

# 液-液界面析出法による $C_{60}$ -ベンゼン 溶媒化合物の合成

三重大学 ○高橋 裕 三重大学 [学生] 前田 雅樹

## Synthesis of $C_{60}$ -Benzene Solvate by Means of Liquid-liquid Interfacial Precipitation Method

Yutaka TAKAHASHI and Masaki MAEDA

### 1 緒 言

固体物質を良溶媒に溶かして溶液とし、それに貧溶媒を注ぐと、両溶媒の相互拡散が生じ、溶質の活量が上昇するため再び析出する。有機材料の結晶成長でよく使われる方法であり<sup>1)</sup>、以下「液-液界面析出法」と呼ぶ。

この手法を  $C_{60}$  に適用すると、純  $C_{60}$  が析出する場合の他に、良溶媒と貧溶媒の組み合わせによって、 $C_{60}$  と良溶媒の 2 元系化合物、 $C_{60}$  と貧溶媒の 2 元系化合物および  $C_{60}$ -良溶媒-貧溶媒の 3 元系化合物を合成することができる。

本研究においては、 $C_{60}$ -ベンゼン溶液に対して  $C_nH_{2n+1}OH$  ( $n=1-5$ ) の 13 種類のアルコールを貧溶媒とする結晶成長を試みた。概ね  $C_{60}$ -ベンゼン溶媒化合物が得られたが、*t*-ブタノールを貧溶媒とした場合に特に良質の大型結晶が得られることを見出した。この試料の形態的特長を光顕および走査電顕を用いて調べ、結晶構造を X 線回折および透過電顕解析から決定した。

### 2 実験方法

**2.1 結晶成長法**  $C_{60}$  粉末(>99.98%)の 300mg を秤量し、ベンゼン(>99.7%)に完全に溶解させる。ベンゼンに対する  $C_{60}$  の溶解度は 1.5g/L 程度であるので<sup>2)</sup>、溶液の量が 150ml 程度になるまでベンゼンを揮発させれば飽和状態となる。吸引濾過により析出物を除き、飽和溶液を得た。

容量 30mL のスクリー管瓶にこの飽和溶液の 15mL を入れ、その上に 15mL のアルコールを静かに注ぎ、蓋をしてから完全に拡散が終了するまで静置した。貧溶媒として用いたアルコールはメタノールからペンタノールの 13 種類である。

なお、揮発法で  $C_{60}$ -ベンゼン溶媒化合物を作製し、結果を比較した。

**2.2 評価方法** 合成された結晶の形態は光顕および走査電顕を用いて調べた。相の同定は Cu-K $\alpha$  線を線源とした粉末 X 線回折により行なった。*t*-ブタノールを貧溶媒とした試料の結晶構造を X 線回折および透過電顕による電子線回折と高分解能観察から決定した。

### 3 結果および考察

**3.1 揮発法で作製した  $C_{60}$ -ベンゼン溶媒化合物の X 線回折の結果**

揮発後 5 分程度で X 線回折測定を開始すると、 $6.6^\circ$  にピークが観測され、これは純  $C_{60}$  では指数付けできないため、 $C_{60}$ -ベンゼン溶媒化合物が得られていると考えられる (Fig.1 下部)。ところが、同一の試料を揮発後 35 分に再測

定すると、このピークは消失し、 $10.8^\circ$  の純  $C_{60}$  の {111} 面からのピークのみとなった (Fig.1 上部)。したがって、揮発法で作製された溶媒化合物は大気中では不安定であり、速やかに純  $C_{60}$  に分解する<sup>3)</sup>。

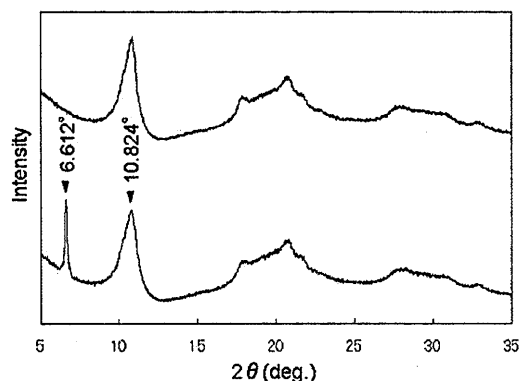
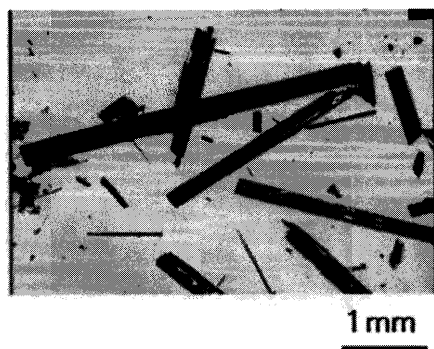


