アルカリ金属—黒鉛層間化合物中の ナノスペースへの有機分子のインターカレーションと そのオリゴメリゼーション

高橋 洋一

(平成5年9月2日受理)

Intercalation and Oligomerization of Organic Molecules in the Interlayer Nanospace of Alkali Metal-Graphite Intercalation Compounds

Yoichi Takahashi

Department of Applied Chemistry,
Chuo University, 1-13-27, Kasuga, Bunkyo-ku, Tokyo 112, Japan

Intercalation of organic molecules into alkali metal(AM)-graphite intercalation compounds(GIC) and their secondary reactions, such as oligomerization, in the interlayer space are reviewed.

Some aromatic molecules such as benzene and tetrahydrofuran(THF) have been known to be intercalated to AM-GICs, resulting ternary GICs. It has been proven that benzene molecules intercalated in the GICs oligomerize slowly in the interlayer nanospace, probably under the catalytic effect of Cs^+ ion.

On the other hand, aliphatic hydrocarbons have been known to be physintercalated to stage 2 AM-GICs, in particular CsC_{24} . Among aliphatic hydrocarbons, ethylene and acetylene, which have a double or triple bond, showed unusual behavior: Contrary to usual physintercalation, the ternary GICs of C_2H_4 and C_2H_2 with CsC_{24} were found to be very stable even in air. Further investigations on the C_2H_4 ternary GIC, by using XRD, chemical analysis/MS, calorimetry etc., have revealed that the observed unusual stability is caused by the oligomerization of C_2H_4 molecules in the interlayer nanospace. In contrast to other organic molecule-ternary GICs, the intercalation of C_2H_4 molecules into CsC_{24} gives very little effect in its electrical conductivity, indicating that the backdonation of conduction electrons from graphene layers is relatively small.

The possible secondary reaction of intercalated molecules, in particular oligomerization or polymerization, will give a vast prospects in obtaining new functional GICs with high electrical conductivity and stability.

KEYWORDS: Intercalation, AM-GICs, Hydrocarbon, Oligomerization, Ternary GICs

1. はじめに

黒鉛層間にはさまざまな物質が挿入されて層間化合物を形成するが、有機分子が直接に反応して層間化合物となった例はこれまで知られていない。黒鉛層面と有機分子との間には、たとえば電荷移動のような相互作用はあまり大きくなく、層間を押しひろげるエネルギーとはなり得ないのであろう。一方、アルカリ金属-黒鉛層間化

Fig.1 Interlayer nanospace of CsC_{24} .

Table 1 Interlayer nanospace of stage 2 alkali metal-GICs.

stage 2 GIC	Interlayer distance of intercalated space (d)		Distance between AM-ions in the intercalated space (l)*
	d/nm	$(d-0.335)/\text{nm}$	l/nm
KC_{24}	0.539	0.204	0.385
RbC_{24}	0.570	0.235	0.355
CsC_{24}	0.601	0.266	0.311

* Calculated using $\sqrt{7}a_0=0.651$ nm for center-center distance of AM-ions. When the averaged distance $\sqrt{6}a_0=0.602$ nm for CsC_{24} is used, these values become smaller by 0.049 nm.

合物(AM-GIC)は、特にステージ2以上の高ステージでは、層面内の金属原子(イオン)の充填密度が比較的低いので(Fig.1およびTable 1参照), この空隙に有機分子を含めてさまざまな分子がとり込まれることはよく知られている。これは、ゼオライトや層状構造の粘土類の場合と同様にこの層間のナノスペースが一種の「分子ふるい」を形成するためであることは勿論であるが、吸収される分子と、このナノスペースにすでに存在しているアルカリ金属との相互作用も、吸収される分子のイオンサームや安定性に大きな影響を持つ。特に有機分子の場合には、しばしば層間位置での2次的化学反応を生起するものがあることはこれまでよく知られている。

アルカリ金属は、それ自身たとえばエチレンの水素添加や重合反応の触媒としての効果¹⁾が認められ、またAM-GICについても KC_8 や KC_{24} を中心に、さまざまな有機反応の触媒としての性能が検討されて来ている²⁾⁻⁴⁾。一方、カオリナイトやモンモリロナイトのような黒鉛層間化合物以外の分子ふるいの系で、吸蔵された有機分子の重合反応などについて、これまでいくつかの報告^{5),6)}が見られる。黒鉛-アルカリ金属-有機分子の3元系でも、同様にオリゴメリゼーションやポリメリゼーションが層間のナノスペースで2次的に進行するとすれば、有機化学反応としての興味ばかりでなく、ホストの黒鉛層間化合物の安定化などを通して新しい特性の開発につながる可能性も考えられるであろう。

本稿では、このような観点から、黒鉛層間化合物(GIC)中のナノスペースにおける有機分子の2次的反応、特にオリゴメリゼーションに関するこれまでの知見のとりまとめを試みる。

2. 有機分子を含む3元系アルカリ金属GIC研究の流れ

KC_8 , KC_{24} などのカリウム-GICによる有機分子との3元系層間化合物については、Setton, Beguinらを中心とするフランスのグループが1970年代より精力的な研究を積み重ねて来ている。1985年ごろ迄の研究成果は稲垣と村松の総説⁷⁾に詳しくとりまとめられているが、代表的なものとして1983年のJegoudezら⁸⁾の論文では、ベンゼン、シクロヘキサジエン、フラン、チオフェン等、20種類に及ぶ主として環状有機化合物と KC_8 又は KC_{24} との反応性を調べ、その大部分について組成はさまざまであるが3元系層間化合物が生成されることを見出している。特に注目すべきことは、これらの有機化合物の多くがインターカレートに伴って、またはインターカレートした後に2次的に化学反応を起こすのが見られ、特にエポキシドでは重合反応が同時進行し、エポキシエタンでは重

