

新規電荷移動型フレロイド化合物の構造と物性

(法政大院・工) 岩瀬崇行、渡邊智博、相原康貴、本橋覚、緒方啓典

【緒言】

C₆₀ 分子は 60 個の炭素原子がすべて等価という高い対称性をもつ球状空洞分子である。固体 C₆₀ は面心立方格子を作り、電気的には絶縁体、磁気的には非磁性体である。これに K、Rb 等のアルカリ金属 A をドーブした A₃C₆₀ 化合物では金属となり、低温で超伝導転移が観測されている。また、C₆₀ と強力な電子供与体である tetrakis(dimethylamino)ethylene(TDAE)との電荷移動錯体は 16K で転移して強磁性的振る舞いをする事が報告されている。しかし、C₆₀ 以外のフラーレン関連物質において超伝導体、強磁性体は発見されていない。

フレロイドは C₆₀ 分子の 5 員環と 6 員環の間に有機物が付加したフラーレン誘導体で、他のフラーレン誘導体と異なり、60 電子系を保持し、比較的 C₆₀ の電子状態が保たれていると考えられる。このため、フレロイドへのアルカリ金属ドーブ、強力な電子供与体との電荷移動錯体は興味深く、新たな物性の発現が期待できる。

われわれは、数種類のフレロイドを用いた電荷移動錯体を合成し、構造および電子物性および磁気的性質について調べている。今回は、低温アンモニア法および電解法によるアルカリ-フレロイド化合物および tetrakis(dimethylamino)ethylene(TDAE)、1,1'3,3'-tetramethyl-2,2'-bi(imidazolidine)(TMBI)等と各種フレロイドとの電荷移動錯体を合成し、それらの結晶構造、および電気的、磁気的性質について X 線構造回折、静磁化率および ESR 測定等の手法を用いて測定した結果について報告する。

【実験】

低温アンモニア法によるアルカリ-フレロイド化合物の合成

化学量論組成のフレロイドとアルカリ金属を反応容器に入れ、真空下で-65 まで冷却した。その後、反応容器にアンモニアガスを導入し液化させて、数日間攪拌し反応を行った。反応後、アンモニアは数時間かけて蒸発させ、その後反応容器を真空に引いた。得られた試料は真空下、約 80 でアニールを行った。試料の取り扱いはずべて Ar 雰囲気下で行った。

電解法によるアルカリ-フレロイド化合物の合成

- 1)N₂ 置換された電解セルの陰極側からフレロイド / C₆H₅Cl 溶液を滴下、陽極側からアルカリ / THF 溶液を滴下し白金電極つきの栓をする。
- 2)定電流 (0.1 μ A) を流し、室温、暗所で静置し、結晶成長を行った。

TDAE-, TMBI-フレロイドの合成

フレロイドを *m*-キシレンに溶かし、Ar 雰囲気下で TDAE、TMBI を加え、数日間攪拌を行った。反応後、試料を *m*-キシレンで洗浄し、未反応のフレロイドおよび TDAE を取り除いた。得られた試料を数日間真空引きした後、試料管に封管した。

【結果】

Figure1 に TDAE-C₆₁H₂ の静磁化率測定の結果を示す。磁化率はほぼ温度に依存しない常磁性的な振舞いを示している。低温での磁化率の増加は局在不純物スピンの影響である。
-T プロットに対して、キュリー・ワイスの式に温度に依存しない成分の χ_0 を加えた式(1)でフィッティングを行った結果、Table.1 に示した値が得られた。参考に TDAE-C₆₀ の値も示す。
TDAE-C₆₁H₂ の結晶構造および他のフレロイド化合物についての結果は当日報告する。

$$\chi = \chi_0 + \frac{C}{T - \Theta} \quad (1)$$

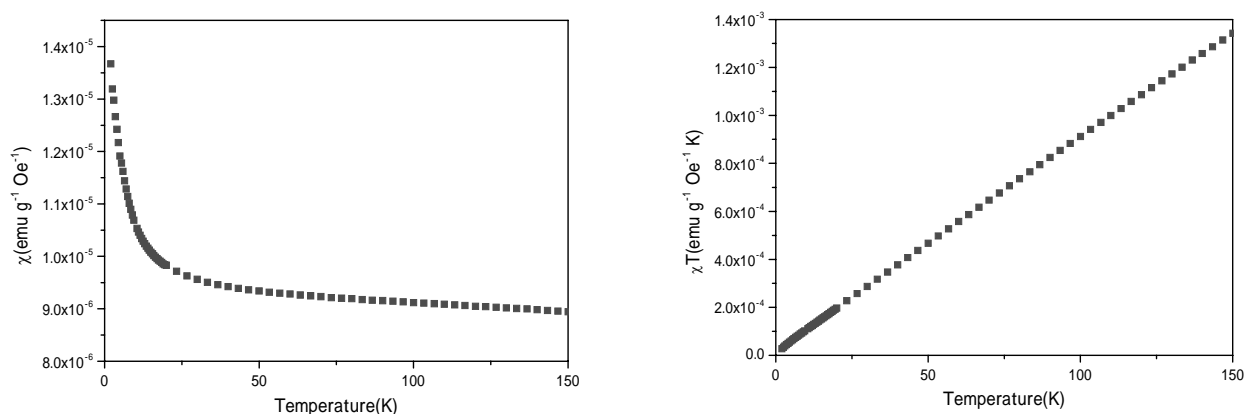


Fig.1 TDAE-C₆₁H₂ の磁化率温度依存性

Table.1 磁化率パラメータ

	χ_0 (emu/mol)	C(emu K/mol)	Θ (K)	T_C (K)
TDAE-C ₆₁ H ₂	8.283×10^{-3}	1.868×10^{-2}	-2.512	-
TDAE-C ₆₀	3.312×10^{-4}	2.853×10^{-1}	-58	16