

# ジカルボン酸銅(II) 錯体における分子吸蔵および脱離現象

井上美香子, 川路 均, 東條壮男, 阿竹 徹

(受取日:2007年4月14日,受理日:2007年5月10日)

## Absorption/Desorption Properties of Some Simple Molecules in Copper(II) Dicarboxylate Complexes

Mikako Inoue, Hitoshi Kawaji, Takeo Tojo, and Tooru Atake

(Received April 14, 2007; Accepted May 10, 2007)

Large amount of toluene and carbon tetrachloride can be absorbed into 1-dimensional tunnels in copper(II) *trans*-1,4-cyclohexanedicarboxylate  $Cu_2(OOC-C_6H_{10}-COO)$  under the saturated vapor pressure at room temperature. The absorbed toluene and carbon tetrachloride can be desorbed easily by evacuation above room temperature, and the absorption/desorption is completely reversible. The absorption/desorption phenomena were studied for the empty, partly and fully toluene and carbon tetrachloride absorbed samples by adiabatic calorimetry between 13 K and 300 K and by powder X-ray diffractiometry with high-energy synchrotron radiation at SPring-8 of JASRI. The first-order phase transition was observed in the empty sample. The partly toluene-absorbed samples showed smaller heat capacity anomaly at higher temperatures than the empty sample. On the other hand, the partly carbon tetrachloride-absorbed samples showed smaller heat capacity anomaly at lower temperatures than the empty sample. The difference in the two cases was discussed on the basis of structural and thermal data.

Keywords: copper(II)-*trans*-1,4-cyclohexanedicarboxylate(Cu<sub>2</sub>(OOC-C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>-COO)); heat capacity; phase transition; absorption/desorption, crystal structure

### 1. はじめに

近年,中心金属イオンに有機配位子を配位結合させるこ とで,無機化合物の元素の多様性と有機化合物の優れた分 子設計性を組み合わせた多様な性格を持つ細孔を有する新 規有機金属錯体の合成が盛んに行われている。<sup>1-5)</sup> それらの 化合物の細孔は均一であり,さらに中心金属と架橋配位子 を変えることで細孔の大きさを自由にコントロールできる ことからさまざまな応用が期待されている。その例のいく つかを**Fig.1**に示す。まず均一な網目構造を利用して,混 合気体や溶液などから目的分子を分子ふるいにより分離す ることへの応用が考えられる。また、細孔にさまざまなゲ スト分子を大量吸蔵させることができるから分子の貯蔵庫 としての利用が期待される。さらに細孔に水素とエチレン の混合ガスを通すと触媒反応が起こり、メタンとして出て くるといった反応も報告されており、触媒材料としても期 待されている。しかしそのほとんどが、これらの応用法の 実用化へ向けた研究であり、ホスト格子自体の物性の研究、 細孔内に吸蔵されているゲスト分子の挙動などを含めた基 礎物性の研究はあまり行われていない。

© 2007 The Japan Society of Calorimetry and Thermal Analysis. 128 Netsu Sokutei 34 (3) 2007



Fig.1 Possible applications of microporous materials.

Pore type	Pore size / nm	
Macropore	>50	
Mesopore	$2\sim 50$	
Micropore	<2	

Table 1 IUPAC classification of pores.

