

C<sub>60</sub>—四塩化炭素溶媒和結晶の密度

フラーレン C<sub>60</sub> はシクロヘキサンや四塩化炭素溶液から AB<sub>13</sub> 型という特異な結晶構造を持つ立方晶の溶媒和結晶を析出することがわかり、その熱力学的性質が本レポートの No. 15 と No. 16 で報告されました。この溶媒和結晶の特異な構造は、直径比が約 1 : 0.6 の条件を満たす 2 成分の合金やコロイドの系で知られていますが、C<sub>60</sub> と四塩化炭素やシクロヘキサンの系でもこの条件を満たします。この結晶の予想される構造を Fig. 1 に示します。上からそれぞれ、単位格子全体、C<sub>60</sub> 分子の隙間を埋めるクラスターを形成した 13 個の四塩化炭素分子、C<sub>60</sub> 分子とその周りに位置する第一溶媒和圏の四塩化炭素分子を表します。四塩化炭素クラスターは 12 個の四塩化炭素分子が正 20 面体をなし、その中心に 1 個の四塩化炭素分子が位置しています。また、C<sub>60</sub> 分子には 24 個の四塩化炭素分子が配位しています。X 線回折による結晶の構造から、Fig. 1 に対応する空間群に属することがわかりましたが、配向無秩序のためクラスター中の四塩化炭素分子の原子位置を決定するには至りませんでした。そこで DSC 測定によって四塩化炭素の相転移エンタルピーを利用して組成を決める方法が開発され、組成が C<sub>60</sub>(CCl<sub>4</sub>)<sub>13</sub> と決定されました。いくつかの研究グループによってもこの C<sub>60</sub>—四塩化炭素溶媒和結晶の研究がされており、同様の方法によって組成が C<sub>60</sub>(CCl<sub>4</sub>)<sub>12</sub> であるといった報告もあります。一方、X 線回折による格子定数の値はどの研究グループも良く一致しています。そこで、格子定数がわかっているのでも、密度が正確にわかれば単位格子あたりの溶媒分子数を確定できると考えました。

密度測定はトムソンの浮力法、すなわち、結晶を密度が正確にわかっている液体に加え、浮沈からはさみうちによって決定するという方法を用いました。結晶の組成は C<sub>60</sub>(CCl<sub>4</sub>)<sub>13</sub> という予想のもと、1.76 g·cm<sup>-3</sup> 付近であると考え、四塩化炭素に四臭化炭素を溶解させ、20.1℃で密度が 1.70 ~ 1.81 g·cm<sup>-3</sup> の溶液を調整し、それを恒温槽に保ち結晶を含む液滴を落とし、浮いた結晶と沈んだ結晶の数を数えました。

結果を Fig. 2 に示します。黒丸は浮いた結晶の割合、白丸は沈んだ結晶の割合を示します。溶媒和結晶の密度は 1.77 ± 0.01 g·cm<sup>-3</sup> と明確に決定されます。この値は Table 1 に示すように溶媒和結晶の組成が本レポート No. 16 で報告されたように、C<sub>60</sub>(CCl<sub>4</sub>)<sub>13</sub> であるということを示しています。こ

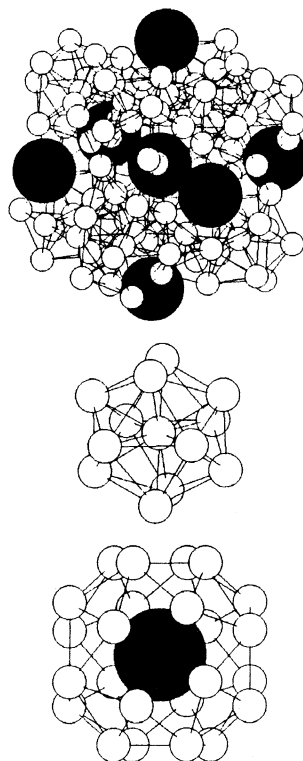


Fig. 1 Proposed structure of the C<sub>60</sub>(CCl<sub>4</sub>)<sub>13</sub> unit cell (top). Eight C<sub>60</sub> molecules on the corners are removed for visual aid. The center and bottom show partial structures in the crystal: icosahedron (CCl<sub>4</sub>)<sub>13</sub> cluster (center), C<sub>60</sub> and the 24 closest contact CCl<sub>4</sub> molecules (bottom). Open and closed circles indicate CCl<sub>4</sub> molecules and C<sub>60</sub> molecules, respectively.