合度30以上の重合体が見出されている。これらの例では、層面内の重合ではなく、 KC_8 を触媒として主として試料表面近傍で2次の反応が進行したものである。

一方、3元系層間化合物の生成後に2次的反応により有機分子が層間位置にインターカレートしたまま安定化する、という現象は、1976年に Beguin と Setton⁹⁾により、ベンゼンの二量化によるビフェニルの生成が報告されている。この系および分極性の強いテトラヒドロフラン (THF) を含む3元系については次章に詳しく述べる。

1990年以降、われわれの研究グループで、エチレンを含むセシウム-黒鉛3元系層間化合物が室温付近で比較的容易に生成することを見出すとともに、生成化合物を常温以上に保持すると安定な3元系化合物となり、真空排気等によってもエチレンはほとんど回収されないことを見出した¹⁰⁾。これは、層間のナノスペースにおいてエチレンが2次の反応、多分オリゴメリゼーションを起こしたことによるものと推定されたが、その後の詳細な検討の結果、オリゴメリゼーションの生起はほぼ確実と考えられる。第4章では、この系を中心に、脂肪族炭化水素を含む3元系GICの研究の現状についてとりまとめることとする。

3. テトラヒドロフラン及びベンゼンを含む3元系アルカリ金属GICとその層間での2次的反応

3.1 テトラヒドロフラン(THF)-AM-GIC3元系

THFを含む3元系GICは、有機分子を含んだ3元系GICとしてはじめて合成された¹¹⁾もので、歴史的な意義もあり、その後も盛んに研究されている。その経緯や、合成法・構造などについての詳細は稲垣と村松の総説⁷⁾に詳しいのでここでは省略するが、アルカリ金属としては、カリウムの系のみならずステージ1の LiC_6 とTHFの気体との接触でも $Li(THF)_{1.4}C_6$ を生ずる¹²⁾のが特徴的である。代表的なステージ2の KC_{24} との反応¹³⁾では、THFは、 $(THF)/K=1.8$ 程度までは急速に吸収されステージ2の構造を保つが、それ以上の吸収によりステージ1に移行することが知られており、このときの飽和吸収量は $(THF)/K=2.6$ となる。

この3元系化合物の生成は、基本的には可逆的である。すなわち、反応後に反応容器の一部を冷却してTHFの蒸気圧を低下させる(クライオポンピング)などの方法により、吸収されたTHFを容易に回収することができる。ところが吸収(インターカレーション)-脱離(デインターカレーション)をくり返すうちに、THFの一部が非可逆的分解を生ずることがBeguinら¹⁴⁾により報告され

ている。分解により水素、エタン、エチレン等のガスが放出され、残留固相の加水分解による生成物分析からはTHFのほかn-ブタノール、エチルアセテート等が検出された。また、SchlöglとBoehm¹⁵⁾は、 KC_8 、 KC_{24} を液体THF中で反応させ、そのまま室温でTHF中に24時間保持すると分解反応を生じ、気相には水素、シクロプロパン、ブチルアルデヒド等が観測され、固相試料表面には重合物と思われるものが付着すると報告している。このような反応は、THFとアルカリ金属との接触のみでは見られないもので、GIC生成に特異的な2次反応と考えられている。

THFとの3元系は、 KC_8 、 KC_{24} などのK-GICとの系がとりあげられることが多いが、 CsC_{24} とTHFの反応についての報告¹⁶⁾⁻¹⁸⁾もある。この場合、飽和組成は $Cs(THF)_{1.75}C_{24}$ でステージ1構造をとり、また部分的なデインターカレーションによりステージ2の $Cs(THF)C_{24}$ となる。ステージ2の構造では、セシウムイオンが黒鉛層と整合的な定位置にあり、固相的な構造を保っているが、それ以上のTHF分子の挿入によりステージ1に移行すると、層間のTHF分子の移動度は大きくなり、液相的になる。このステージ1構造も248~233Kでは分子運動が次第に低下し、低温では $Cs(THF)^+$ 及び $Cs(THF)_2^+$ という組成を持つ2つの領域に分離することが、¹H-NMR、中性子回折、XRDなどの測定から確かめられている。

3.2 ベンゼン-AM-GIC3元系

ステージ2の KC_{24} がベンゼン(Bz)を吸収して3元系GICを生成することは、1977年に Bonnetainら¹⁹⁾により報告されたのが最初である。前述のTHFの場合と同様に、インターカレートしたTHFの量が多いときにはステージ1に移行することが知られ、飽和組成は $K(Bz)_3C_{24}$ とされたが、その後、Beguinら²⁰⁾の詳細な検討により、ステージ1の3元系GICの $(Bz)/K$ の値は2.35であり、ステージ2の構造を持つものでは $(Bz)/K=1$ であることが明らかとなっている。

これに対して、ステージ1の KC_8 は、ベンゼン単独あるいはTHF単独ではどちらも全く反応しないことが知られている⁸⁾。ところが、 KC_8 をベンゼンとTHFの1対2(体積比)の混合溶液と接触させると、ステージ1の4元系GIC、 $K(THF)_{0.37}(Bz)_{0.40}C_8$ を生ずる^{9),21)}。この系において、GIC中のベンゼンが特異的に脱離し難い特質を持つことが初めて見出された⁹⁾。すなわち、インターカレートしたTHFは真空下でわずかに加熱するだけで容易に回収されるのに対し、ベンゼン分子は真空に引いても回収できず、200℃に加熱すると多量の H_2 と CH_4 を放出する。残った固相化合物の加水分解により、61%のビフェニルのほか、その水素誘導体が確認され、3元化合物の

Fig.2 Raman spectra of Bz-KC₂₄ ternary²⁴⁾.