### 2. 細孔の種類と特徴

一般に、細孔にはさまざまな大きさがあり、 IUPAC で はTable 1のように分類している。のマクロ多孔体は、細 孔径が50 nm以上のサイズの孔を指し、多孔性ガラス7-8) などがある。メソ多孔体は、ミクロ多孔体とのマクロ多孔 体との中間のサイズの細孔を有する物質で、細孔径が2~ 50 nm の範囲内にあり、シリカゲルなどが知られている。 ミクロ孔は2 nm 以下のサイズをもつ孔で, 代表的な化合 物はゼオライト7-8)である。これまでの多孔性物質の多く はさまざまな大きさの細孔を同時に有するが、近年報告さ れている有機金属錯体は均一のミクロ細孔を持つことで注 目されている。今回研究を行ったジカルボン酸銅(II) 錯体 もこれに当てはまる。このようなサイズの孔は分子の直径 に近いこともあり、取り込まれるゲスト分子は側壁から3 次元的な相互作用を受ける。このため、たとえファンデル ワールス力のような弱い引力しか作用しない系でもゲスト 分子は強い物理吸着を示す。このようなミクロ細孔を有す る有機金属錯体は、細孔の繋がり方によってFig.2に示す ようにさまざまな種類に分類されている。9)0次元タイプ は固体表面の底の浅い孔で、これが分子を取り込むことが できる空間となる。1次元タイプはトンネル型の孔を指し, 本稿で扱うジカルボン酸金属錯体もこれに当てはまる。10) 2次元タイプは層空間を持つもので、近年、粘土鉱物など の無機物の層間にゲスト分子をインターカレートした物質 の合成が盛んに行われている。3次元タイプはジャングル ジム型の孔を持つもので、多孔性配位高分子である  $M_2(4,4'-bpy)_3(NO_3)_4 \cdot xH_2O$  (M=Co, Ni, Zn)<sup>11)</sup>や亜鉛



Fig.2 Classes of porous structures based on spatial dimensions.

錯体Zn<sub>4</sub>O(OOCC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COO)<sub>3</sub><sup>12)</sup>などが知られている。

### 3. 多孔性配位高分子であるジカルボン酸金属錯体

細孔を持っている有機金属錯体の場合、一般に合成直後 は溶媒などのゲスト分子が詰まった構造を取っている。細 孔を活用するためには、まず減圧や加熱によりゲスト分子 を取り除かなくてはならないが、その際、多くの物質では 結晶構造の崩壊や変形が生じ、細孔を利用することができ ない。可逆的に分子の吸蔵・脱離を行うためには、 ゲスト 分子が存在しない場合でも、チャンネル構造が安定に維持 されるような強い骨格を有していることが大切である。ト ランス1,4-シクロヘキサンジカルボン酸銅(II) (Cu<sub>2</sub>(OOC-C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>-COO) 以下Cuchdと略す) などのジカルボン酸銅 (II) 錯体は、これらの条件を満たす金属錯体のひとつとし て注目されている。このジカルボン酸銅 (II)錯体は、ジカ ルボン酸ロジウム、ジカルボン酸モリブデン及びジカルボ ン酸ルテニウム13-14)などと比較して、合成が容易で、空気 中でも比較的安定であるという特長を持っている。このた め、工学的にも有望な材料として注目されている。

ジカルボン酸銅 (II) 錯体は, Fig.3に示すように酢酸銅 (II) 一水和物型の二核構造がジカルボン酸で架橋して二次 元錯体を形成し, さらにそれが積層して5 Å程度の均一な 一次元細孔の構造が生じると考えられている。この一次元 細孔にはゼオライトや活性炭をしのぐ非常に多量のH2, N2, Ar, Ne, Xe, NO, NO2, SO2, ベンゼン, トルエンなどを吸 蔵することができるため, <sup>10)</sup> 表面化学などの基礎研究の面 からも詳細な研究が望まれている。しかし, その吸蔵機構 や分子運動, 結晶構造など明らかになっていないことも多 い。熱容量は振動や相転移に関する多くの情報を含んでお り, 精確度の高い断熱型熱量計で測定することにより様々 解 説



Fig.3 Schematic dinuclear structures of copper (II) acetate monohydrate and copper dicarboxylate complexes.

