

3C13 種々の芳香族分子を吸蔵したトランス-1,4-シクロヘキサンジカルボン酸銅(II)の結晶構造と低温熱容量

(東工大応セラ研) 井上 美香子, 東條 壮男, 川路 均, 阿竹 徹

1. 緒言

トランス-1,4-シクロヘキサンジカルボン酸銅(II) ($\text{Cu}_2(\text{OOC}-\text{C}_6\text{H}_{10}-\text{COO})$), 以下 Cuchd と略す) は酢酸銅(II)一水和物型の二核構造をジカルボン酸で架橋した二次元格子錯体が積層した構造をとっている. その結果, 積層方向に一次元細孔ができ, この中に多量の分子を吸蔵することができるため, 気体吸蔵, 分子ふるい, 化学反応の場, 触媒など様々な分野での応用が期待されている [2]. 本研究では, 種々の有機分子を吸蔵した Cuchd について, 断熱型熱量計による熱容量測定および定温壁型熱量計による吸着熱測定の結果を示すとともに, 磁化率測定, 放射光 X 線回折実験の結果と合わせて, 分子吸蔵していない Cuchd の熱的性質および構造と比較検討する.

2. 実験方法

Cuchd 試料は, トランス-1,4-シクロヘキサンジカルボン酸とギ酸銅(II)四水和物およびギ酸のメタノール溶液を室温で 3 週間放置し, 析出した青緑色の微結晶を濾別した後, 100 °C, 4 時間真空乾燥して得た. 得られた試料は粉末 X 線回折, 磁化率測定および元素分析により同定した. 熱容量測定には, 真空蒸留したトルエン, 四塩化炭素, シクロヘキサンおよび 2-メチルブタンを大気に触れさせることなく吸収させた試料を用いた. 熱容量測定は研究室既設の断熱型熱量計を使用して 13 ~ 300 K の温度範囲で行った. 吸着熱は東京理工の MMC-51 を用いて 298.15 K で測定した. 磁化率は SQUID(MPMS, Quantum Design)を用いて 5 K から 300 K まで測定した. X 線粉末回折は SPring-8 ($\lambda = 0.8007 \text{ \AA}$, $5^\circ < 2\theta < 80^\circ$) で 100 K から 300 K の温度範囲で測定した.

3. 結果と考察

吸蔵していない Cuchd の熱容量を Fig. 1 に示す. 160 K にピークを持つ熱異常が観測された. これは過冷却を示すことから一次相転移であり, 粉末 X 線回折測定で構造の変化が明らかになった. またこれは磁化率測定でも観測された. 一方, 飽和吸蔵量の 40 % 以上のトルエン, 四塩化炭素およびシクロヘキサンを吸蔵した試料では, この一次相転移は消失した. これはそれぞれの有機分子が吸蔵されたことによりホスト格

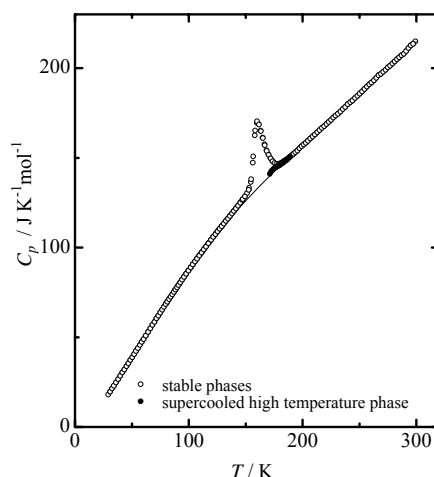


Fig. 1. Measured molar heat capacity of Cuchd. \circ ; stable phases, \bullet ; supercooled high temperature phase. A solid line denotes the normal base line.

子の構造相転移が阻害されたことを示している。また、これらの試料を真空排気して分子を脱離させるとその熱容量は最初の状態のものと完全に一致したことから、吸蔵-脱離が可逆的であることがわかる。次に、飽和量の 11 % および 21 % のトルエン、10 %、22 % および 31 % の四塩化炭素、9 % および 29 % のシクロヘキサンを吸蔵させたときに観測された過剰熱容量を Fig. 2 に示す。トルエンおよびシクロヘキサン吸蔵試料では、転移温度は高温側に移動しながら転移エントロピーが減少していくのに対し、四塩化炭素吸蔵試料では転移温度が低温側に移動しながら、転移エントロピーが減少している。一方、X 線回折の結果、トルエン吸蔵の場合には格子は収縮しているのに対し、四塩化炭素およびシクロヘキサンを吸蔵することより格子は膨張することがわかった。一方、吸着熱を測定した結果、トルエンを吸蔵したときの吸着熱は非常に大きく、四塩化炭素を吸蔵したときの吸着熱は小さいことがわかった。これは部分吸蔵による転移温度の変化の方向と何らかの関係があると考えられる。次に、2-メチルブタンを 100 % 吸蔵したときの 100 K から 300 K の温度範囲での昇温方向の粉末 X 線回折パターンを Fig. 3 に示す。その結果、200 K と 250 K の間で構造相転移することがわかった。この結果は、他の吸蔵物質と大きく異なるものである。吸蔵分子の大きさや形および骨格の相違が大きく影響していると考えられる。

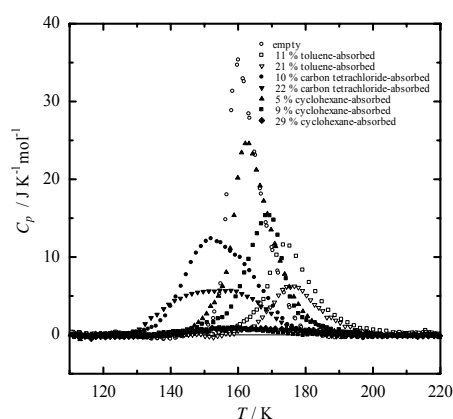


Fig. 2. Excess heat capacity due to the phase transition of Cuchd and that of absorbed-samples.

○; empty, □; 11% toluene -absorbed, □; 21% toluene-absorbed, ▽; 10 % carbon tetrachloride-absorbed, ▽; 22 % carbon tetrachloride, ▲; 5 % cyclohexane-absorbed. ■; 9 % cyclohexane-absorbed, □; 29 % cyclohexane-absorbed.

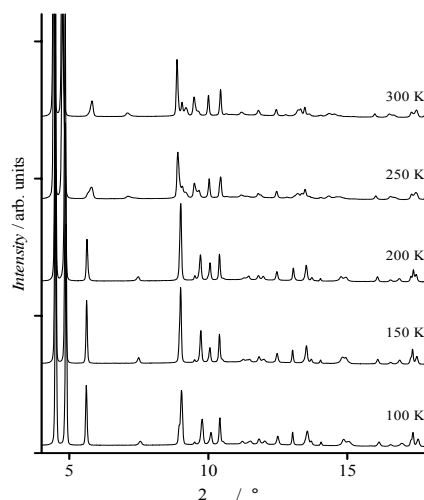


Fig. 3. Powder x-ray diffraction patterns of fully 2-methylbutane absorbed Cuchd obtained in heating direction from 100

- [1] M. Inoue, M. Moriwaki, T. Atake, H. Kawaji, T. Tojo, W. Mori, *Chem. Phys. Lett.* **365**, 509 (2002).
- [2] W. Mori, F. Inoue, K. Yoshida, H. Nakayama, S. Takamizawa, M. Kishita, *Chem. Lett.* **26**, 1219 (1997).