(a) After 5 weeks exposure to Bz, 476.5 nm excitation; (b) after 14 weeks exposure to Bz, 476.5 nm excitation; and (c) after 14 weeks exposure to Bz, 632.8 nm excitation.

● Graphite band, ○ gaseous Bz band, + laser plasma line, Bp²⁻, --- Bp⁻, — overlapping bands of Bp²⁻ and Bp⁻.

層間でベンゼン分子が2次的反応を生起していることが明らかにされた。

その後、ステージ2のKC₂₄との反応で生成した3元系GICでも、同様な現象が見られることが報告²²⁾された。さらに、MerleとBeguin²³⁾は、(Bz)/K=1のステージ2の3元系GIC及び(Bz)/K=2のステージ1のKC₂₄-Bz 3元系GICは、ベンゼンの反応直後には容易にTHFにより置換されて"wash away"されるが、ある時間経過後では全量を置換することができなくなり、クライオポンピングではK(Bz)_{0.66}C₂₄の組成の"残留"GICとなることを報告した。これは層間位置のベンゼン分子の少なくとも一部が2量化などの2次的反応をおこすことを強く示唆するものである。その後、MatsuzakiとSano²⁴⁾はKC₂₄に室温でベンゼンを吸収させた試料について共鳴ラマン分光により検討した。KC₂₄は数時間で膨潤するが、1日ぐらいの間はラマンスペクトルはベンゼン分子のそれを示すのみである。しかし2日後より100日以上にわたって次第に新しいスペクトルが成長し(Fig.2), これはビフェニルアニオン(Bp²⁻およびBp⁻)由来のものであることが確認された。このようにして、ベンゼン分子が室温で黒鉛層間で2量化してビフェニルを生成することが確かめられ、

Fig.3 Postulated oligomerization process of benzene²⁵⁾.

(1) Bz⁻, (2) Intermediate, (3) BP²⁻, (4) BP⁻,
(5) Intermediate, (6) TP²⁻.

加水分解のプロセスで生成するのではないことが明らかとなった。Sano らのグループ²⁵⁾はさらに KC₂₄ および RbC₂₄とベンゼンとの3元系GICを60~100℃に加熱すると2量体のみならず3量体、4量体であるテルフェニルやクアテルフェニルがFig.3に示すようなプロセスで生成することを確認している。なお、同様の条件下でアルカリ金属とベンゼンを直接接触させた場合にもビフェニルを生成するが、このような3量体・4量体のオリゴマーは生成しないことも併せて確認されている。このように、ベンゼン分子が、GICを構成するアルカリ金属原子(イオン)の存在下で、黒鉛層間のナノスペースにおいて2次的反応としてオリゴメリゼーションを生起することがはっきりと確かめられた。

なお、Isaevら²⁶⁾は、トルエンを含む3元系GIC、K(C₆H₅CH₃)_{1.2}C₂₄も、同様の"残留"GIC K(C₆H₅CH₃)_{0.7}C₂₄を生成することを報告している。

このようなベンゼン分子のビフェニル化のenergeticsは、Setton²⁷⁾により論じられている。それによると、ベンゼンの2分子の2量化反応

の反応熱 ΔH は-121kJの吸熱である。一方、ビフェニル(C₆H₅-C₆H₅)を生成する反応では1分子のH₂が生成されるが、このH₂が層間でカリウム-水素3元系GICを生成することを併せて考えて、反応は次のようにまとめられる。

この反応の反応熱 ΔH は-127kJであり、(1)の吸熱には見合う発熱反応である。(1)と(2)が1:1の割合で進行すれば、エネルギー的には進行可能であり、また反応後のこの系の芳香環の数は(1)で1個、(2)で2個の計3個となる。層間のK⁺イオンがそれぞれ1個の芳香環に配位するとすれば、必要なK原子は(2)の反応でKH_{0.67}を生成するのに必要な3個と合せて計6個となる。すなわち、

このような構造を想定すれば、ベンゼンを含む"残留"3元系GICでは(Bz)/Kの比は $4/6=0.67$ となり、実験値を大変よく説明できる。

4. 脂肪族炭化水素を含む 3 元系アルカリ金属 GIC とそのオリゴメリゼーション

4.1 n-アルカンとの3元系

アルカリ金属GICをベースとする有機分子との3元系GICの研究が始められた当初には、このような3元系は、黒鉛層間のアルカリ金属イオンと有機分子の双極子又は π 電子との比較的強い相互作用があつてはじめて生成可能である、と考えられて来た。一方、特にステージ2以上の高ステージのアルカリ金属GICでは黒鉛層間に空隙部分があり (Table 1 参照), ここにサイズの小さい非極性の分子(H_2 , Ar, CH_4 , N_2 など)が弱いファンデルワールス力により低温で吸蔵される²⁸⁾が、これは可逆的な物理的吸蔵であつて「分子ふるい」効果を示し、有機分子を含む前述の3元系GICとは異なるカテゴリーのものとして取り扱われて来た。

