

C_{60} -シクロヘキサン系の T - x 相図

フラーレンには数々の溶媒和結晶が知られています。多くは、密に充填されたフラーレンの間に溶媒分子が取り込まれた構造を取りますが、 C_{60} -シクロヘキサン系では、溶媒分子がつくる格子の間に C_{60} が取り込まれた包接水和物の様な構造であることがX線構造解析によって示されています。(S. M. Gorun *et al.*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1556 (1991))。しかし、単位胞内に多量のシクロヘキサン分子を含むのでX線構造解析の結果は任意性が大きく、不明瞭です。私達は、この2成分系の相図を作成するために、溶媒和結晶の組成を確定しようと考えました。

まず、試料(結晶と母液)をアルミニウムパンに密封し、 $-175 \sim 10^\circ\text{C}$ の温度範囲でDSC測定を行いました。次に、試料中のシクロヘキサンを徐々に蒸発させるため、パンに針穴を開け室温で放置し、一定時間経過の度に秤量、DSC測定を繰り返しました。質量変化がほとんど認められなくなったら、ヘリウムガス気流中 120°C で約20時間放置の後秤量し、試料中の C_{60} の質量 ($m(C_{60})$) としました。

試料には、シクロヘキサンの融解と固相間相転移が見られます。シクロヘキサンの融点 6.67°C 以下では溶媒和結晶とシクロヘキサン結晶の

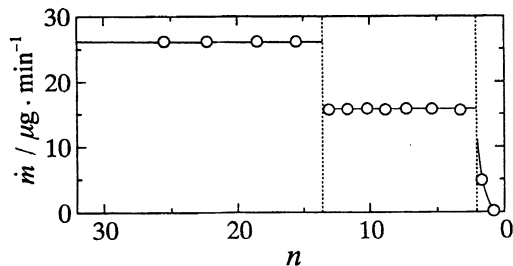


Fig.1 Variation in the evaporation speed determined by weighing the sample pan with a pinhole as a function of the molar ratio (n) of C_6H_{12} to C_{60} .

2相から成ると考えられるので、試料中のシクロヘキサン結晶の質量 $m(C_6H_{12})$ をその固相間転移のエントルピーから計算しました。結晶の組成 $C_{60}(C_6H_{12})_x$ は、試料の全質量を m (sample) とすると、

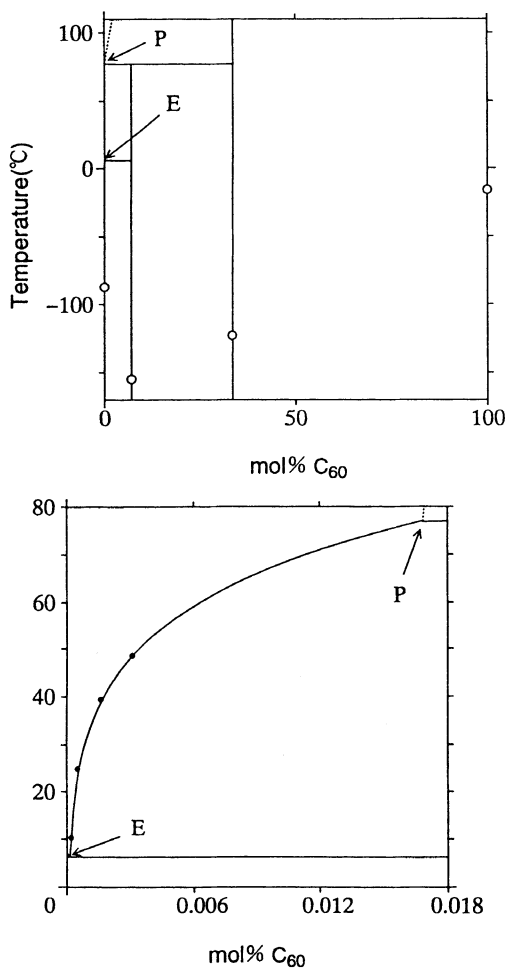


Fig.2 T - x phase diagram of C_{60} - C_6H_{12} system. Open circles indicate the c/c phase changes of C_6H_{12} , $C_{60}(C_6H_{12})_{13.7}$, $C_{60}(C_6H_{12})_2$ and C_{60} . Closed circles indicate observed solubilities of $C_{60}(C_6H_{12})_{13.7}$.

$$x = \{m(\text{sample}) - m(\text{C}_6\text{H}_{12}) - m(\text{C}_{60})\} / m(\text{C}_{60}) \times (720.7 / 84.16)$$

で与えられます。実験結果から、組成は $\text{C}_{60}(\text{C}_6\text{H}_{12})_{13.7 \pm 0.1}$ と求められました。シクロヘキサンのアルミパンからの蒸発速度を C_{60} 1 mol 当たりのシクロヘキサンのモル数の関数として図に示します (図 1)。 $n = 33 \sim 13.7$ は試料中の母液からシクロヘキサンが蒸発する過程です。 $n = 13.7$ で試料は溶媒和結晶 $\text{C}_{60}(\text{C}_6\text{H}_{12})_{13.7}$ だけになります。結晶からシクロヘキサンが蒸発する過程である $n = 13.7 \sim 2$ で蒸発速度は一定です。この間、溶媒和結晶の相転移温度 (-155°C) は変化せず、DSC のピーク強度だけが単調に減少し $n = 2$ で消滅します。これらのことは、溶媒和結晶が固溶体ではなく定比化合物であることを示唆しています。

$n < 13.7$ では $\text{C}_{60}(\text{C}_6\text{H}_{12})_{13.7}$ の分解に伴い -122.5°C に新たな熱異常が出現し、 $n = 2$ で強度は最大になります。これからこの熱異常は $\text{C}_{60}(\text{C}_6\text{H}_{12})_2$ の組成をもつ別の溶媒和結晶によるものだと考えられます。私達は $\text{C}_{60}(\text{C}_6\text{H}_{12})_{13.7}$ の包晶点を 77°C に見だし、 $\text{C}_{60}(\text{C}_6\text{H}_{12})_{13.7}$ の溶解度の

測定も行いました。これらの結果に基づいて決定した C_{60} -シクロヘキサン系の $T-x$ 相図を図 2 に示します。

原子半径の比 (B/A) が $0.5 \sim 0.8$ の 2 成分合金では、 AB_{13} と AB_2 の 2 相が現れることが知られています。シクロヘキサンを球状分子と見なしたときの分子半径と C_{60} の分子半径の比は 0.62 で、ちょうどこれに相当します。また、X線構造解析は溶媒和結晶 $\text{C}_{60}(\text{C}_6\text{H}_{12})_{13.7}$ が空間群 $Fm\bar{3}m$ 又は $Fm\bar{3}c$ に属し、格子定数が $28.14 \text{ \AA}$ であることを示しています。これは、 $\text{C}_{60}(\text{C}_6\text{H}_{12})_{13.7}$ が合金と同じ AB_{13} 型の結晶構造であることを強く示唆しています。

(田村 忠信)

参考文献

田村 忠信, 長野 八久, 清林 哲, 第30回記念熱測定討論会 (豊中), 2 B02 (1994).

Yatsuhisa Nagano, Tadanobu Tamura and Tetsu Kiyobayashi, *Chem. Phys. Lett.* **228**, 125-130 (1994).