

[二苯并-18-冠(醚)-6]KC₆₀ 奇异特性的 核磁共振研究^{*}

邵倩芬 陈 健¹⁾ 吴泰疏 蔡瑞芳¹⁾ 黄祖恩¹⁾

(复旦大学分析测试中心, 上海 200433)

1) (复旦大学化学系, 上海 200433)

(1996 年 5 月 17 日收到)

报道了用[二苯并-18-冠(醚)-6]修饰的碱金属富勒烯作核磁共振测试的一些结果. 这类碱金属富勒烯呈现的奇特物理特性, 反映了材料在低于 200 K 温度下的磁有序性及电子磁矩与核磁矩的强相互作用, 使共振信号增强, 亦反映了超分子化学能调控碱金属富勒烯的物理性能.

PACC: 7660; 6146

1 引 言

用有机还原剂 tetrakis-dimethye, amino-ethylene(缩写为 TDAE)作用于 C₆₀ 后形成的 TDAE-C₆₀ 在低温下呈现铁磁性(其铁磁性临界温度为 16.1 K^[1]), 及掺杂适当的碱金属可以使 C₆₀ 固体成为超导体(Cs₂RbC₆₀ 的超导转变温度 T_c 为 33 K^[2]), 这是目前在 C₆₀ 研究中引起广泛兴趣的两个领域.

最近美国 AT&T Bell 实验室的研究人员发现 NH₃ 分子配位于 A⁺ 离子会对 A₃C₆₀ (A = K, Rb, Cs, Na 等碱金属)的超导电性产生显著影响, (NH₃)₄Na₂CsC₆₀ 的超导转变温度(T_c ~ 29.6 K)与 Na₂CsC₆₀ (T_c ~ 10.5 K)相比, 提高近 20 K^[3]. 我们曾经在 KC₆₀(THF)_x (0 < x < 1)材料的研究中发现四氢呋喃(THF)与碱金属离子配位后, 可对 C₆₀⁻ 离子的电子态有显著的影响, 当 THF 配位于 K⁺ 后, C₆₀⁻ 离子的电子基态由 ²A 变为 ²E^[4]. 这些研究表明, 利用化学修饰的方法, 可以调控 A_nC₆₀ 的电子结构, 显然这是一种很有希望成为研制具有奇特电学、磁学性质的新颖 C₆₀ 衍生物材料的新途径.

我们的工作表明, 在常温下用金属有机化学的方法, 以 1-甲基萘作为电子传递媒介, 能有效促进碱金属-C₆₀ 之间的电子转移^[5]. 这里给出用上述方法合成的[二苯并-18-冠(醚)-6]KC₆₀ 作核磁共振(NMR)测试所获得的一些结果, 测试中发现样品的稳定性较好, 还发现低温下的 NMR 信号大大增强. 文中对上述现象进行了初步探讨.

^{*} 国家自然科学基金资助的课题.

2 实 验

[二苯并-18-冠(醚)-6] KC_{60} 用前述的方法制备^[5]. NMR 测试在德国 Bruker 公司生产的 MSL-300 谱仪上进行, 用常规的脉冲程序, 弛豫时间的测量用饱和恢复法. 外加静磁场的强度为 7.046 T, 相当于 ^{13}C 的 NMR 共振频率为 75.468 MHz.

实验共分两部分:

1. 静态变温谱

在氢气保护环境下, 把 140 mg 的多晶粉末样品密封在玻璃管内, 作 NMR 测试. 样品从室温(约 300 K)缓慢降至 150 K. ^{13}C 的 NMR 谱如图 1 所示. 所有的谱峰以四甲基硅烷(TMS)的 ^{13}C 峰的化学位移为参考.