このようないわば「常識」に反して、非極性でしかもかなり大きい有機分子である n-ヘキサン ($n-C_6H_{14}$) が 300K 以上の高温でステージ2の CsC_{24} と 3元系GICを生成する、という 1989 年の Goldmann らの報告²⁹⁾は、その発見がなかば偶然的なものとはいえ、まことに画期的なものであった。彼らは n-ヘキサンを有機溶媒として使用するうちに、このような3元系を生成することを見出した、という³⁰⁾。340K で、 CsC_{24} と n-ヘキサンは可逆的に 3 元系 GIC を生成し、そのアイソサームは極めてシャープに立ち上がり、平坦なプラトーを形成し、飽和組成は $Cs(n-C_6H_{14})_{0.44}C_{24}$ であった。特記すべきことは、この3元系生成にともなつて、n-ヘキサン分子を吸収して若干層間距離をひろげたステージ2構造(くり返し距離 $I_c=1.016nm$)に加えて、Fig.4 に示した in situ の中性子回折の結果に明かなように、ステージ1の CsC_8 の相が出現する、という事実が確認されたことで、この2つの相の割合は

$$CsC_{24} + 0.44n-C_6H_{14} = 0.74 Cs(n-C_6H_{14})_{0.59}C_{30} + 0.26CsC_7$$

と表せる、という。これは、黒鉛層間にとり込まれた n-ヘキサン分子の物理的な大きさのため、一部の Cs^+ が押し出されてステージ1構造となったもの、と解される。その後、Beguin らのグループ^{31), 32)}は、より低温(たとえば 328K)もしくは高い蒸気圧下では、n-ヘキサンの吸収アイソサームは Fig.5 に示すように第2のプラトーを持ち、その飽和組成 ($n-C_6H_{14}/Cs$ が 0.9) では I_c が 0.694nm のステージ1の3元系化合物となることを報告し

Fig.4 In situ neutron diffraction profiles of CsC_{24} with intercalation of n-hexane²⁹⁾.

A: stage 2 binary (CsC_{24}),

B: stage 2 ternary ($n-C_6H_{14}$ - CsC_{24} ternary),

C: stage 1 binary (CsC_8).

Fig.5 Isotherm of n-hexane intercalation to CsC_{24} at 328K³¹⁾.

た。また、このような3元系GICの生成は n-ヘキサンばかりでなく、n-ペンタン、n-ブタンおよびシクロペンタンも CsC_{24} , CsC_{36} との室温以上での反応により生成するが、非平面的な分子であるシクロヘキサンはインターカレートされないことも報告されている³²⁾。

n-ペンタン ($n-C_5H_{12}$) の CsC_{24} に対するインターカレーション³³⁾は、300K 以上で確認され、($n-C_5H_{12}$)/Cs の第1プラトーでの飽和値は ≈ 0.54 であり、n-ヘキサンの場合と同様に、低温・高蒸気圧で飽和値 ≈ 1 の第2プラトーが出現する。第1プラトーの領域で、ステージ1の

CsC₈の相が出現するのもn-ヘキサンの系と同様であるが、ステージ1の相の割合は(n-アルカン)/Csの飽和値がn-ペンタンの方が大きいにも拘わらず、n-ヘキサンの系の26%に対して、16%と小さくなっているのは分子サイズの効果を示していると思われる。n-ブタンについても類似の結果が報告³³⁾されている。

一方、われわれのグループでは同じアルカンのサイズの小さい分子、エタン(C₂H₆)およびプロパン(C₃H₈)について、室温またはそれ以下でCsC₂₄との3元系GICを生成することを見出した³⁴⁾。これらのインターカレーションはいずれも完全に可逆的で、わずかに層間をひろげたステージ2の3元系を生成する³⁵⁾が、クライオポンピングによりエタン、プロパンはすべて回収されて固相ははじめのCsC₂₄の構造に戻る。これらの系では、アイソサームの第2プラトーの存在や、ステージ1の2元系GIC(CsC₈相)の出現は反応終期の極めて小さいピーク以外は見られず、このインターカレーションはメタンの場合に近いものと思われる。

以上のn-アルカンのCsC₂₄との3元系GICの特性をTable 2にまとめて示す。表にはメタンについての結果^{28),36),37)}および次節以降に述べるアルケン、アルキンの系も含めてある。

これらのn-アルカンとステージ2のCsC₂₄(またはそれ以上のCsC₃₆など)との間に生成される3元系GICの特

徴を整理してみると以下ようになる。

- (1) n-アルカン(メタンからヘキサンまで)は、その沸点温度付近でCsC₂₄に可逆的にインターカレートして(n-アルカン)/Csの比が0.4~1.2の3元系GICを生成する。
- (2) アイソサームは一般に低い圧力で急速に立ち上がり、平坦なプラトーを形成する(Fig.5参照)。低温・高蒸気圧の条件下ではさらに第2のプラトーを形成する場合がある。
- (3) 第1のプラトー領域ではn-アルカン分子はCs⁺イオンの存在する層間にインターカレートしてステージ2の3元系を形成するが、ペンタン、ヘキサンのように大きい分子では同時にCs⁺イオンを部分的に押し出すことにより、ステージ1のCsC₈の相も出現する。CsC₈の相は、エタン、プロパンの場合でもインターカレーションの終期にわずかに出現する。
- (4) インターカレートしたn-アルカン分子は、クライオポンプ等により圧力を低下させれば容易にデインターカレート(層間よりの脱離)し、真空排気により、もとのCsC₂₄に戻って残留化合物をつくることはない。このことは、反応後にもCsC₂₄が低温でH₂を物理吸着する能力を失っていないことから確認された。このように、n-アルカンのインターカレーションにおいてはn-アルカンとCs⁺イオンあるいは黒鉛層との

Table 2 Ternary GICs of CsC₂₄ with aliphatic hydrocarbons.

