

液-液界面析出法による フラーレン-アルカン溶媒化合物の合成

三重大学 ○高橋 裕 三重大学〔学生〕 金子昌弘, 平田涼子

Synthesis of Fullerene-Alkane Solvates by Means of Liquid-liquid Interfacial Precipitation Method

Yutaka TAKAHASHI, Masahiro KANEKO and Ryoko HIRATA

1 緒 言

固体物質を良溶媒に溶かして溶液とし,その上に貧溶媒を注ぐと,両溶媒の間で相互拡散が生じ,溶解度が下がるために析出物が得られる.有機材料の結晶成長でよく使われる方法であり¹⁾,以下'液-液界面析出法'と呼ぶ.この手法を C_{60} や C_{70} などのフラーレンに適用すると,純フラーレン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,良溶媒との2元系化合物,やフラーレン-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} -トルエンもしくは C_{70} -トルエン溶液に対して $n-C_nH_{2n+2}$ ($n=5-10$) の直鎖アルカンを貧溶媒とする場合を試みた.アルカンは無極性であるにもかかわらず,溶解度が数10mg/L程度以下であるという特異な性質を持ち²⁾, 貧溶媒として用いることができる.概ねの組み合わせにおいて良質の大型結晶が得られ,相の同定を X 線回折と透過電子顕微鏡解析により行い,形態的特長を光顕および走査電顕を用いて調べた.

2 実験方法

2.1 結晶成長法 C_{60} 粉末(>99.98%)もしくは C_{70} 粉末(>99.8%)をトルエン(>99.7%)に完全に溶解させる.その後,トルエンの量が半分程度になるまで揮発させることで飽和状態とした.濾過により析出したフラーレン粉末を除き, フラーレン-トルエン飽和溶液を得た.

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 のアルカンを静かに注ぎ,蓋をしてから静置した.なお, アルカンとしてはペンタンからデカンまでを用いた.

一方,揮発法でフラーレン-アルカン溶媒化合物を作製し,相の同定の助けとした.約1Lの所定のアルカンにフラーレンを溶かし,それを濾過した溶液を大気中で揮発・乾固させることで析出物を得た.

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 α 線を線源とした粉末 X 線回折および透過電子顕微鏡解析により行なった.

3 結果

3.1 揮発法で作製したフラーレン-アルカン溶媒化合物の構造解析の結果

揮発法で得られた試料に対して X 線回折を行った例を Fig.1 に示す.回折ピークは純フラーレンでは指数付けできず,溶媒化合物を作っていると考えられる.得られたピークから決定された結晶構造を,他の研究者の結果と

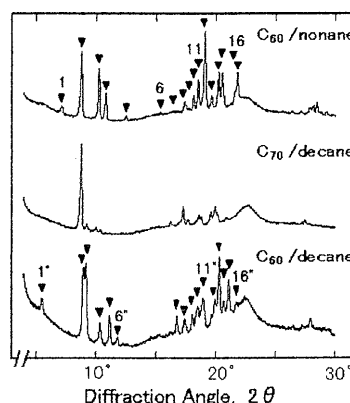


Fig.1 X-ray diffraction patterns of fullerene-alkane solvates prepared by evaporation method

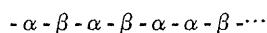
Table 1 Crystal structure of fullerene-alkane solvates. The unit of cell parameters (a , b , c) is in nanometer.

	C_{60}	C_{70}
C_5H_{12}	Amm2 orthorhombic (1.014, 1.008, 3.151)	Amm2 orthorhombic (1.062, 1.053, 3.300)
C_6H_{14}	Amm2 orthorhombic (1.025, 1.016, 3.131)	Amm2 orthorhombic (1.051, 1.058, 3.447)
C_7H_{16}	simple hexagonal (1.000, —, 1.016)	?
C_8H_{18}	simple hexagonal (1.006, —, 1.020)	simple hexagonal (1.058, —, 1.072)
C_9H_{20}	Imm2 orthorhombic (1.016, 1.003, 4.885)	simple hexagonal (1.063, —, 1.061)
$C_{10}H_{22}$	Amm2 orthorhombic (1.016, 1.043, 3.195)	Imm2 orthorhombic (1.071, 1.061, 5.124)

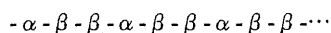
併せて Table 1 にまとめた.

これら一連の構造は, Fig.3 に示す剛体球の2次元正方形シートの積層で理解できる. Fig.3(a)のようにした場合(α 積層)が最も稠密になり, 剛体球の半径を r とすると, 積層の間隔は $d_\alpha = \sqrt{2}r$ である. Fig.3(b)に示す場合(β 積層)では, 積層の間隔は $d_\beta = \sqrt{3}r$ となる.

α 積層のみの場合は fcc 構造となり,これは純フラーレンにおける(準)安定構造である.一方, β 積層のみの場合は単純6方晶構となる(積層方向が $[1100]$ 方向).これらを組み合わせた



の積層は Amm2 斜方晶構造であり(下線は繰り返単位),



の積層は Imm2 斜方晶構造である.

フラーレンの van der Waals 半径は, C_{60} で $r_{C_{60}}=0.505\text{nm}$, C_{70} で $r_{C_{70}}=0.535\text{nm}$ と見積もられ, これらの値から剛体球接触を仮定した幾何学的に予想される格子定数は Table 1 に示した実験値と良く一致する.

