

芳香族および脂肪族炭化水素を吸蔵した **trans-1,4-シクロヘキサン** **ジカルボン酸銅**の結晶構造

Crystal structure of copper(II) trans-1,4-cyclohexane dicarbonate **absorbing aromatic and aliphatic hydrocarbons**

井上美香子^a、川路 均^a、東條壮男^a、阿竹 徹^a、黒岩芳弘^b、澤田昭勝^b

Mikako Inoue^a, Hitoshi Kawaji^a, Takeo Tojo^a, Tooru Atake^a,

Yoshihiro Kuroiwa^b, and Akikatsu Sawada^b

^a東京工業大学・応用セラミックス研究所、^b岡山大学・理学部

^aMaterials & Structures Lab., Tokyo Tech., ^bDept. Phys., Okayama Univ.

1次元ナノ細孔構造を有するトランス-1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸銅(Cuchd)に種々の芳香族水素および脂肪族炭化水素を吸蔵させた試料について大型放射光施設 Spring-8 の BL202 を使って、100 K から 300 K の温度範囲での粉末X線回折実験を行った。トルエンを吸蔵させた試料は、すべての測定温度で空の Cuchd の低温相構造を取っているのに対して、シクロヘキサン吸蔵試料は空の Cuchd の高温相構造を取っていることが明らかになった。

The crystal structures of copper(II) trans-1,4-cyclohexane dicarbonate (Cuchd) absorbing aromatic and aliphatic hydrocarbons were investigated by powder X-ray diffraction method using BL02B2 beam line. The crystal structure of toluene absorbed Cuchd is similar with the low-temperature phase of the empty Cuchd, and that of cyclohexane absorbed sample is similar with the high-temperature phase of the empty Cuchd.

背景と研究目的

トランス-1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸銅（以下 Cuchd と略す。）をはじめとする一連のジカルボン酸錯体は Fig. 1 に示すような構造を持ち、その1次元ナノ細孔中に種々の有機分子や窒素、酸素、アルゴンなどの気体を吸蔵すると考えられている。我々は、これまでにトランス-1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸銅およびそれにベンゼン、トルエン等の芳

香族有機分子やメチルブタン、シクロヘキサンなどの脂肪族炭化水素を吸蔵させた試料について熱容量測定を中心として熱力学的立場から研究を行ってきた。その結果、何も吸蔵させていないCuchdにおいて観測される150 K付近の構造相転移はトルエンやシクロヘキサン分子の吸蔵により消失していくことが明らかになってきた。相転移機構解明のためには構造研究が不可欠であり、空の Cuchd の結晶

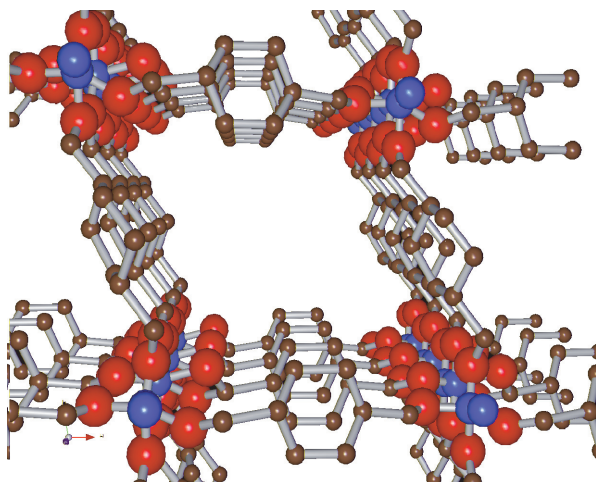


Fig.1 Crystal structure of empty copper(II) trans-1,4-cyclohexane dicarbonate (Cuchd) at 100 K.