の値は Table 1 で示される計算値よりやや大きくなっていますが、これは C<sub>60</sub>(CCl<sub>4</sub>)<sub>13</sub> 結晶の表面が分解したためだと考えられます。

ここで他の研究グループによって報告された異なった組成について考察します。この結晶は蒸気圧が高く空気にさらすと速やかに分解するため、四塩化炭素溶液の中でしか扱えません。われわれは -5℃ 前後で 1 週間かけてゆっくりと結晶を成長させましたが、Barrio らは C<sub>60</sub> と四塩化炭素を混合させそのまま DSC 測定用のパンに封入し温度を下げることによ

によってなされるでしょう。

(中村 崇)

参考文献

Y. Nagano and T. Nakamura, *Chem. Phys. Lett.*  
265 358-360 (1997)

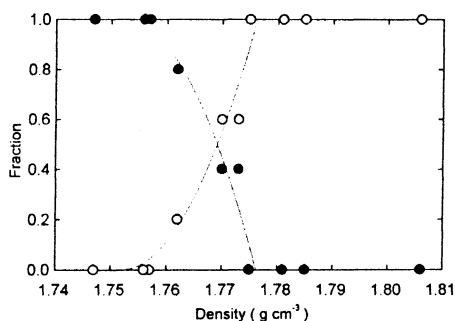


Fig. 2 Result of the buoyancy experiment. Open and closed circles indicate the fractions of floating and sinking crystals as functions of the heavy liquid, respectively. Curves are drawn for visual aid.

Table 1 Calculated Densities for  $C_{60}$ ,  $C_{60}(CCl_4)_2$  and hypothetical  $C_{60}(CCl_4)_x$  crystals.

Formula unit	Density (g·cm <sup>-3</sup> )
$C_{60}$	1.68
$C_{60}(CCl_4)_2$	1.80
$C_{60}(CCl_4)_{10}$	1.46
$C_{60}(CCl_4)_{12}$	1.66
$C_{60}(CCl_4)_{13}$	1.76
$C_{60}(CCl_4)_{14}$	1.86

て結晶を生成させています (M. Barrio *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **260**, 78-81 (1996)). この方法では結晶化の速度が速すぎるため、四塩化炭素のあるべき位置で格子欠陥ができ組成が  $C_{60}(CCl_4)_{12}$  となることも考えられます。実際、Fig. 1 に示すように、正20面体を構成する13個の四塩化炭素分子のうち、1個は中心に位置しており残りの12個の分子とは環境が異なります。すなわち、彼らが測定した溶媒和結晶は四塩化炭素クラスターの真ん中の分子が1個欠けた不完全な結晶であるとも考えられます。また、Jansen と Waidmann らも密度測定を行っています。が、 $1.70 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  との結果から組成を  $C_{60}(CCl_4)_{12}$  と報告しています。しかしこの値は Table 1 に示すようにどの組成とも一致しません (M. Jansen *et al.*, *Z. anorg. allg. Chem.*, **621**, 14-18 (1995)).

以上のようにして  $C_{60}$  と四塩化炭素からなる立方晶の溶媒和結晶の組成は  $C_{60}(CCl_4)_{13}$  だと確定できました。熱容量測定の結果からこの結晶は 70 K 以下では配向の無秩序がなくなることがわかっています。結晶の構造の最終的な結論は低温での回折実験