



カーボンナノリング分子の構造相転移の観察

尾崎 仁亮¹、坂本 裕俊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も呼ばれ、新たなナノカーボン物質として注目されている。CPPは本質的に中空をもつ構造であり、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、これらの新しい多孔性炭素材料としての応用展開を試みている。

本研究では、さまざまな径のCPPにヨウ素を導入した構造体を合成した。単結晶試料を用いた構造解析により、これらの試料中でCPPの中空空隙中にヨウ素がI₂分子の形で存在しており、その配列が径によって異なるということがわかっている。

本実験では、温度を変化させながら粉末X線回折パターンを測定することで、CPPの転移温度の検討、および、径の異なる試料における相転移の有無、転移温度の検討、構造解析を行うことを目的とした。

2. 実験内容

用いたサンプルは[10]CPPおよび[12]CPPにヨウ素を導入したもの(以後、[10]CPP I₂および[12]CPP I₂と表す。)であり、これは溶媒中で[10]CPPおよび[12]CPPとヨウ素を混合することによって固体として析出する。これらを内径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0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、真空中で温度コントロールしながら、回折パターンの測定を行った(温度30 ~ -120、X線波長1.0、検出器:4連装PILATUS)。

3. 結果および考察

[10]CPP I₂および[12]CPP I₂は、温度を320 K、150 K、300 Kと変化させながら回折パターンを測定したところ、CPP細孔中のヨウ素配列に起因するピークが低温範囲で消失、高温範囲で出現する挙動が見られた。その他のピーク位置に大きな変化はなく、CPP集積構造は保たれていると考えられる。以上より、温度によりCPP細孔中のヨウ素が相転移していると考えられる。また、相転移の温度範囲を[10]CPP I₂と[12]CPP I₂とで比較すると、[10]CPPのほうが広く、[12]CPPのほうが狭い。これは、[12]CPP中のヨウ素のほうが、細孔中で囲まれているヨウ素の数が多いため、協同効果がより強く働くためであると考えられる。

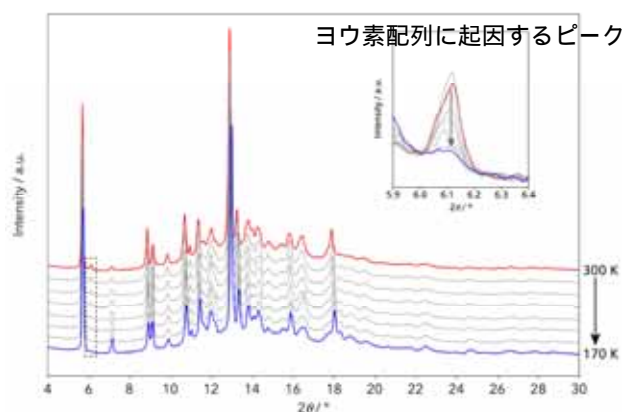


Fig.1 冷却過程の粉末XRDパターンの変化.

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).