

液-液界面析出法によるフラーレン溶媒化合物の合成における高圧気体の影響

三重大学 ○高橋 裕 三重大学 [学生] 小林 翔吾, 氏原 祐貴

Effect of High Pressure Gas Environment in the Synthesis of Fullerene Solvates by Means of Liquid-liquid Interfacial Precipitation Method

Yutaka TAKAHASHI, Syogo KOBAYASHI and Yuki UJIHARA

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,溶媒との 2 元系化合物や 3 元系化合物が合成されることがあり,良溶媒と貧溶媒の組み合わせの他に,フラーレン濃度や成長時の温度に依存することが知られている.

一方,本研究では,成長時において高圧気体の雰囲気にした場合の影響について調べた.10MPa 程度以下の圧力であっても,気体の種類によって析出する相が顕著に異なることが見出された.以下では,良溶媒としてトルエンもしくは *m*-キシレンを用いた場合の結果について述べる.

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%)を良溶媒に溶解させる.容量30mLのスクリュ管瓶にこの溶液の10mLを入れ,その上に20mLの貧溶媒を静かに注ぎ,蓋をする.

大気圧下での実験においては,空調により合成中の温度を 22°C に保った.一方,オートクレーブでの実験においては,日東高圧機(START200)を使用した.このスクリュ管瓶を中に置き,Ar もしくは N_2 により加圧することで,気体の種類による差を比較した.

2.2 評価方法 合成された結晶の形態は光顕で観察した.相の同定は Cu-K α 線を線源とした粉末 X 線回折により行なった.

3 結果

3.1 $(C_{60})_{1-x}(C_{70})_x$ -トルエン/メタノールの結果

$(C_{60})_{1-x}(C_{70})_x$ の 2 元系において,トルエンを良溶媒とした場合には $x=0\sim 1$ の全率で $(C_{60})_{1-x}(C_{70})_x \cdot C_6H_5CH_3$ 溶媒化合物が存在する²⁾. $x=1$ の C_{70} リッチ側では比較的安定な化合物となるが, C_{60} の濃度が高くなるにつれて分解しやすくなる.このため,メタノールを貧溶媒とした液-液界面析出法において, Fig.1 に示すように, $x=0.09$ まではフラーレン固体のみが晶出するが,それ以上では棒状の形態の溶媒化合物が混ざりようになり, $x=0.5$ 以上ではそれのみとなる.

一方, Ar により加圧した状態で成長を行うと,溶媒化合物の生成が抑制される. Fig.2 に示す, $x=0.5$ の試料の

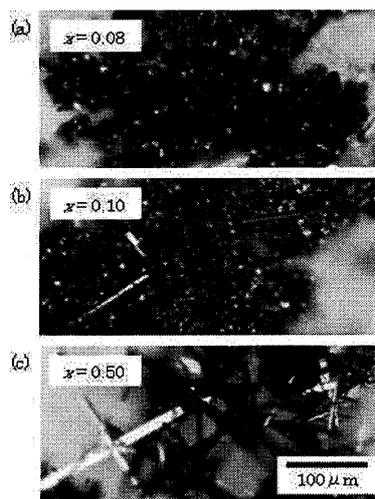


Fig. 1 Optical micrographs of specimens synthesized under ambient pressure.

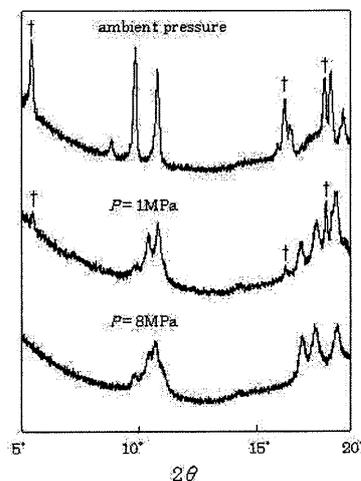


Fig. 2 Effect of surrounding Ar pressure on precipitates in a $x=0.5$ specimen.

X 線回折測定の結果において,大気圧下では溶媒化合物のピークのみであるが,加圧に伴ってフラーレン固体の割合が高くなる.

Ar の圧力 P と組成 x を変えた一連の試料において,得られる相を Fig. 3(a)にまとめた. 図中の (I) はフラーレン固体のみが生成した領域, (III) は溶媒化合物のみが生成した領域, (II) は両方が混在した領域であり,4MPa の加圧により全率で溶媒化合物の生成が抑制されることがわかる.

一方, 加圧する気体を N_2 とした場合を Fig. 3(b) に比較する. Ar の場合と同様に, 加圧に伴ってフラーレン固体が直接に晶出する範囲は広がるが, $P=12\text{MPa}$ においても $x=0.4$ 以下に限定され, 気体の種類による差がある.