Hydrocarbon	Boiling point/K	Reaction temperature for ternary GICs/K	Max. composition of ternary GICs (n=(hydrocarbon)/Cs) and C-axis repeat distance (I _c)				Reversibility of the reaction
			stage 2		stage 1		
			n	I _c /nm	n	I _c /nm	
n-Alkanes							
CH ₄	111.7	90-181	1.2	0.986	—	—	reversible
C ₂ H ₆	184.5	194-252	0.9	0.993	—	—	reversible
C ₃ H ₈	231.1	252-287	0.69	1.001	—	—	reversible
n-C ₄ H ₁₀	272.7	275-326	0.55	1.010			reversible
n-C ₅ H ₁₂	309.2	300-327	0.54*	1.013			reversible
				~ 1.017			
n-C ₆ H ₁₄	348.9	327-353	0.44**	1.016	0.9	0.694	reversible
Alkenes and Alkynes							
C ₂ H ₄	169.5	194-323	1.1	1.006 ~ 1.018	2.1	0.685	reversible below 200K <i>irreversible above 273K</i>
C ₃ H ₆	225.4	253-292	0.8	—	—	—	reversible
C ₂ H ₂	189.2	194-273	0.65	1.000	—	—	<i>irreversible</i>

* With ~ 16% CsC₈ phase. ** With ~ 26% CsC₈ phase.

Fig.6 Isotherms of ethylene intercalation to CsC_{24} prepared from grafoil³⁹⁾.

Fig.7 In situ XRD profiles of CsC_{24} (prepared from grafoil) with intercalation of C_2H_4 at 273K³⁵⁾.

相互作用は基本的には弱いファンデルワース力であるため、反応の温度は室温前後と比較的高いが、このインターカレーションは物理吸着のカテゴリーに属するもの、と考えられる。このことから、Setton, Beguinらのグループはこれを「Physintercalation」と呼び、アルカリ金属-THF3元系GICなどの場合の「Chemintercalation」と区別することを提唱²⁹⁾している。この場合、注目すべきことは、このphysintercalationにより、[ステージ2の CsC_{24}]→[ステージ2の3元系+ステージ1の CsC_8]→[ステージ1の3元系]とステージ数を変えて反応が進行することで、それを可能にするだけの自由エネルギーの変化(減少)がn-アルカンの3元系形成により生じている、ということであろう。

PilliereとBeguin³⁸⁾はアルカリ金属-THF3元系の場合に見られる同じようなステージ変化と対比してこの問題を論じ、極性による相互作用の強弱とこのステージ変化とは関係がないことを指摘している。

4.2 エチレンとの3元系GIC

前節に述べたように、n-アルカンの CsC_{24} へのPhysintercalationは比較的に一般的な現象として理解でき、あまり特異的なところはない。ところが、アルケンの場合には分子内に二重結合を含むので、もし同様に黒鉛層間にインターカレートすれば、オリゴメリゼーションなどの2次的反応により新しい特性が見られるのではないか—これが1989年にわれわれがエチレン、アセチレンなどを含む3元系の研究にとりかかったときの期待であった。そして、幸いにも期待通りに、エチレンを含む CsC_{24} との3元系GICはn-アルカンとは異なり、容易に安定な3元系の「残留」化合物となることが見出された¹⁰⁾。

この安定な「残留」化合物、という点を除けば、Table 2にまとめたように、不飽和脂肪族炭化水素を含む CsC_{24} との3元系GICはn-アルカンのそれと類似性が大きい。Fig.6に、グラフォイルを出発黒鉛原料とした場合の CsC_{24} に対するエチレンのインターカレーションのアイソサーム³⁹⁾を示す。n-ヘキサンなどの場合と同様に、250Kより低い温度では $(\text{C}_2\text{H}_4)/\text{Cs}$ 比が1.1付近で第1のプラトーが、また2.1付近で第2のプラトーが見られる。273K以上では第1のプラトーしか観測されない。ただし、この273K以上のアイソサームは、 C_2H_4 のインターカレート後、後述するように比較的速やかに2次的反応が生起するので、特に高温では $(\text{C}_2\text{H}_4)/\text{Cs}$ の飽和値が見かけ上かなり小さい値となっていると思われる。273Kにおいての C_2H_4 のインターカレーションにともなうin situでのX線回折図の変化をFig.7³⁵⁾に示す。この温度での飽和組成、 $\text{Cs}(\text{C}_2\text{H}_4)_{1.16}\text{C}_{24}$ の構造はステージ2の3元系単相であり、C軸方向のくり返し距離 I_c はほぼ