以上の結果は透過電子顕微鏡解析によりすべて確認した. Fig.3 に C_{70} -ノナン溶媒化合物の場合を例として示す. 電子線回折図形は, Table 1 における結晶構造により, それぞれ $[100]$ 入射および $[010]$ 入射で説明される. 対応する像は Fig.2 で示した積層の投影にまさになっている.

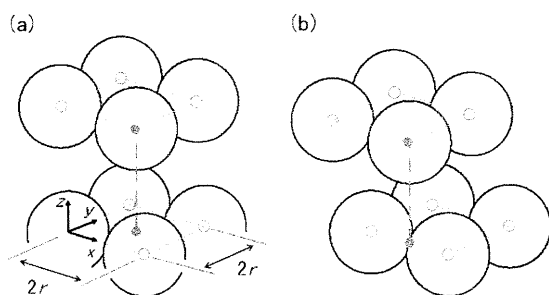


Fig.2 Two types of stacking in square sheets of hard spheres

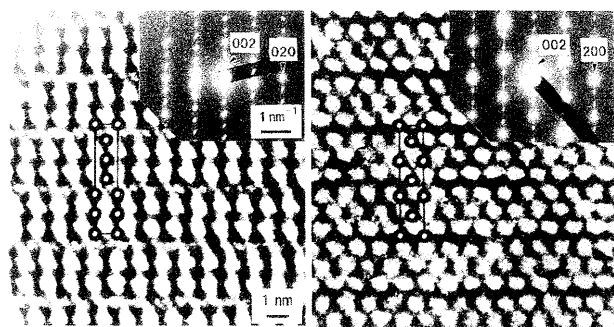


Fig.3 High Resolution TEM image of C_{70} - $C_{10}H_{22}$ solvate

3.2 液-液界面析出法で作製した析出物の同定の結果

Fig.4 に液-液界面析出法における C_{60} /ヘプタンの場合の成長過程の様子を例として示す. 溶液の色の濃さの変化よりほとんどの C_{60} が析出し, ヘプタンが貧溶媒の役割を果たしていることがわかる. 同様に他のアルカンにおいても十分な量の析出物が得られた.

こうして得られた析出物の光顕像を Fig.5 に示す. C_{60} /ヘプタンの場合には針状と板状の2つの形態が認められ, これらはいずれも純 C_{60} の晶癖ではない.

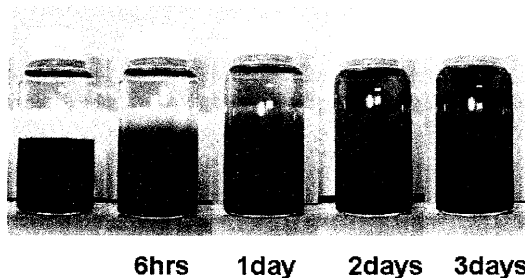


Fig.4 Precipitation process in liquid-liquid interfacial precipitation method (in case of C_{60} /heptane)

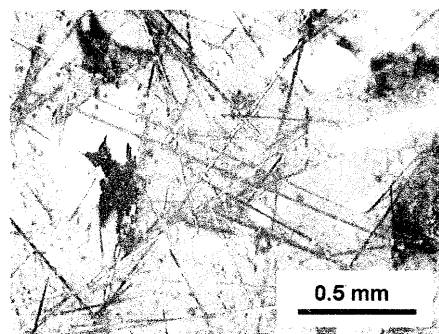


Fig.5 Optical micrograph of precipitates prepared by liquid-liquid interfacial precipitation method in C_{60} -heptane

これらの析出物の相を同定するために X 線回折を行った. 一連の析出物において, ヘキサンとヘプタンを除いたすべては Table 1 の C_{60} -アルカン溶媒化合物であると決定された(ヘキサンの場合の析出物は純 C_{60} であるが, ヘプタンの場合は単相の Imm2 斜方晶であった).

一方, 同様の X 線解析を C_{70} の場合に行い, ベンタン, ヘキサン, デカンの場合は C_{70} -アルカン溶媒化合物であると同定されたが, ヘプタン, オクタン, ノナンの場合は Amm2 斜方晶であった.

3 考察

今回の実験で良溶媒として用いたトルエンに対して, C_{60} や C_{70} は 1:1 の化合物を形成することが知られている. このため液-液界面析出法においてこの溶媒化合物が析出する組み合わせがある(例えば, C_{70} -トルエン溶液にアルコールを貧溶媒として用いた場合). しかし, アルカンを用いた場合は概ねにおいて, 良溶媒分子ではなく, むしろ貧溶媒分子と化合物を作ることがわかった.

そして, 得られた析出物は揮発法で得られる相と結晶構造が違う場合があった. 液-液界面析出法においては準安定相を含む多様性があり, ここまでの探索ではその全貌を解明していない可能性が高い. 現在把握している実験事実として,

- (1) C_{60} /ヘキサンにおいて, 温度を下げて 2°C で成長させると Amm2 斜方晶が生成し, 揮発法での結果と矛盾はしないが, 未知の第 2 相も共存する.
- (2) C_{70} /オクタンにおいて, 濃度を下げて 1g/L の溶液を用いて成長させると Amm2 斜方晶ではなく単純 6 方晶が生成し, 揮発法での結果と矛盾しなくなる.
- (3) C_{70} /オクタンおよび C_{70} /ノナンで得られた析出物を 200°C で真空熱処理すると, 単純 6 方晶を経て純 C_{70} へ分解し, 揮発法で作製した場合と矛盾しなくなる.

があり, 今後のさらなる検討が必要と考えている.

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).