な性質が明らかになると考えられる。そこで筆者らは低温 熱容量を断熱型熱量計を用いて測定し、低温での分子の振 動や相転移現象について調べた。さらにSPring-8 での放射 光X線による構造解析を行い、気体の吸蔵・脱離現象につ いて調べたのでその結果を紹介したい。

### Cuchd の低温熱容量測定ならびに 粉末X線回折測定結果

低温熱容量は、研究室既設の断熱型熱量計を使用して26 ~320 K の温度範囲で測定した。 温度測定にはITS-90 に 基づいて較正された鉄-ロジウム抵抗温度計を使用した。 <sup>15,16)</sup> Cuchd の熱容量測定の結果をFig.4 に示す。断熱型熱 量計自体は5Kまで測定することが可能であるが、本測定 の場合には、試料とともに試料容器の中へ封入している熱 伝導用ヘリウムガスが試料に吸蔵されるため容器内の熱伝 導が極めて悪くなり、26 K以下の温度領域での測定はでき なかった。熱容量測定の結果, 150~170 K 付近でブロー ドな熱異常が観測された。Fig.4の●で示したデータは、高 温相から160 Kまで冷却し、折り返して昇温方向で熱容量 を測定したものである。室温相が過冷却していることが観 測されたことから, この相転移は一次転移であることがわ かる。17) 相転移に関する熱力学量を見積もるため、Fig.4 に示すような低温相と高温相の熱容量曲線を滑らかにつな いだ曲線をベースラインとして、過剰熱容量を分離した. こうして得られた転移エンタルピーおよび転移エントロピ ーの値は、それぞれ $\Delta_{trs}H = 413.4 \text{ Jmol}^{-1}$ および $\Delta_{trs}S =$ 2.66 JK-1 mol-1であった。また観測した熱異常が最大と なる温度を転移温度としてT<sub>trs</sub>=160.0 Kを得た。転移エ ントロピーの値は、低温である方向に秩序化し、高温相で 二つの等価な配置をとるような秩序・無秩序型相転移の場



Fig.4 Measured molar heat capacity of Cuchd. ○; stable phases, ●; supercooled high temperature phase. A solid line denotes the normal base line.



Fig.5 Crystal structure of Cuchd at 100 K obtained by x-ray diffractometry. (a) Perspective view along c axis, (b) View along a axis.

Samples	<i>a /</i> Å	<i>b /</i> Å	<i>c</i> / Å	$lpha$ / $^{\circ}$	$eta$ / $^\circ$	γ/°	$V_{\rm cell}$ / Å $^3$
mpty (100 K)	11.00	9.98	4.70	99.01	106.32	103.16	472.28
Empty (300 K)	10.55	9.89	5.07	86.26	93.190	100.95	517.74
Toluene-absorbed (100 K)	10.98	9.97	4.69	99.65	104.65	103.16	468.23
Toluene-absorbed (300 K)	10.98	9.96	4.72	97.94	103.32	104.44	476.12
Carbon tetrachloride-absorbed (100 K)	10.62	9.87	5.08	87.30	91.09	99.79	524.17
Carbon tetrachloride-absorbed (300 K)	10.77	9.98	5.16	85.54	99.49	99.69	538.87

Table 2 The unit cell parameters of empty, 100 % toluene-absorbed and 100 % carbon tetrachloride-absorbed Cuchd(at 100 K and 300 K).

合に予想される値*R*ln2=5.76 JK<sup>-1</sup>mol<sup>-1</sup>の約50%程度であり, この相転移が何らかの秩序・無秩序型のメカニズムによるものである可能性が示唆される。

Cuchdの粉末X線回折測定は、SPring-8においてBL02B2 ビームライン (λ=0.8007 Å)を用いて行った。100 Kと 300 Kの回折パターンを比較すると明らかに違っており、 この間に相転移が存在することが確認された。まず、100 Kの回折パターンを用いてリートベルト解析による構造精 密化を行った。18) 初期構造として、Cerius 2を用いた分子 動力学計算を行って決定した最安定構造を使用した。19) 最 終的なリートベルト解析の結果, Fig.5 に示すような構造 が得られた。20,21) シクロヘキサン環によって架橋された二 次元錯体がab 面内で繋がっており、さらにこれがc 軸方向 に積層している。またc軸方向に5 A程度の細孔が存在して おり, その大きさは, 窒素吸着等温線から得られた値 (4.2 Å) とよく一致している。一方, 300 Kの回折パタ ーンについてリートベルト解析を試みた結果,シクロヘキ サン環の部分については熱振動パラメーターが非常に大き くなり、構造を精密化できなかった。このことは相転移の 高温側ではシクロヘキサン環に無秩序性が存在しているこ とを示唆している。これは秩序・無秩序型の相転移を示唆 した熱容量測定の結果と矛盾しない。