Fig.1 Change of X-ray profile in  $C_{60}$ -benzene solvate prepared by evaporation method. A peak located at  $10.8^\circ$  was indexed as {111} of pure  $C_{60}$ .

### 3.2 アルコールの種類による相の相違

- (1) 貧溶媒がメタノール、エタノール、2-プロパノールおよび 1-ペンタノールの場合には粒状の純  $C_{60}$  が析出した。
- (2) 貧溶媒が 1-プロパノール、1-ブタノール、3-ペンタノール、*i*-ペンタノール、*t*-ペンタノールの場合には柱状の結晶が析出した。X 線回折測定において、溶液から取り出してから 5 分程度で測定を開始すると、 $6.6^\circ$  にピークが観測されたが、約 30 分後に再測定すると純  $C_{60}$  の回折ピークのみとなった。この挙動は揮発法で作製した試料と同じであり、これらの貧溶媒においては  $C_{60}$ -ベンゼン溶媒化合物が合成されている。
- (3) 貧溶媒が 2-ブタノール、*i*-ブタノール、2-ペンタノールの場合においても柱状の結晶が析出した。ところが、X 線回折測定において、溶液から取り出してから 5 分程度で測定を開始しても  $10.8^\circ$  の純  $C_{60}$  の幅広のピークのみが認められた。したがって、これらの貧溶媒においても  $C_{60}$ -ベンゼン溶媒化合物が合成されるが、大気中では非常に不安定であり、直ちに純  $C_{60}$  に分解すると考えられる。
- (4) 貧溶媒が *t*-ブタノールの場合においては、Fig.2 に示すように数 mm から 1cm 程度の長さの板状および針状の結晶が析出した。

X 線回折測定において、 $6.6^\circ$  のピークの他にこれの高

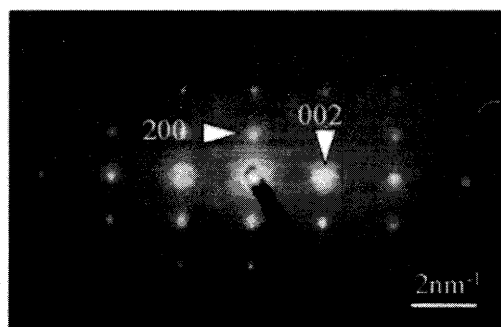
Fig.2 Optical micrograph of precipitates prepared in *t*-butanol

次のピークも観測され、大気中で徐々に分解するが、7時間後でもピークの痕跡が残っていた。したがって、貧溶媒に *t*-ブタノールの場合には結晶性の良い大型の結晶が得られ、大気中に取り出しても比較的安定である。

### 3.3 C<sub>60</sub>-ベンゼン溶媒化合物の結晶構造の解析

*t*-ブタノールを貧溶媒とした試料を用いて C<sub>60</sub>-ベンゼン溶媒化合物の結晶構造を解析した。

試料の形態が板状もしくは針状であるため、粉末 X 線回折の測定試料において配向が起り、板面に平行な格子間距離から格子定数は  $b=2.72_9\text{nm}$  となった。

