

C₆₀-四塩化炭素溶媒和結晶 —分子半径比で決まる特異な結晶構造—

2種類の大きさの異なる球状粒子から成るコロイド粒子系や合金系では、球の半径比が0.5前後のときにAB₁₃型（立方晶系）、AB₂型（六方晶系）と呼ばれる結晶相が現れます。ここで、Aは大きな粒子、Bは小さな粒子です。AB₁₃型結晶には結晶内に13個のB粒子から成る正20面体クラスターが見られます。私達は昨年、これら2つの結晶相に対応する溶媒和結晶をC₆₀-シクロヘキサン系に見だし、本レポートNo.15でも紹介しました。AB₁₃型C₆₀-シクロヘキサン溶媒和結晶では、シクロヘキサンが20面体クラスターをつくっています。またC₆₀分子はシクロヘキサン分子に完全に囲まれており、言わばシクロヘキサンの海の中に孤立分散しています。ところがこの溶媒和結晶の包晶点は77℃にあって、シクロヘキサンの融点から70℃も高い温度まで安定に存在できることがわかり、その安定性の起源に興味をもたれます。シクロヘキサン分子間に固有の相互作用がこの結晶を安定化しているとは考え難いですから、分

子半径比さえ条件に合えば、他にも同じ構造の溶媒和結晶が存在するはずです。

ところでフランスの研究グループは、C₆₀を加熱した四塩化炭素に溶解させ、四塩化炭素を室温でゆっくり蒸発させていくと、紫色の立方晶と濃紫色の六方晶の2種類の溶媒和結晶が得られると報告しています。六方晶はC₆₀(CCl₄)₂の組成を持つAB₂型の溶媒和結晶であるとしていますが、立方晶の方は蒸気圧が高く大気中ですぐに分解してしまうので、結晶構造も組成も決められていません。四塩化炭素結晶はシクロヘキサンと同様に柔軟性結晶相を示し、そこではほとんど球状分子として振る舞います。また、C₆₀と四塩化炭素のvan der Waals半径比が0.59であることから、立方晶のC₆₀四塩化炭素溶媒和結晶もAB₁₃型に違いはないと考え、証明すべく実験を行いました。

四塩化炭素を常圧窒素気流下で還流しながらC₆₀を溶解させました。溶液を-4℃で10日間放置すると、紫色の立方晶の結晶だけが析出しま

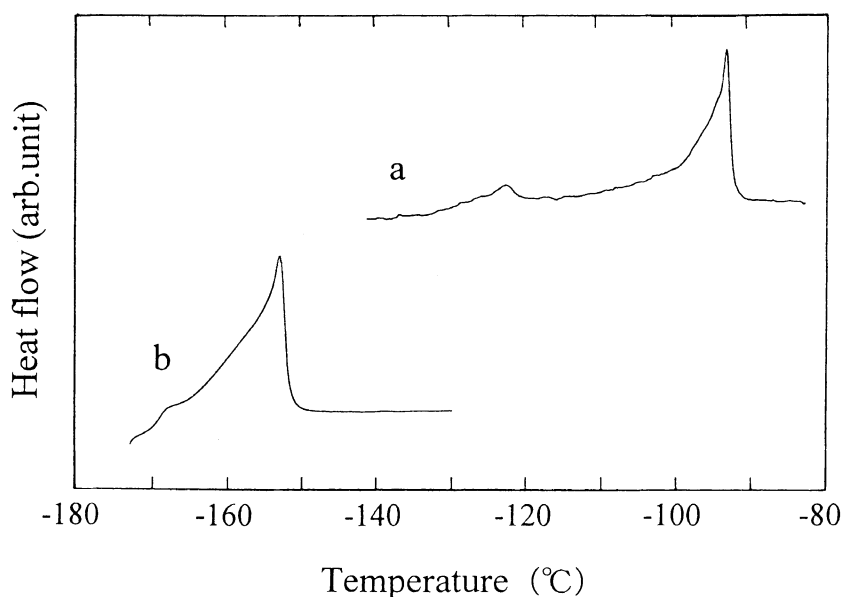
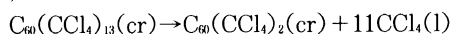


Fig.1 The heat anomalies of C₆₀(CCl₄)₁₃ (a) and C₆₀(C₆H₁₂)₁₃₇ (b).

