catal. Sci.*,

- Tech.*, **Vol. 1**, 111 (1991)
- 24) A. Ceriotti, G. Longoni, R. D. Pergola, B. T. Heaton, D. O. Smith, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1983), 1433
- 25) A. Fukuoka, L. F. Rao, N. Kosugi, H. Kuroda, M. Ichikawa, *Appl. Catal.*, **50**, 295 (1989)
- 26) L.-F. Rao, A. Fukuoka, M. Ichikawa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 459 (1988)
- 27) A. Fukuoka, T. Kimura, N. Kosugi, H. Kuroda, Y. Minai, Y. Sakai, T. Tominaga, M. Ichikawa, *J. Catal.*, **126**, 434 (1990)
- 28) 福岡 淳, 鯉 凌芬, 市川 勝, 日本化学会誌, No.3, 561 (1989)
- 29) L.-F. Rao, A. Fukuoka, M. Ichikawa, (1988)
- 30) T. M. Tri, J. Massaidier, P. Gallezot, B. Imerik, *J. Catal.*, **85**, 244 (1984)
- 31) D. F. Frankel, B. C. Gates, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 2478 (1980)
- 32) M. R. Harrison, P. P. Edwards, J. Klinowski, J. M. Thomas, D. C. Johnson, C. J. Page, *J. Solid State Chem.*, **54**, 330 (1984)
- 33) a) S. D. Stucky, G. H. Beall, J. E. Pierson, *J. Appl. Phys.*, **49**, 5114 (1978); R. W. Cohen, G. D. Cody, M. D. Coutts, B. A'beles, *Phys. Rev.*, **138**, 3689 (1973)  
b) G. A. Ozin, C. Gil, *Chem. Rev.*, **89**, 1749 (1989)
- 34) V. N. Bogomolov, *Sov. Phys. Sol. State.*, **13**, 671 (1971); V. N. Bogomolov, S. V. Kholodkevich, S. G. Ramanov, L. S. Agroskin, *Solid State Commun.*, **47**, 181 (1985)
- 35) Y. Wong, N. Herron, *J. Phys. Chem.*, **92**, 4988 (1988); **91**, 257 (1987)
- 36) Y. Nozoe, Z. K. Tang, T. Got, *Solid State Commun.*, **73**, 531 (1990)
- 37) T. Huang, J. Sahwartz, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 5244 (1982)
- 38) G. A. Ozin, J. P. Godber, *J. Phys. Chem.*, **93**, 878 (1989)
- 39) M. C. Connaway, B. E. Hanson, *Inorg. Chem.*, **25**, 1445 (1986)
- 40) Y. Okamoto, T. Imanaka, K. Asakura, Y. Iwasawa, *J. Phys. Chem.*, **95**, 3700 (1991); Y. Okamoto, Y. Imui, H. Onimatsu, T. Imanaka, *J. Phys. Chem.*, **95**, 4596 (1991)
- 41) P. Galin, Y. B. Taarit, C. Naccache, *J. Catal.*, **59**, 357 (1979)
- 42) E. P. Gianalis, E. G. Rightor, T. J. Pinnavaia, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 3880 (1988); *J. C. S., Diss. Faraday*, **87**, (1988)
- 43) N. Herron, Y. Wang, G. D. Stucky, M. M. Eddy, D. E. Cox, T. Bein, K. Mollar, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 530 (1989); Y. Wang, N. Herron, *J. Phys. Chem.*, **91**, 257 (1987)
- 44) K. Mollar, M. M. Eddy, G. D. Stucky, N. Herron, T. Bein, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 2564 (1989)
- 45) O. Terasaki, J. M. Thomas, G. R. Millward, D. Watanabe, *Chem. Mater.*, **1**, 158 (1989)

### Molecular Architecture of Bimetal Clusters inside Zeolite Micropores, – Their Structures and Catalytic Function –

Masaru ICHIKAWA

Catalysis Research Center, Hokkaido University

Zeolites are aluminosilicate crystallines consisting of micropores of molecular dimensions, interconnected by small windows (5–8 Å diameters). Strict regularity of the pore structure enables higher selectivities to be achieved in both catalysis and sorption processes. The intrazeolite circumstances alike a “solid-solvent” having functional groups of OH and bridging O with counter cations e.g., Al<sup>3+</sup>, Si<sup>4+</sup>, Ti<sup>4+</sup>, and Na<sup>+</sup> accomodate and interact with the selected molecules, resulted in the syntheses of organometallic complexes, similarly in solution.

It becomes of a recent interest to proceed the intrazeolite synthesis of bulky metal/bimetallic cluster compounds. This is coined as “Ship-in-Bottle” synthesis of metal clusters. This review is dealt with (1) introduction of “ship-in-bottle” technique for molecular architecture of bimetallic clusters in zeolite micropores, (2) their characterization and structural analysis by means of EXAFS, ETIR, TPD and <sup>129</sup>Xe NMR spectroscopies, (3) adsorption properties of bimetal (alloy) clusters in zeolites and their catalytic performances in CO hydrogenation, olefin hydroformylation and alkane hydrogenolysis and (4) structural control for catalytic selectivities of the intrazeolite bimetal clusters, their reactivities and stabilities. The metal clusters entrapped inside zeolite pores are potential materials not only for tailored metal catalysts but also quantum dots for photo/electronic devices.