



カーボンナノリング分子の構造解析

坂本 裕俊¹、尾崎 仁亮¹、伊丹 健一郎¹

1 名古屋大学 大学院理学研究科 ERATO 伊丹分子ナノカーボンプロジェクト

1. 背景と研究目的

シクロパラフェニレン(CPP)は複数のベンゼン環がパラ位でつながった環状分子であり、カーボンナノリングと呼ばれ、新たなナノカーボン物質として注目されている。CPP は本質的に中空構造であり、その空間に他の化学種を取り込めることに我々は着目し、多孔性炭素材料としての応用を試みている。

リング中空空間に化学種を出し入れするには、空間が「空」のときの構造を知る必要がある。単結晶サンプルに真空加熱、脱溶媒を行うと、単結晶は崩壊し粉末となり、構造解析は不可能となり、カーボンナノリングの内部空間を用いる研究に大きな困難をもたらしてきた。

そこで単結晶では得ることが困難な「中空のカーボンナノリングの結晶構造」について、粉末 X 線回折パターンの Rietveld 解析によってその構造(リングの歪みなどの分子構造、および分子間パッキング構造)に関する情報を得ることを目的とした。

2. 実験内容

用いた CPP は、ベンゼン環の数(n)が 7~12 のものである、以後これらを $[n]$ CPP と表す。これを内径 0.5mm のボロシリケートガラスキャピラリの先端に 2~3mm 充填し、これを O リングつきキャピラリアタッチメントから、ステンレス製ガスラインに接続した。ガスラインは真空ポンプに接続されており、サンプルキャピラリー内の真空を制御することが出来る。このキャピラリーを回折計にセットし、温度コントロール (120℃で脱溶媒処理、のちに-120℃) しながら、回折パターンの測定を行った (温度 120℃→-120℃、X 線波長 1.0 Å、検出器:4 連装 PILATUS)。

3. 結果および考察

[7]CPP、[8]CPP、[9]CPP、[10]CPP はシャープな回折パターンを示した。真空加熱による脱溶媒処理後においても、CPP 分子が規則的に積層し、結晶性を保っていることを示す。[11]CPP、[12]CPP は明確な回折パターンを示さず、CPP 分子間の規則的な積層構造が失われていた。このうち、[7]CPP、[9]CPP、[10]CPP について粉末回折パターンからの構造解析を試みた。(Fig 1 for [9]CPP)

[10]CPP は低温真空条件下で測定した回折パターンに対してリートベルト解析を行うことにより、結晶構造を得ることができた。ゲストが入っている時の単結晶構造を比べると、1 次元細孔の幅は僅かに狭まっているが、脱溶媒しても、もとの積層構造は保たれていることがわかった。[7]CPP は、脱溶媒後も、積層構造は崩壊せず基本的な細孔構造は単結晶の場合と同じであることがわかった。これらに対して[9]CPP は、脱溶媒によってパッキング構造が大きく変化し、単結晶で見られた 1 次元チャンネルは失われ、ヘリンボーン構造が横に伸び、ジグザグ構造となっていた。

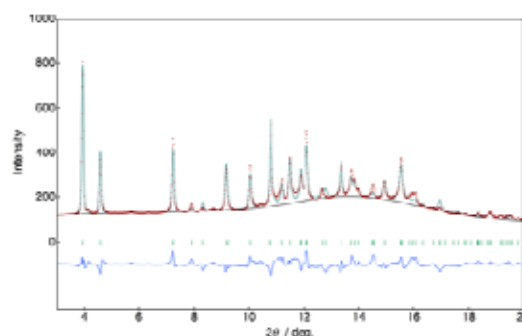


Fig.1 [9]CPP の粉末 XRD パターンおよび Rietveld フィッティング

4. 参考文献

1. "Cycloparaphenylene as a molecular porous carbon solid with uniform pores exhibiting adsorption-induced softness"□H. Sakamoto, T. Fujimori, X.-l. Li, K. Kaneko, K. Kan, N. Ozaki, Y. Hijikata, S. Irle, K. Itami *Chem. Sci.*, **2016**, Advance Article (DOI: 10.1039/C6SC00092D).