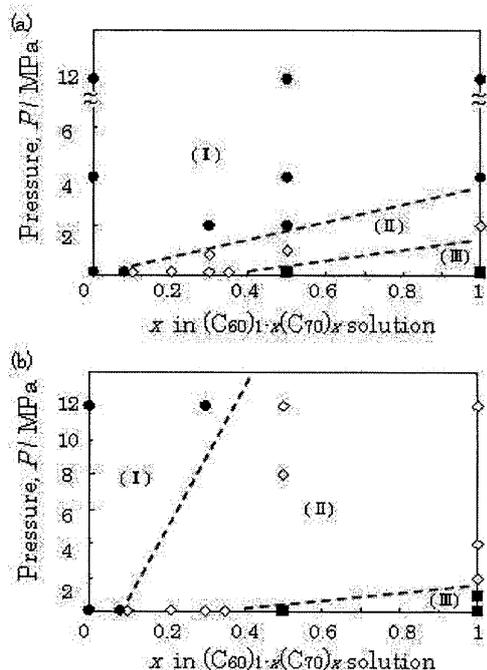


Fig. 3 Relationship between P , x and precipitates under (a) an Ar atmosphere, and (b) a N_2 atmosphere.

3.2 C_{60} - m -キシレン/エタノールの結果

C_{60} において, m -キシレンを良溶媒とした場合にも非常に安定な溶媒化合物を作る³⁾. このため, アルコールを貧溶媒とした液-液界面析出法において, メタノールの場合を除いて, この溶媒化合物が晶出する. ただし, これまでに知られていない低温で優位となる化合物相(以下, 低温相と呼ぶ)も存在するらしく, 液-液界面析出法においては両方の相は混在し, アルコールの種類によってもそれらの割合が変わる(未発表データ). このことは, 室温相と低温相の間の自由エネルギー差が小さく, 晶出の優先性がわずかな影響で逆転することを示唆する.

実際, N_2 により加圧すると低温相の比率が増加する. また, Ar で加圧すると, Fig. 4 に示す X 線回折測定の結果のように, $P=2.5\text{MPa}$ までは低温相の比率が増加することは同じである. しかし, それ以上の圧力では, Fig. 5 に示すように, 溶媒化合物の生成そのものが抑制され, 純 C_{60} が優先的に晶出するようになる. したがって, この組み合わせにおいても, 気体の種類による差がある.

4 考察

以上に述べた圧力 P による効果は, 反応の体積変化 ΔV による機械的仕事によるものではないと考えられる. 凝縮相の間の反応において高々 10MPa 程度であるため, $P \Delta V$ は非常に小さいと考えられるからである. さらに, 前者の場合においては, 溶媒化合物の生成において体積減少となるため, 加圧によりフラーレン固体の方が不安定

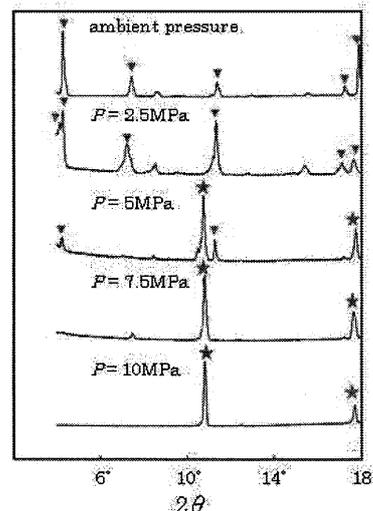


Fig. 4 Effect of surrounding Ar pressure on precipitates in C_{60} - m -xylen/ethanol

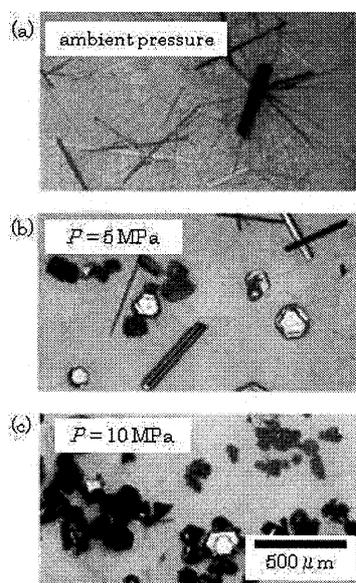


Fig. 5 Optical micrographs of specimens synthesized under high pressure.

となり, 反応の向きとしては逆である.

一方, Ar や N_2 は無極性の気体分子であるため, フラーレンとの親和性が大きい⁴⁾. これが固相の成長中において先に格子間位置を占有し, 良溶媒分子が格子間位置に取り込まれることの障害となる. この結果, 溶媒化合物の生成が抑制されるのだと考えられる.

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) 高橋ら, 日本金属学会誌, **75**, 254(2011).
- 3) M.Ramm *et al.*, *Cryst. Res. Technol.*, **31**, 43(1996).
- 4) G.E.Gadd *et al.*, *Fullerene Sci. Technol.*, **7**, 1043 (1999).