

色素によって安定化された C_{60} フラーレンアニオンラジカル塩 単結晶の構造と物性

(¹東邦大理, ²東大物性研, ³ナノ炭素研究所) 杉浦 崇仁¹, 森 初果², 大澤 映二³, 森山 広思¹

【序論】 C_{60} フラーレンアニオンラジカル(fulleride)は、 A_3C_{60} ($A =$ アルカリ金属)における超伝導特性や[TDAE] C_{60} における強磁性に代表される物性発現の鍵となる物質として注目されてきた。しかしながら、ラジカル本来の不安定性は、フラレンアニオンラジカルの本質的理解をしばしば困難にしてきた。とりわけ、分子性のアニオンラジカル塩は単結晶が得られがたく、 C_{60} の配向ディスオーダーもあるため、構造データが少なく、構造と物性との相関について未解明な部分も多い¹⁾。本研究では、嵩高いカウンターカチオンを用いてこのフラレンアニオンラジカルを安定な分子性の塩として取り出し、結晶構造と物性発現の観点から、分子性のフラライド単結晶の物性を探究することを目的とし、電解結晶成長法により、構造解析や物性測定に適した、いくつかの高品位の単結晶を得ることができた。今回は、カウンターカチオンとしてトリフェニルメタン系色素カチオン(Fig. 2)を用いた系を紹介する。この系では、以前に[Brilliant Green] $+C_{60}^-$ 塩の単結晶 X線構造データを報告したが²⁾、今回、新たに3つ(Crystal Violet、Ethyl Violet、Malachite Green)の色素を用いた塩についても単結晶構造が明らかになり、興味深い構造的な知見が得られた。

【実験】 窒素雰囲気下で C_{60} を芳香族系溶媒(C_6H_5Cl 、 $C_6H_5CH_3$ 、 $o-C_6H_4Cl_2$)に溶解させ、色素のエタノール溶液と混合し、両端に電極を装着した H 型セルに注ぎ込み、2 週間～1 ヶ月ほど μA オーダーの定電流を流すと、陰極上に結晶が析出した。単結晶 X線回折データを測定 (Bruker 社製 Smart Apex) し、結晶構造解析を行なった。

【結果と考察】 X線結晶構造解析の結果から、どの塩も色素とフラレンが 1:1 の比で含まれていることがわかった。Fig.2 に[Crystal Violet] $+C_{60}^-$ の単位格子を示した。EPR スペクトルは、 g 値 1.999、半値幅 H_{pp} 40 ~ 60 G の C_{60}^- に典型的な幅の広いシグナルを与えることから、-1 価フラライドであるこ

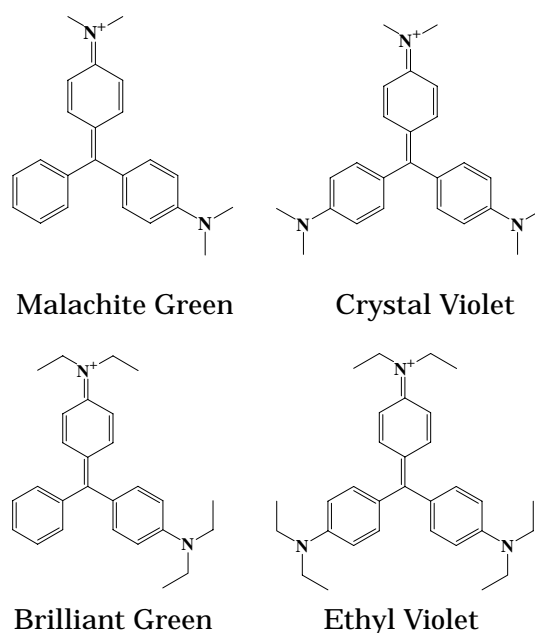


Fig. 1 Chemical formula of triphenylmethane-dye cations.

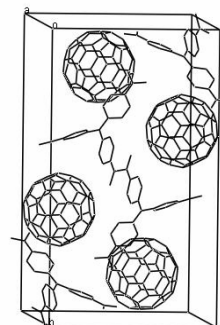


Fig. 2 Unit cell of [Crystal Violet] $+C_{60}^-$.