Cuchd の粉末X線回折パターンから得られた100 Kと 300 Kでの格子定数を**Table 2**に示す。100 Kと300 Kの 格子定数を比較すると, *a*, *b*軸方向はほとんど同じである のに対し, *c*軸方向は温度上昇により大きく伸びている。 160 Kに相転移があるので一概には言えないが, *a*, *b*軸が ほとんど変化しないのは, この方向が共有結合で強く化学 結合されているために熱振動の影響が小さいのであり, 一 方*c*軸方向は主としてファンデルワールス力により積層し ているために大きく変化したのではないかと考えられる。<sup>22)</sup>

### 5. トルエンを吸蔵したCuchdの低温熱容量

トルエンを吸蔵させたCuchdの低温熱容量をFig.6に示 す。トルエンの吸蔵量は、Cahnの天秤を用いた質量変化



Fig.6 Measured molar heat capacity of Cuchd and of toluene-absorbed samples. ○; empty, △; 65 % toluene, ▽; 21 % toluene, □; 11 % toluene.

の測定から求めた。その結果,銅1 molあたりのトルエン の飽和吸蔵量は約0.3 molであることがわかった。実験は, Cuchd 4.421 g(0.0195 mol) に対し,トルエンを0.330 g,0.114 gおよび0.060 g吸蔵させた試料について行ったが, これらの量は,それぞれ飽和トルエン吸蔵量の65%,21% および11%である。Fig.6 に示すように,吸蔵前のCuchd で観測された150~170K付近のブロードな熱異常は,多 量のトルエンを吸蔵させると消失することがわかる。また 21%および11%のトルエンを吸蔵させたときは,トルエ ンの吸蔵量が増すにつれて転移点が上昇し,転移エンタル ピーおよび転移エントロピーが減少することがわかる。ま たトルエンを吸蔵させた試料から真空脱気により完全にト ルエンを除去した試料の熱容量は,始めの空の試料の熱容 量と一致した。このことで,吸蔵・脱離現象の可逆性が確



Fig.7 Measured molar heat capacity of Cuchd and of carbon tetrachloride-absorbed samples. ○; empty,
□; 10 % carbon tetrachloride, △; 22 % carbon tetrachloride, ▽; 31 % carbon tetrachloride.

認された。17)

### 6. 四塩化炭素を吸蔵したCuchdの低温熱容量

次に四塩化炭素を吸蔵させたCuchdの低温熱容量測定結 果をFig.7に示す。Cuchd 3.654g(0.0156 mol) に対し, 四塩化炭素を0.130g, 0.280g及び0.400g吸蔵させたと きの熱容量であり,これらは飽和状態での四塩化炭素の吸 蔵量の31%,22%および10%にあたる。31%の四塩化炭 素を吸蔵させると,吸蔵前に見られた熱異常はほとんど消 失することがわかる。10%および22%の吸蔵試料では, 吸増量の増加とともに熱異常は小さくなっているが,熱異 常の温度は、トルエンを吸蔵したときとは異なり低温側に シフトすることがわかった。<sup>23)</sup>吸蔵にともなう転移温度の 変化の様子がトルエンの場合と違うことから、それぞれの 吸蔵機構が異なっていると考えられる。この吸蔵機構を明 らかにするためには、それぞれの気体を吸蔵したときの構 造変化を調べる必要がある。そこでSPring-8での放射光X 線による構造解析を行った。

### トルエンおよび四塩化炭素を吸蔵したときの Cuchdの構造変化

何も吸蔵していない空の試料,100%および20%のト ルエンを吸蔵した試料の低角の粉末X線回折パターンを Fig.8に示す。空の試料の場合には相転移が起こり,100



Fig.8 Low angle powder X-ray diffraction patterns of Cuchd. (a) 100 % toluene-absorbed, (b) 20 % toluene-absorbed, (c) empty.