1.01nmであった。これに対して低温側の194Kでは³⁹⁾, 第1プラトーにあたる(C_2H_4)/Csが0.7付近までは273Kとほぼ同様であるが, C_2H_4 の吸収量がそれ以上になるとステージ2の3元系の相が減少してステージ1の相が出現し, 飽和吸収量ではステージ1の3元系($d_c=0.685nm$)の単相となる。

もっとも特徴的であるのは, 194Kにおいては C_2H_4 のインターカレーションはn-アルカンと同様に完全に可逆的であるのに対して, 273K以上では不可逆となり, 室温で1日以上放置した場合は真空排気によってもエチレンは全く回収されなくなり, 第1プラトーの飽和組成そのまま「残留」化合物となる, という事実¹⁰⁾である。しかもこの「残留」3元系GICは空気中でも極めて安定であり, 27日後でもX線回折図形は当初のものとほとんど変わらない。

このような特異な安定性は, 吸収された C_2H_4 分子が層間位置で, Cs^+ イオンによる触媒効果も含めて, 2次的に重合ないしオリゴメリゼーションを生起したことによるものと推定されたが, その実証は容易ではなく, 1つには残留化合物($Cs(C_2H_4)_{1.1}C_{24}$)のトルエン抽出物のGC/MS(ガスクロマトグラフィー/質量分析法)やFDMS(電場脱着質量分析法)による分析⁴⁰⁾により C_{22} , C_{24} およびそれ以上のエチレン重合体が観測されている(**Fig.8**)こと⁴⁰⁾が比較的有力な傍証であろう。さらに最近, CsC_{24} に対するエチレン吸収時の*in situ*カロリメトリー³⁹⁾により, **Fig.9**に示すように発熱が非常に速いものと, そのあとでの比較的ゆっくりとしたものと2段に観測され, 発熱量も前者がエチレン1molあたりほぼ-40kJ, 後者は

はその倍であり, それぞれがインターカレーションによる発熱とオリゴメリゼーションによる発熱であると想定して妥当な値であることから, エチレンの層間におけるオリゴメリゼーションは確実なものとしてよいであろう。しかし, オリゴメリゼーションのプロセスを具体的に推定することはなお困難であり, 今後の研究が必要である。

「残留」化合物の安定性については, このような炭素数が10以上のオリゴマーが自分自身のみならず Cs^+ イオンの層間での移動・放出を妨げ, 3元系化合物の空気中での安定性の原因となっている, と考えるのは極めて自

Fig.9 Heat evolved by the intercalation of C_2H_4 to CsC_{24} at 298K.

Fig.8 FDMS spectra of toluene extract from $Cs(C_2H_4)_{1.1}C_{24}$ sample⁴⁰⁾.

然であり、事実、残留化合物は極めてゆっくりCsを放出して分解してゆくことが確認されている³⁹⁾。

ここで興味深いのは、エチレン吸収による電気伝導性の変化である。有機分子を含む3元系では黒鉛層よりの伝導電子のバックドネーションにより電導性は低下する、と予測され、事実稲垣と村松⁴¹⁾は KC_{24} とTHF、Bz、ジオキサン、フランのそれぞれ3元系GICについて、たとえば KC_{24} の系では有機分子の吸収量とともに電気伝導率は急速に低下することを報告している。ところが、 CsC_{24} に対するエチレンの吸収^{42),43)}では、みかけの電気伝導率の低下は他のケースにくらべて著しく少なく、203Kでは $(\text{C}_2\text{H}_4)/\text{Cs}=2.1$ のステージ1の3元系では当初の CsC_{24} の値とほとんど変わらない。273Kで $(\text{C}_2\text{H}_4)/\text{Cs}=1.1$ となった3元系化合物の室温での電気伝導率は、同じ温度での CsC_{24} の85%程度となっている⁴³⁾。このようにエチレン-セシウム3元系GICの電気伝導性は他の有機分子との3元系にくらべて著しく高いままに保たれるのは事実であり、このような非極性分子の場合は、 I_c が若干増大しているにも拘わらず、黒鉛層からのバックドネーションが比較的少ないことを示唆する。大気中に残留化合物を放置した場合⁴⁴⁾、電気伝導率は大気との接触直後には急激に低下し、その後も数日以上にわたってX線回折図の変化に較べると比較的速く低下するが、それでも300日後において、出発炭素原料(グラフォイル)の3倍程度の値を保つ。デシケータ中では、300日後で5倍程度に保たれる。電気伝導率の経時劣化を防ぐ方策を見出すことが、今後の応用のための課題の1つである。

もう1つこの3元系について述べておくべきことは、 n -アルカンの場合と同じく、ホストとなる2元系GICはアルカリ金属の中で特にセシウムのステージ2又はそれ以上の高次のGICである、ということである。天然黒鉛フレークを出発黒鉛材料とするアルカリ金属GICの KC_{24} 、 RbC_{24} 、 CsC_{24} の反応性を比較すると⁴⁵⁾、203Kでのエチレンの吸収飽和値が CsC_{24} に対しては $(\text{C}_2\text{H}_4)/\text{Cs}=1.3$ であるのに対して、 RbC_{24} および KC_{24} に対しては同じくそれぞれ0.6、0.1であり、 KC_{24} の場合は事実上インターカレーションはない、と見てよい。従来、THFやベンゼンなど極性分子との反応については、カリウム-黒鉛GICが K^+ イオンを含む黒鉛層間の空隙体積が最大であることもあり、アルカリ金属の代表としてK-GICが実験に用いられることが多かった。 n -アルカン、アルケン等に対する3元系生成の可能性は、このため「反応しない」ものとして見過ごされたのではないだろうか。セシウム-GICによる特異反応性は、層間の間隙距離(高さ)が大きい(Table 1参照)ことによる分子ふるい効果にもよるものであろう。

