



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る。径の異なる CPP、および、様々な官能基が導入された CPP を選択的に合成することができ、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、これらを活性炭やカーボンナノチューブに続く全く新しいクラスの多孔性炭素材料としての応用展開を試みている^[1]。

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 の中空空間中にヨウ素が 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。さらに、このヨウ素内包 CPP に電場を印加すると、CPP 中でヨウ素鎖が形成され、導電性が向上する現象が観測されている。このメカニズムを解明するために、ヨウ素以外の分子を導入した試料についても電場を印加し、XRD パターンの変化を観測した。

2. 実験内容

用いたサンプルは[10]CPP にトルエンおよびヘキサンを導入したもの（以後、[10]CPP \supset tol および [10]CPP \supset hex と表す。）であり、これらは[10]CPP を溶解したクロロホルムから、トルエンおよびヘキサンの気相拡散により結晶化した。これらを内径 0.5 mm の石英ガラスキャピラリーの中間位置に 2~3 mm 充填し、両サイドから炭素電極を触れさせた状態で、特注のアタッチメントで固定し、回折計にマウントした。炭素電極は真鍮製ネジを介してワニロクリップにより直流電源に接続し、電圧を印加しながら、回折測定を行った。

3. 結果および考察

[10]CPP \supset tol および [10]CPP \supset hex について、電圧を印加しながら XRD パターンを測定すると、いずれの試料においてもピークのシフトは観測されなかったが、[10]CPP \supset tol では $2\theta \sim 13^\circ$ 、[10]CPP \supset hex では、 $2\theta \sim 10.5^\circ$ のピークにおいて、ピーク強度の変化が観測された (図 1)。ここでは、ピークのシフト、すなわち格子定数の変化は生じていないため、CPP の形パッキング構造および細孔構造は保持されていると考えられる。一方で、ピーク強度の変化は構造の変化を示唆しており、内包分子の配列変化、あるいは CPP のベンゼン環のねじれ角といった微小な構造変化が予想される。こうした結果から、ヨウ素内包 CPP に限らず、CPP とその他の分子の複合体は、電場に応答しやすい性質を持っていると考えられる。

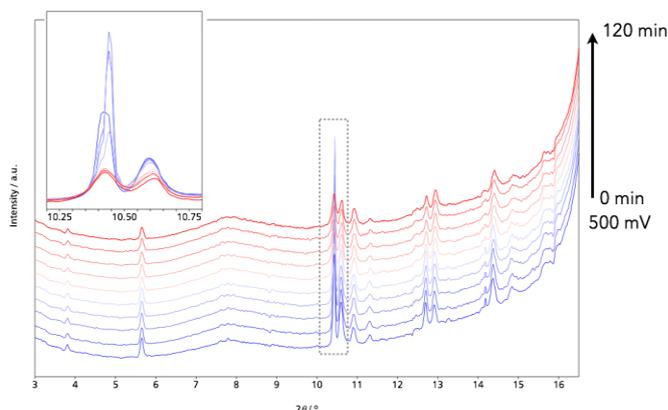


図 1. [10]CPP \supset hex の、電圧印加によるピーク強度変化。

4. 参考文献

- "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).