した。この結晶を母液とともにアルミニウムパンに密封し、DSC 測定を行ったところ、 -93°C に AB_{13} 型シクロヘキサン溶媒和結晶に見られたものと類似した熱異常が現れました (図 1)。また、結晶の組成を決めるため、パンに封入された四塩化炭素溶媒を四塩化炭素の固相間転移熱を利用して定量した後、パンに穴をあけ溶媒を 150°C で蒸発させ、重量変化を調べました。その結果 C_{60} と四塩化炭素のモル比は 13 でした。また、単結晶の X 線構造解析からも AB_{13} 型結晶であることを支持する結果を得ました。

この AB_{13} 型 C_{60} 四塩化炭素結晶を温度を上げながら DSC 測定をしたところ、 46°C にピークを持つ熱異常が現れました。その試料を再び -150°C まで冷却して DSC を測定してみると、今度は -123°C の熱異常は消えており、代わりに -50°C 付近に新たにピークが現れました。この結果私達は、 AB_{13} 型結晶の包晶点が 46°C にあり、その熱異常は分解反応



によると考えました。

さらに C_{60} 四塩化炭素溶液を AB_{13} 型結晶の包晶点直上の $50^{\circ}\text{C} \sim 60^{\circ}\text{C}$ に保ちながら少しずつ蒸発させて結晶を析出させたところ、今度は六方晶のみが得られました。DSC 測定で -53°C に鋭いピークが現れ、また組成を求めると C_{60} と四塩化炭素のモル比は 1:2 であったことからこの結晶は AB_2 型であることが確認できました。この AB_2 型結晶を 46°C 以上で DSC 測定すると、 125°C 付近にこの結晶の包晶点に対応する熱異常が観測されました。これらの結果を元に決定した C_{60} -四塩化炭素 2 成分系の T - x 相図を図 2

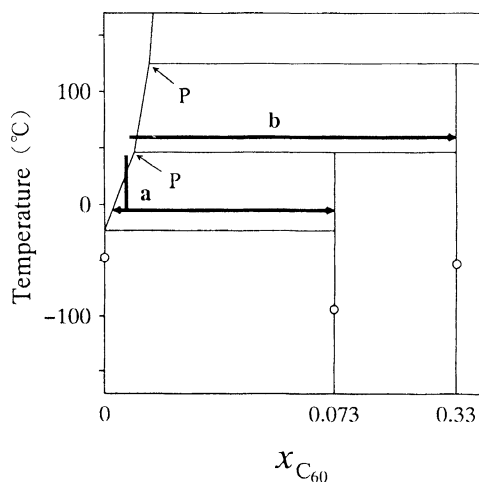


Fig.2 Schematic T - x phase diagram of C_{60} - CCl_4 system. Open circles indicate the c/c phase changes of CCl_4 , $\text{C}_{60}(\text{CCl}_4)_{13}$ and $\text{C}_{60}(\text{CCl}_4)_2$. Bold arrows indicate the crystallization pathways of $\text{C}_{60}(\text{CCl}_4)_{13}$ (a) and $\text{C}_{60}(\text{CCl}_4)_2$ (b) by cooling and evaporation, respectively.

に示します。

このように、分子半径比の条件を満たす C_{60} -四塩化炭素系において、 C_{60} -シクロヘキサン系と同様に AB_{13} 型、 AB_2 型の 2 種類の溶媒和結晶が存在し、さらに T - x 相図の形も C_{60} -シクロヘキサン系の相図に極めて類似していることが明らかに became.

(田村忠信)