とが判明した。(Fig. 3)

また、これらの塩は Fig. 4 に示すように $C_{60}^{\cdot-}$ どうしが c 軸方向に 3.2 程度の最近接接触を持ちながら zigzag に並んでいるが、結晶成長の方向である a 軸方向には、この距離よりは長いものの 4 程度の距離をもって $C_{60}^{\cdot-}$ カラム構造が明瞭に存在する。(Fig.5) これらの塩は高抵抗ながら、半導体的伝導性を有していることが予備的な測定から明らかになっているが³⁾、カラム構造の存在はこれらの塩の伝導物性発現に大きく関わっているものと思われる。 $C_{60}^{\cdot-}$ は Fig. 6 に示すように色素と face-to-edge、slipped-parallel のような芳香環との相互作用、色素のアルキル基との CH... 相互作用によって安定化されていると考えられる。 $C_{60}^{\cdot-}$ と塩を形成していないフリーの色素カチオンの二面角は、色素の中心の sp^2 炭素が作る面と各ベンゼン環のなす角度が 30° 付近のときに最も安定な構造をとるが、 $C_{60}^{\cdot-}$ 塩の色素カチオンはそこから約 $\pm 10^\circ$ 大きくずれている。これは二面角が大きくなることによって、色素と $C_{60}^{\cdot-}$ との相互作用が最適化され、 $C_{60}^{\cdot-}$ の安定化に寄与していると考えられる。

Ethyl Violet 塩においては例外的に、色素で囲まれた空洞に $C_{60}^{\cdot-}$ が閉じ込められたような構造になっており、 $C_{60}^{\cdot-}$ どうしの直接的な van der Waals 接触は見られない。

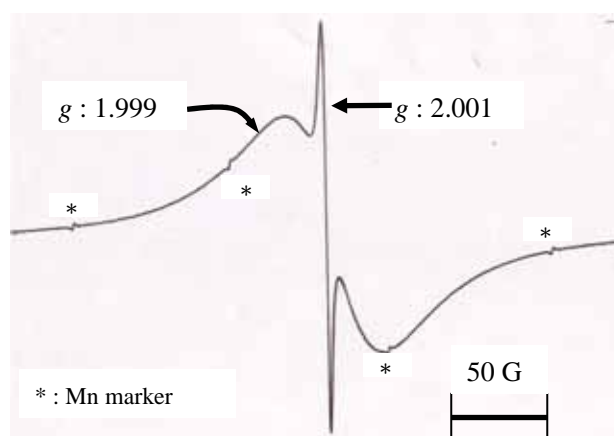


Fig. 3 ESR spectrum of $[\text{Crystal Violet}]^+\text{C}_{60}^{\cdot-}\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$. The spike signal could be assigned to $(\text{C}_{120}\text{O})^{n-}$.

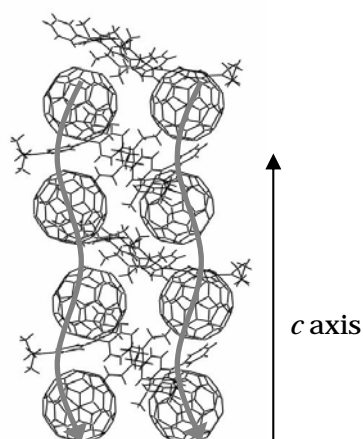


Fig. 4 The zigzag path in $[\text{Brilliant Green}]^+\text{C}_{60}^{\cdot-}$ crystals.

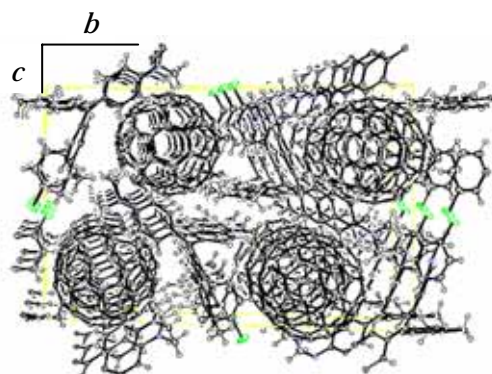


Fig. 5 Column structure of $\text{C}_{60}^{\cdot-}$ molecules surrounded by crystal violet cations.

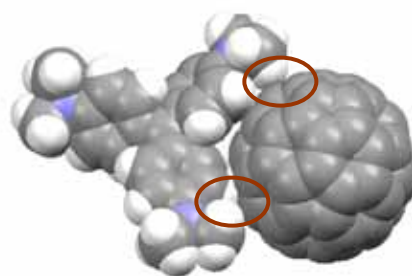


Fig. 6 Interactions between a dye molecule and a $\text{C}_{60}^{\cdot-}$ in $[\text{Crystal Violet}]^+\text{C}_{60}^{\cdot-}\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ crystals.

- 【参考文献】 1) C. A. Reed and R. D. Bolskar, *Chem. Rev.*, **100**, 1075-1120 (2000). 2) 森山、篠崎、与座、分子構造総合討論会 2002 要旨集 1P099. 3) H. Moriyama, M. Abe, S. Hanazato, H. Motoki, T. Watanabe, H. Kobayashi, *Synthetic Metals*, **103**, 2374-2375 (1999).