

トランス-1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸銅およびそのトルエン吸蔵体の  
構造と相転移

**Crystal structure and phase transition in copper(II)  
trans-1,4-cyclohexane dicarbonate and toluene-absorbed copper(II)  
trans-1,4-cyclohexane dicarbonate**

井上美香子<sup>a</sup>、橘 信<sup>a</sup>、秋山慶太<sup>a</sup>、川路 均<sup>a</sup>、阿竹 徹<sup>a</sup>、  
黒岩芳弘<sup>b</sup>、澤田昭勝<sup>b</sup>、青柳 忍<sup>c</sup>

Mikako Inoue<sup>a</sup>, Makoto Tachibana<sup>a</sup>, Keita Akiyama<sup>a</sup>, Hitoshi Kawaji<sup>a</sup>, Tooru Atake<sup>a</sup>, Yoshihiro  
Kuroiwa<sup>b</sup>, Akikatsu Sawada<sup>b</sup>, and Shinobu Aoyagi<sup>c</sup>

<sup>a</sup>東京工業大学・応用セラミックス研究所, <sup>b</sup>名古屋大学・理学部, <sup>c</sup>岡山大学・理学部

<sup>a</sup>Tokyo Institute of Technology, <sup>b</sup>Okayama University, <sup>c</sup>Nagoya University

マイクロポアを有するトランス-1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸銅(CCD)およびトルエンを吸蔵した CCD の結晶構造および相転移に伴う構造変化について調べるため SPring-8 の BL02B2 を用いて粉末 X 線回折測定を行った。空の Cuchd において熱容量測定で観測された相転移が構造変化によるものであることが明らかになった。また分子動力学計算を用いて予想した初期構造をもとに Rietveld 解析を行い、空の Cuchd の低温構造を決定した。

The crystal structure and phase transition phenomena of copper(II) trans-1,4-cyclohexane dicarbonate (CCD) and CCD with toluene-absorbed were investigated by powder X-ray diffraction at BL02B2. The structural change at the phase transition in CCD without toluene-absorbed was observed. The crystal structure of low-temperature phase of CCD was refined using Rietveld analysis.

### 目的及び背景

トランス-1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸銅をはじめとする一連のジカルボン酸錯体は、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ことが知られている。吸蔵される分子の量は莫大で、銅 1 原子あたり 2 分子程度の窒素や酸素分子が吸

蔵されるため、この一連の化合物は気体吸蔵材料、分子ふるい、化学反応の場、触媒などとしての応用が期待されている。我々は、ジカルボン酸間をシクロヘキサンので繋いだトランス-1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸銅（以下 CCD と略す。）およびそれに有機分子を吸蔵させた試料について熱容量測定を中心とする熱力学的立場か

ら研究を行ってきた。その結果、何も吸蔵させていない CCD において、160 K 付近に構造相転移と思われる熱容量異常を見出し、またこの相転移は少量のトルエン吸蔵により高温側にシフトし、さらに吸蔵量の増加に伴って消失していくことが分かった。この相転移挙動の解明は CCD への分子吸蔵機構の研究においても重要であると考えられる。相転移機構解明のためには構造研究が不可欠である。そこで、本研究では放射光粉末 X 線回折を用いて CCD およびトルエンを吸蔵した CCD の相転移挙動と結晶構造変化との関連について調べた

### 実験方法

CCD 試料はトランス-1,4-シクロヘキサンジカルボン酸と蟻酸銅(II)4 水和物及び蟻酸のメタノール溶液を室温で 3 週間放置し、析出した青緑色の結晶を 100°C で 4 時間真空加熱して得た。試料はアルミナ乳鉢を用いて微細粉末にし、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。また、トルエン吸蔵試料についてはガラスキャピラリー中の CCD に真空蒸留したトルエンを大気に触れさせることなく室温で飽和するまで吸収させた後、封入して得た。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 0.8007 Å である。

### 結果と考察

空の CCD 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、温度を連続的に変化させた測定により構造変化が起こる温度は熱容量測定の結果とほぼ

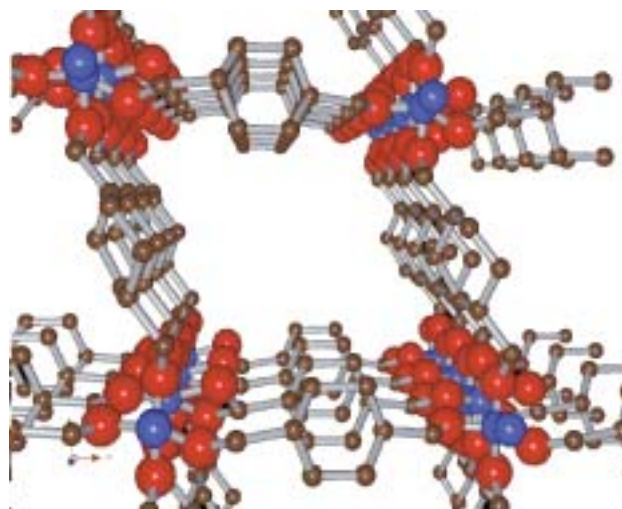


図 1. Rietveld 解析により得られた空の Cuchd の低温相の結晶構造。

一致することが明らかになった。またトルエン吸蔵によって骨格構造が変化し、すべての温度で空の CCD の低温相の構造と同様になっていることが分かった。このことはトルエン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た。さらに吸着に伴う結晶構造変化を詳細に調べるため、CCD の低温構造の解析を試みた。まず空の CCD について回折パターンから得られた格子定数をもとに、cerius2 による分子動力学計算を行い、最もエネルギー的に安定な構造を導いた。これを初期構造として Rietveld 解析を行った結果、図 1 に示す構造が得られた。また、空の CCD の室温相には無秩序構造が存在していることが明らかになったが、現在のところ最終的な構造精密化には至っていない。

### 今後の課題

トルエン吸蔵 CCD についてもモンテカルロシミュレーションを行い、トルエンは架橋しているジカルボン酸のシクロヘキサンの部分に位置することが示唆されており、このモデルを出発点として現在 Rietveld 解析による構造精密化を行っているところである

## 発表論文

- [1] 井上美香子, 東條壯男, 川路均, 阿竹徹, 森和亮, 第 39 回熱測定討論会 (2003, 口頭発表)
- [2] 井上美香子, 東條壯男, 川路均, 阿竹徹, 森和亮, 日本化学会第 84 春季年会 (2004, 口頭発表)