4.3 その他のアルケン、アルキンとの3元系GIC

アルキンのアセチレンを含む3元系³⁵⁾については、252Kで $\text{Cs}(\text{C}_2\text{H}_2)_{0.65}\text{C}_{24}$ の組成のステージ2の3元系化合物を生成するが、*in situ*でのX線回折パターンの変化は他の系にくらべて緩慢であり、反応直後には中間過程と思われるピークが共存するが、アセチレン雰囲気のまま室温に昇温して保持すると2日後にはくり返し距離が1.000nmの単相のステージ2の3元系となる。この3元系GICもエチレンの場合と同様に安定であり、空気中に放置して2日後でもX線回折図はほとんど変化せず、オリゴメリゼーションによる安定化が示唆される。さらに阿久沢らの最近の研究⁴³⁾によると、273Kでの反応では、飽和吸収量はエチレンの場合とほぼ等しく、 $\text{Cs}(\text{C}_2\text{H}_2)_{1.1}\text{C}_{24}$ となるが、エチレンの場合と異なり、電気伝導率はアセチレンの吸収とともに低下し、この系ではかなりのバックドネーションが起こっているものと推定されている。低温の194Kにおける吸収の予備的実験⁴⁶⁾では、 $\text{Cs}(\text{C}_2\text{H}_2)_{1.4}\text{C}_{24}$ の組成までの吸収が認められたが、この系についてはまだ十分に系統的な研究がなされていない。

アセチレン、エチレンに対比して、プロピレンの CsC_{24} に対する挙動⁴⁷⁾がむしろ n -アルカンのそれに近いのは興味深い。253Kでプロピレンは $\text{Cs}(\text{C}_3\text{H}_6)_{0.8}\text{C}_{24}$ の飽和組成までインターカレートするが、273Kでは $(\text{C}_3\text{H}_6)/\text{Cs}=0.1$ となる。253K~292Kにわたって、吸収後のデインターカレーションは可逆的であり、残留化合物をつくらないことが確かめられている(ステージ構造や I_c は確認されていない)。飽和吸収量もプロパンとほぼ等しく、プロピレンの場合はphysintercalationのカテゴリーに入るものと思われる。

さらにブタジエン(1,3-ブタジエン)の CsC_{24} に対する反応も273Kで試みられた⁴⁷⁾が、この場合は CsC_{24} の表面でのブタジエン重合と思われる反応が進行し、試料表面に黒色物質が粘着し、層間へのインターカレーションは確認できなかった。

5. おわりに

現在までのところ、黒鉛層間のナノスペースでの重合反応ないしオリゴメリゼーションは、ステージ2以上のベンゼン-K-3元系GICと、エチレン-Cs-3元系GICにおいて確認されているが、特に後者は、反応のメカニズムもいまだ十分に明らかではない。しかし、そのことが、むしろこの系を含めてのより広汎な有機分子のナノスペースでの2次的反応の可能性を期待させるものとなっている。1986年に「炭素」誌上で稲垣と村松⁷⁾は総説「有機分子を含む3元系黒鉛層間化合物」において、"有機分子を含む3元系層間化合物は、……高電導性さ

らには空気中での安定性に期待がかけられた……しかし最近の研究結果はこの期待を裏切るものが多い……”と述べている。たしかにこの時点ではこれは誤りのない総括であったが、その後の7年間の研究の成果は困難と見られた一つの壁を乗り越え、現在の時点においては、エチレンを含む3元系GICの例に見るように大気中安定性と高電導性の両面において、将来の可能性が明確に示されたものとして評価してよいであろう。

アセチレンを含む3元系GICなど、これからの研究対象も少なくない。黒鉛層間のナノスペースを舞台とするドラマの幕は今開いたばかりであり、重合反応・オリゴメリゼーションを含めての将来の展開を期待するところ大である。

表題に対して、研究の進展がまだ緒についたばかりのところであることもあり、散漫な内容になったことをお詫びしたい。おわりにあたり、この総説の執筆を含め筆者のこの面での共同研究者各位、特に阿久沢昇、大井和子、寺井隆幸の諸氏に深甚の謝意を表したい。