Kと300 Kで回折パターンも大きく変化するが,100 %ト ルエンを吸蔵したCuchdの構造は全温度領域で空のCuchd の低温構造をとっている。また温度が低下すると、ピーク が高角側に移動して格子が縮んでいることがわかる。一方 20 %吸蔵試料においては、100 Kでは空の低温相のピーク のみが現れているのに対して、300 Kでは空の低温相のピ ークとともに空の高温相のピークが現れており、2 相に分 離していることを示唆している。

これらの結果を熱容量測定の結果と合わせて考えると, トルエンを吸蔵したときのCuchdのモデルとしては**Fig.9** のようなものが考えられる。空の状態では160 K付近に構 造相転移があるが,100 %トルエンを吸蔵したCuchdには 相転移はなく,その格子はすべての温度で空の低温相の構 造をとっている。20 %トルエンを吸蔵したCuchdでは, トルエンを吸蔵した部分は室温で低温相をとり,分子が存 在しない部分は空の高温相となり,その結果2相分離して いるように見える。

次に,100%および10%の四塩化炭素を吸蔵した試料 と空の試料の低角の回折パターンをFig.10に示す。四塩化 炭素の場合はトルエンとは大きく違って,100%吸蔵試料 では全温度領域で基本的に空のCuchdの高温相をとってい る。また200K以下では矢印で示した新しいピークが現れ, 2相に分離しているように見える。しかし,低温で現れる 相の割合はあまり大きくないことがわかる。10%吸蔵試料



Fig.9 A model of toluene absorption in micropore of Cuchd. (a) 20 % toluene-absorbed, (b) 100 % toluene-absorbed, (c) empty.



Fig.10 Low angle powder x-ray diffraction patterns of Cuchd. (a) 100 % carbon tetrachloride-absorbed, (b) 10 % carbon tetrachloride-absorbed, (c) empty.

は150 K付近で相転移するが,それに対応して150 Kでは 2 相に,100 Kでは空の低温相に対応する回折ピークが現 れている。 Cuchd が四塩化炭素を吸蔵するときのモデルとして Fig.11 が考えられる。四塩化炭素を吸蔵したときには, 300 K では吸蔵された四塩化炭素は格子の中で比較的自由 に動き回って平均構造を取っているが,温度を下げると四 塩化炭素分子は細孔内で集まり,その一方で分子の存在し ない空の領域ができてしまうと考えられる。300 K から 100 K まで温度を下げた時,分子が詰まった部分はホスト 格子の相転移が阻害されて100 K でも空のCuchdの高温相 が現れ,分子が詰まっていない領域では相転移が起こって 低温相になる。また相分離はホストの相転移と同時に起こ っているのではないかと考えられる。<sup>23)</sup>

このようにトルエンを吸蔵したCuchd と四塩化炭素を吸 蔵したCuchdの挙動は大きく異なっているが、これは吸蔵 したときの構造的変化にも現れている。**Table 2**に100% トルエン及び四塩化炭素を吸蔵したCuchdの格子定数を示 す。 トルエンを吸蔵した Cuchdの結晶構造は空の Cuchdの 低温相の構造と同じであるので、100 K で比較すると、格 子体積 V<sub>cell</sub> はトルエン吸蔵によって減少していることがわ かる。これはトルエンを吸蔵することにより、その骨格を 収縮させ全体構造を安定化していることを示している。一 方,四塩化炭素を吸蔵したCuchdは空のCuchdの高温相の 構造をとっており、300 K で比較する必要があるが、その 格子体積は吸蔵によって増加していることがわかる。これ は四塩化炭素を吸蔵するときには、 Cuchd の骨格を押し広 げて分子が挿入されていることを示している。トルエン及 び四塩化炭素を吸蔵したときの吸着熱をTable 3に示す。 トルエンの吸着熱は116 kJ mol-1であり、四塩化炭素の吸 着熱25 kJ mol-1に比べて非常に大きく、ホスト格子との 相互作用が強いことを示している。 トルエンはπ電子をも っており, これが骨格と相互作用することによって結晶格