構造については SPring-8 の実験で決定しているものの[1]、種々の有機分子を吸蔵させた状態での構造は決定されていない。そこで本研究では、SPring-8 で平行性の高い放射光を用いた粉末 X 線回折実験を行い、結晶構造を決定することを目的とした。

実験

Cuchd 試料および有機分子を吸蔵させた試料を内径 0.3 mm のパイレックスガラスキャピラリー中に封入して放射光粉末 X 線回折実験を行った。粉末 X 線回折パターンは BL02B2 ビームラインに設置されている巨大 Debye-Scherrer カメラを用いて 100 K から 300 K の温度範囲で測定した。使用した入射 X 線の波長は 0.85 Å である。

結果および考察

図 2 に種々の量のトルエンを吸蔵させたの試料の、図 3 にはシクロヘキサンを吸蔵させたの試料の回折パターンを示す。分子を吸蔵していない Cuchd の回折パターンには熱容量測定で観測された一次相転移に対応した構造変化が観測された。またトルエンを完全に吸

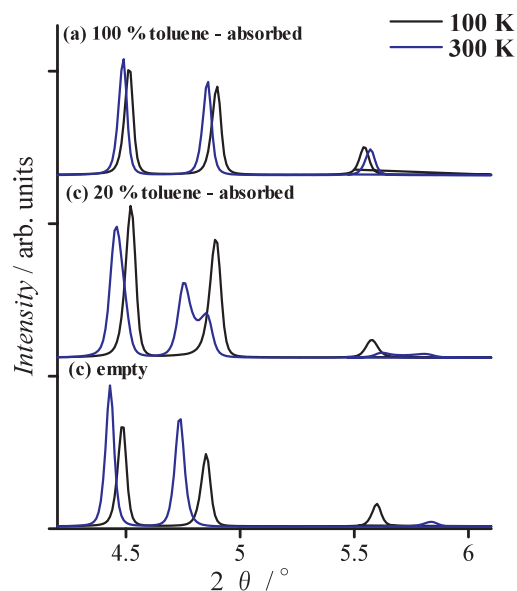


Fig.2 X-ray diffraction patterns of tolune absorbed Cuchd.

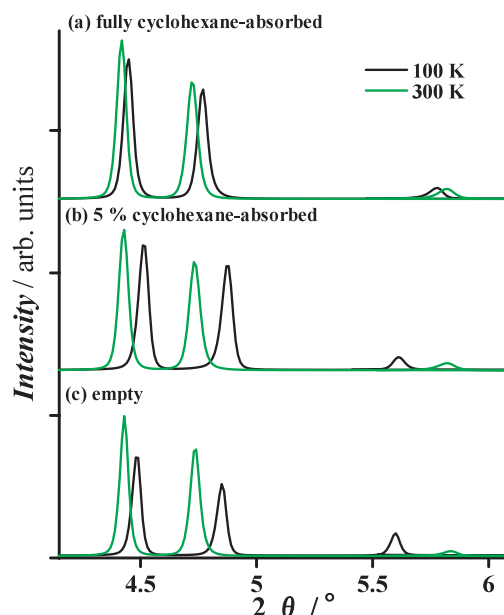


Fig.3 X-ray diffraction patterns of cyclohexane absorbed Cuchd.

蔵させた試料の回折パターンを空の Cuchd と比較すると、すべての温度で格子体積が減少するとともに、結晶構造が低温相と同じになっていることが分かった。このことは分子吸蔵により相転移が消失する熱容量測定の研究結果と一致している。一方、シクロヘキサンを完全に吸蔵させた試料では、すべての温度で格子体積が増加し、同時に結晶構造が Cuchd

の高温相の構造と同じになっていることが明らかになった。

今後の課題

現在のところ、吸蔵分子の違いにともなう結晶構造の違いの原因については、明らかになっておらず、測定した回折データの Rietveld 解析が進行中である。また、計算機シミュレーションにより分子種の違いによる吸蔵挙動の違いについても検討している。

参考文献

- [1] Mikako Inoue, Hitoshi Kawaji, Takeo Tojo, Tooru Atake, Solid State Commun. **134** (2005) 303.

論文発表状況・特許状況

- [1] Mikako Inoue, Hitoshi Kawaji, Takeo Tojo, Tooru Atake, The 60th Calorimetry Conference (口頭発表).