文 献

- 1) K. Clusius and H. Mollet, *Helvetica Chim. Acta* **39**, 363 (1956).
- 2) H. Podall, W. E. Foster and A. P. Giraitis, *J. Org. Chem.* **23**, 82 (1958).
- 3) I. M. Panayotov and I. B. Bashkov, *J. Polymer Sci.* **11**, 2615 (1973).
- 4) G. Merle, J. P. Pascault, Q. T. Pham, C. Pillot, R. Salle, J. Gole, I. Pashkov, I. Panayotov, D. Guerard and A. Herold, *J. Polymer Sci.* **15**, 2067 (1977).
- 5) Y. Sugihara, S. Satokawa, K. Kuroda and C. Kato, *Clays and Clay Minerals* **36**, 343 (1988).
- 6) Y. Soma, M. Soma and I. Harada, *J. Phys. Chem.* **88**, 3034(1984).
- 7) 稲垣道夫, 村松一生, 炭素 **1986** [No.127] 196.
- 8) J. Jegoudez, C. Mazieres and R. Setton, *Synth. Met.* **7**, 85(1983).
- 9) F. Beguin and R. Setton, *J. C. S. Chem. Comm.* **1976**, 611.
- 10) Y. Takahashi, K. Oi, T. Terai and N. Akuzawa, *Carbon* **29**, 283(1991).
- 11) M. Nomie and L. Bonnetain, *J. Chim. Phys.* **66**, 173(1969).
- 12) F. Beguin, H. Estrade-Szwarczkopf, J. Conard, P. Lauginie, P. Marceau, D. Guerard and L. Facchini, *Synth. Met.* **7**, 77(1983).
- 13) M. F. Quinton, A. P. Legrand and F. Beguin, *Synth. Met.* **14**, 179(1986).
- 14) F. Beguin, J. Jegoudez, C. Mazieres and R. Setton, *C. R. Acad. Sci. Paris*, **293II**, 969(1981).
- 15) R. Schlögl and H. P. Boehm, *Carbon* **22**, 341(1984).
- 16) M. Goldmann, A. J. Dianoux, B. Gonzalez, F. Beguin, H. Estrade-Szwarczkopf and J. Conard, *Synth. Met.* **23**, 55(1988).
- 17) M. Goldmann, J. Pannetier, F. Beguin and B. Gonzalez, *Synth. Met.* **23**, 133(1988).
- 18) F. Beguin, C. Laroche, B. Gonzalez, M. Goldmann and M. F. Quinton, *Synth. Met.* **23**, 155(1988).
- 19) L. Bonnetain, P. Touzain and A. Hamwi, *Mat. Sci. Eng.* **31**, 45(1977).
- 20) F. Beguin, R. Setton, L. Facchini, A. P. Legrand, G. Merie and C. Mai, *Synth. Met.* **2**, 161(1980).
- 21) R. Setton, *TANSO* **1983** [No.115] 180.
- 22) J. M. Lalancette and R. Roussel, *Can. J. Chem.* **54**, 2110(1976).
- 23) G. Merle and F. Beguin, *Carbon* **18**, 371(1980).
- 24) S. Matsuzaki and M. Sano, *Chem. Phys. Lett.* **115**, 424(1985).
- 25) S. Matsuzaki, M. Taniguchi and M. Sano, *Synth. Met.* **16**, 343(1986).
- 26) Y. V. Isaev, Y. N. Novikov, M. E. Vol'pin, I. Pashkov and I. Panayotov, *Synth. Met.* **6**, 9(1983).
- 27) R. Setton, *J. Mol. Catal.* **27**, 263(1984).
- 28) K. Watanabe, T. Kondow, M. Soma, T. Onishi and K. Tamaru, *Proc. Roy. Soc. Lond.* **A333**, 51(1973).
- 29) M. Goldmann, H. Pilliere and F. Beguin, *Synth. Met.* **34**, 59(1989).
- 30) F. Beguin, 私信
- 31) H. Pilliere, M. Goldmann and F. Beguin, Ext. Abst. Carbon '90 at Paris (Paris), 404 (1990).
- 32) F. Beguin, H. Pilliere and M. Goldmann, Ext. Abst. Int. Symp. on Carbon (Tsukuba), 5B08, 110 (1990).
- 33) H. Pilliere, Thesis, Univ. of Orleans, France (1991).
- 34) K. Oi, T. Terai and Y. Takahashi, *TANSO* **1990** [No.145] 281.
- 35) Y. Takahashi, K. Oi, T. Yoneoka, T. Terai and N. Akuzawa, Ext. Abst. 20th Bien. Conf. on Carbon (Santa Barbara), 652 (1991).
- 36) F. R. Trow and J. W. White, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **84**, 791(1988).
- 37) H. Pilliere, J. L. Soubeyroux, M. Goldmann and F. Beguin, *Mat. Sci. Forum* **91-93**, 33(1992).
- 38) H. Pilliere and F. Beguin, *Carbon* **31**, 654(1993).

- 39) H. Pilliere, Y. Takahashi, T. Yoneoka, T. Otsuka and N. Akuzawa, *Synth. Met.* **59**, 191(1993).
- 40) 高橋洋一, 阿久沢昇, 寺井隆幸, 半沢有希子, 竹下安弘, 田中幸治, 日本学術振興会第117委員会資料 117-219-A-2 (1992).
- 41) 稲垣道夫, 村松一生, 炭素 **1986** [No.126] 108.
- 42) N. Akuzawa, S. Shimura, K. Oi, T. Terai and Y. Takahashi, *Mat. Sci. Forum* **91-93**, 459(1992).
- 43) N. Akuzawa, S. Kondow, Y. Kaburagi, Y. Hishiyama and Y. Takahashi, *Carbon* **31**, 963(1993).
- 44) 高橋洋一, 小久保三也, 半沢有希子, 寺井隆幸, 阿久沢昇, 第18回炭素材料学会年会, 埼玉, 1991. 12. 4-6, 1B-13.
- 45) Y. Takahashi, K. Oi, T. Terai, T. Otsuka and N. Akuzawa, *Mat. Sci. Forum* **91-93**, 113(1992).
- 46) 大井和子, 東京大学工学部修士論文 (1991).
- 47) 高橋洋一, 半沢有希子, 小久保三也, 寺井隆幸, 阿久沢昇, 日本学術振興会第117委員会資料 117-217-A-2 (1992).