解 説



Fig.11 A model of carbon tetrachloride in micropore of Cuchd. (a) 10 % carbon tetrachloride-absorbed, (b) 100 % carbon tetrachloride-absorbed, (c) empty.

Table 3 Heat of absorption of toluene and carbontetrachloride into Cuchd at 298 K.

Absorption samples	$\Delta H$ /kJ mol $^{-1}$	
Toluene	116.01	
Carbon tetrachloride	24.92	

子を安定化させているのではないかと考えられる。一方, 四塩化炭素のファンデルワールス半径は約7Åであり, 細 孔の大きさ(5Å)より大きく, 結晶格子を押し広げてい るものと考えられる。

### 8. まとめ

トランス1.4-シクロヘキサンジカルボン酸銅(II) 錯体な どのナノ細孔をもつジカルボン酸金属錯体は、非常に多量 の窒素や酸素、ベンゼン、トルエンなどを吸蔵することが でき、この吸蔵-脱離には可逆性が成り立つ。このため触 媒、反応場、超分子構築など、広範な応用が期待されるこ とから、その重要性が認識され、様々な研究が精力的に進 められ、とりわけナノサイズレベルでの研究が急速に発展 してきている。本研究では、主として精密構造解析と精密 熱容量測定により定量的な解析を行い、構造相転移と分子 の吸蔵・脱離現象について調べた。その結果、トルエンを 吸蔵させると, 吸蔵量の増加とともに転移温度が高温側に シフトしながら相転移が消失すること、一方、四塩化炭素 を吸蔵させると転移温度は低温側にシフトしながら吸蔵量 の増加とともに熱異常が消失し、構造相転移を起さなくな ること、トルエンの場合は吸蔵により格子が収縮するが、 四塩化炭素の場合は吸蔵により格子が膨張することなどが 明らかとなった。吸蔵分子が異なると吸蔵機構に顕著な違

いが見られることは極めて興味深く, さらなる研究が必要 と考えられる。

### 文 献

- M. Kondo, T. Yoshitomi, K. Seki, H. Matsuzaka, and S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 36, 1725 (1997).
- H. Li, C. E. Davis, T. L. Groy, D. G. Kelley, and O. M. Yaghi, J. Am. Chem. Soc. 120, 2186 (1998).
- D. Li and K. Kaneko, J. Phys. Chem. B 104, 8940 (2000).
- 4) S. S.-Y. Chui, S. M.-F. Lo, J. P. H. Charmant, A. G. Orpen, and I. D. Williams, *Science* 283, 1148 (1999).
- M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keeffe, and O. M. Yaghi, *Science* 295, 469 (2002).
- IUPAC Manual of Symbols and Terminology, Appendix 2, Pt.1, Colloid and Surface Chemistry, *Pure Appl. Chem.* 31, 578 (1972).
- 7) D. W. Breck, Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry, and Use, Wiley, New York (1974).
- W. M. Meier, D. H. Olsen, and C. Baerlocher, *Atlas* of *Zeolite Structure Types*, Elsevier, London (1996).
- S. Kitagawa, R. Kitaura, and S. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.* 43, 2334 (2004).
- W. Mori, F. Inoue, K. Yoshida, H. Nakayama, S. Takamizawa, and M. Kishita, *Chem. Lett.* 1219 (1997).
- S.-I. Noro, S. Kitagawa, M. Kondo, and K. Seki, Angrew. Chem. Int. Ed. 39, 2082 (2000).
- 12) H. Li, Eddaoudi, M. O'Keeffe, and O. M. Yaghi,

Nature 402, 276 (1999).