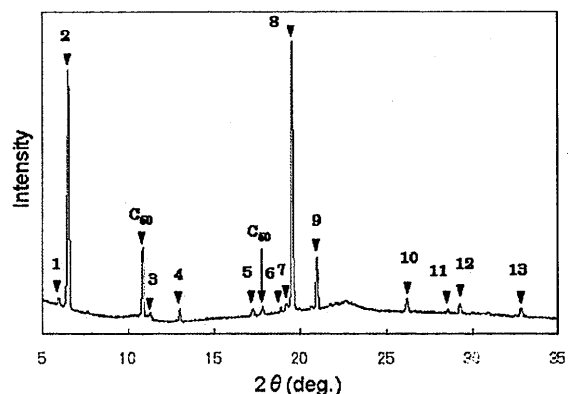
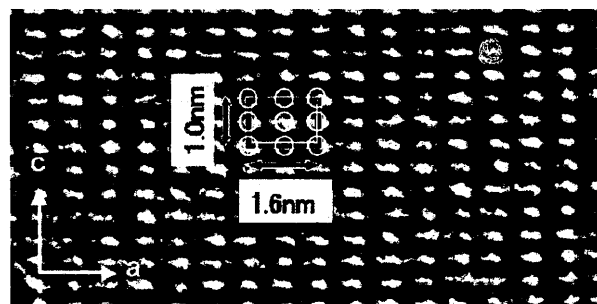
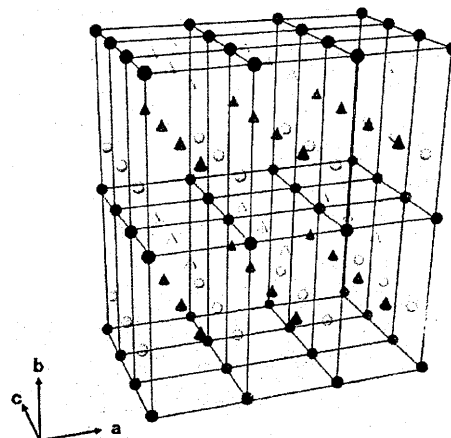
Fig.3 Electron diffraction pattern of C<sub>60</sub>-benzene solvate. Incidence beam direction is perpendicular to a plate grain.

一方、この試料の電子線回折図形を Fig.3 に示す。電子線は板状の結晶に対して垂直に入射するため、板面と直行する格子面の間隔の概略値を決定することができ、 $a=1.63_2\text{nm}$ ,  $c=0.99_2\text{nm}$  となった。

最後に、わずかに砕くことで配向を乱した試料に対して X 線回折測定を行い、格子定数の値を精密化した。Fig.4 中のすべてのピークは  $a=1.59_7\text{nm}$ ,  $b=2.72_9\text{nm}$ ,  $c=1.00_1\text{nm}$  の Cmc21 斜方晶構造により指数付けすることができた。

### 3.4 C<sub>60</sub>-ベンゼン溶媒化合物中の C<sub>60</sub> 分子の配置の推定

Fig.5 に *b* 軸入射の高分解能像を示す。白のコントラストが C<sub>60</sub> 分子を表すと考え、Cmc21 の配列において *b* 軸からの投影がこの写真に一致するモデルを Fig.6 に提案する。C<sub>60</sub> 分子を直径 1.00nm の球と見なすと、この配列においては剛体球接触がほぼ満足され、結晶の長手方向である *c* 軸方向には C<sub>60</sub> 分子が直線状に並ぶ。そして、この、格子間空隙にベンゼン分子が位置すると考えられる。

Fig.4 X-ray diffraction pattern of C<sub>60</sub>-benzene solvate.Fig.5 High resolution image of C<sub>60</sub>-benzene solvate.Fig.6 Structure model of C<sub>60</sub>-benzene solvate.

## 4 結 言

- (1) 液-液界面析出法において貧溶媒に *t*-ブタノールを用いた場合に良質の C<sub>60</sub>-ベンゼン化合物が合成された。他のアルコールの場合では、純 C<sub>60</sub> が析出もしくは溶媒化合物の結晶性は悪かった。
- (2) 溶媒化合物の構造は格子定数  $a=1.59_7\text{nm}$ ,  $b=2.72_9\text{nm}$ ,  $c=1.00_1\text{nm}$  の Cmc21 斜方晶であり、板状結晶の長手方向が *c* 軸方向、厚さ方向が *b* 軸、幅方向が *a* 軸方向となる。

### 参考文献

- 1) 平山 令明, 有機結晶作製ハンドブック, 丸善, 38(2002).
- 2) R.S.Ruoff *et al.*, J.Chem.Phys., **97**, 3379(1993).
- 3) H.He *et al.*, J.Phys.Chem. **B101**, 2(1997).