- 13) K. Seki, S. Takamizawa, and W. Mori, *Chem. Lett.* 122 (2001).
- 14) W. Mori, T. C. Kobayashi, J. Kurobe, K. Amaya, Y. Narumi, T. Kumada, K. Kido, H. A. Katori, T. Goto, N. Miura, S. Takamizawa, H. Nakayama, and K. Yamaguchi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **306**, 1 (1997).
- T. Atake, H. Kawaji, A. Hamano, and Y. Saito, *Rep. Res. Lab. Eng. Mater.*, *Tokyo Inst. Technol.* 15, 13 (1990).
- 16) T. Tanaka, T. Atake, H. Nakayama, T. Eguchi, K. Saito, and I. Ikemoto, J. Chem. Thermodyn. 26, 1231 (1994).
- 17) M. Inoue, M. Moriwaki, T. Atake, H. Kawaji, T. Tojo, and W. Mori, *Chem. Phys. Lett.* **365**, 509 (2002).
- 18) P.-E. Werner, L. Eriksson, and M. Wethdahl, J. Appl. Cryst. 18, 367 (1985).
- Cerius2 Molecular Simulation Software Molecular Simulation Inc., San Diego, USA (http://www. msi.com.).
- 20) H. M. Rietveld, J. Appl. Cryst. 2, 65 (1969).
- F. Izumi and T. Ikeda, Mater. Sci. Forum. 321, 198 (2000).
- 22) M. Inoue, T. Atake, H. Kawaji, and T. Tojo, *Solid State Commun.* **134**, 303 (2005).
- 23) M. Inoue, H. Kawaji, T. Tojo, and T. Atake, *Thermochim. Acta* **446**, 117 (2006).

### 要 旨

トランス1,4-シクロヘキサンジカルボン酸銅(II) につい てSPring-8での放射光粉末X線構造解析とヘリウム温度か ら室温に至る温度領域での精密熱容量測定を行った。160 Kに1次相転移を持ち,結晶構造が変化した。これにトル エンを吸蔵させると、吸蔵量の増加とともに転移温度が高 温側にシフトしながら相転移が消失した。一方,四塩化炭 素を吸蔵させると転移温度は低温側にシフトしながら吸蔵 量の増加とともに熱異常が消失し,構造相転移を起さなく なった。トルエンの場合は吸蔵により格子が収縮するが, 四塩化炭素の場合は吸蔵により格子が膨張した。1次元細 孔に吸蔵されたこれらの分子鎖は融解現象を示さないこと などが明らかになった。



井上美香子 Mikako Inoue 東京工業大学 応用セラミックス研究所, Materials and Structures Lab., Tokyo Institute of Technology, TEL. 045-924-5343, FAX. 045-924-5339, e-mail: inouemikako@msl.titech.ac.jp 研究テーマ:分子吸蔵物性 趣味:映画鑑賞

### 川路 均 Hitoshi Kawaji

東京工業大学 応用セラミックス研究所, Materials and Structures Lab., Tokyo Institute of Technology, TEL. 045-924-5313, FAX. 045-924-5339, e-mail: kawaji@msl.titech.ac.jp 研究テーマ:無機固体化学 趣味:アマチュア無線

#### 東條壮男 Takeo Tojo

東京工業大学 応用セラミックス研究所, Materials and Structures Lab., Tokyo Institute of Technology, TEL. 045-924-5343, FAX. 045-924-5339, e-mail: ttojo@msl.titech.ac.jp 研究テーマ:材料物性物理学 趣味:モーターサイクル

#### 阿竹 徹 Tooru Atake

東京工業大学 応用セラミックス研究所, Materials and Structures Lab., Tokyo Institute of Technology, TEL. 045-924-5343, FAX. 045-924-5339, e-mail: ataketooru@msl.titech.ac.jp 研究テーマ:物性物理化学, 材料科学 趣味:読書, 旅行