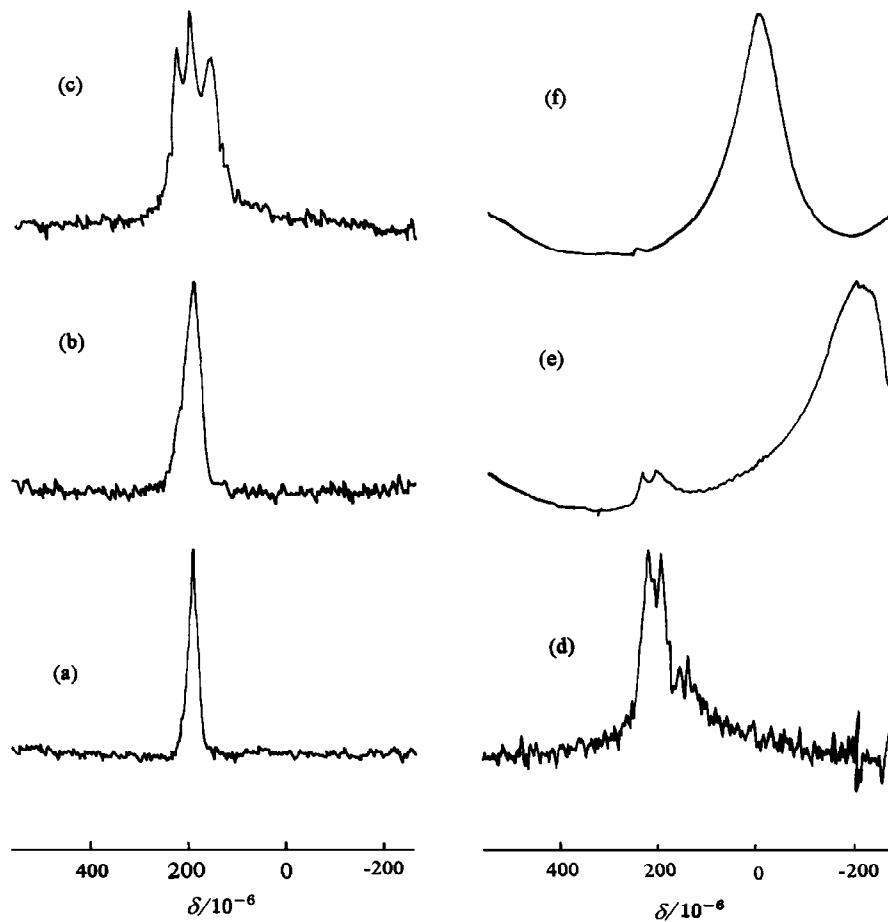


图 1 固体样品静态变温 ^{13}C 的 NMR 谱 (a) — (f) 温度分别为 295, 245, 240, 230, 200, 170 K

2. 常温下的交叉极化、魔角旋转(cp MAS)谱

魔角旋转是让样品绕相对于外磁场 B_0 的夹角为 54.7° 的轴旋转使固体谱线窄化的方法. 交叉极化是利用适当的脉冲序列, 把丰核的极化转移给稀核提高稀核的探测灵敏度的一种方法, 魔角旋转和交叉极化是固体高分辨核磁共振的常用技术. 我们用常规的魔角装置测量了样品的 ^{13}C cp MAS NMR 谱, 转速 $R_0 = 4 \text{ kHz}$, 所得谱图如图 2 所示. 谱峰的 ^{13}C 化学位移以金刚烷的 ^{13}C 峰作参考.

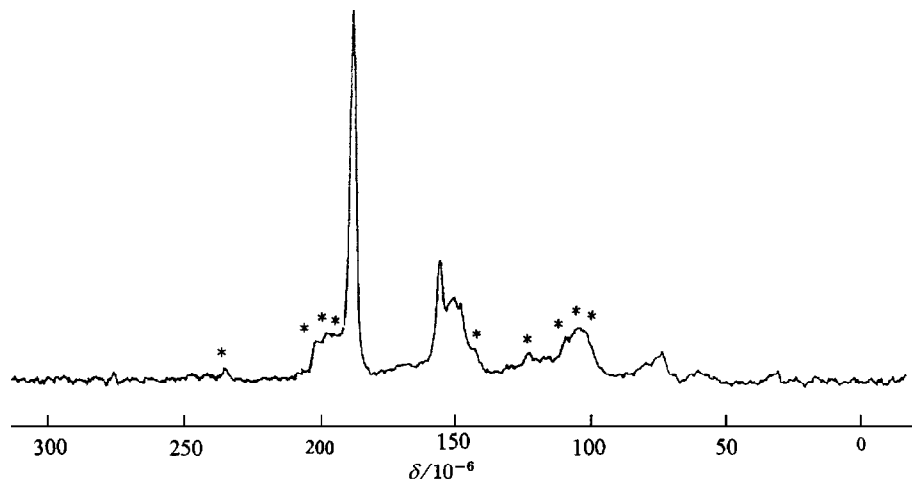


图 2 固体样品 ^{13}C cp MAS 的 NMR 谱 * 号所示位置为旋转边带

3 结果与讨论

1. 从样品的静态谱可看出, 在室温下, ^{13}C 的 NMR 谱呈单峰, 相对于 TMS 的化学位移为 188×10^{-6} , 线宽较窄, 约为 17.8×10^{-6} , 说明在此温度下 C_{60}^- 离子快速旋转, 抵消了化学位移各向异性的影响. 温度降到 245 K 时, ^{13}C 谱峰开始明显加宽(电子自旋共振(ESR)谱亦在同样温度谱峰开始变宽, 这里未示出), 反映了 C_{60}^- 离子在这个温度下, 旋转取向由无序变为有序.

2. 以往文献报道的碱金属富勒烯粉末样品的 MAS 实验, 均由于样品对空气极其敏感故需使用特殊设计的密封魔角装置^[6]. 我们用常规的魔角装置测量了样品的 ^{13}C cp MAS 谱, 且在 8h 内均得到稳定的信号. 24h 后复测发现谱峰有明显变化(成一大宽包), 说明样品已经分解. 这结果与以往报道的富勒烯的负离子盐在空气中暴露几分钟即分解^[7]在时间上有很大不同, 说明了我们的样品在空气中的稳定性良好.

表 1 为我们制备的[二苯并-18-冠(醚)-6] KC_{60} 与以往文献报道的 KSCN-[二苯并-18-冠(醚)-6]溶液的 ^{13}C 的 NMR 谱化学位移^[8]的比较, 图 3 示出了[二苯并-18-冠(醚)-6]的结构式.

由表 1 看到, [二苯并-18-冠(醚)-6] KC_{60} 的 ^{13}C cp MAS 的 NMR 谱与 KSCN-[二苯并-

18-冠(醚)-6]的¹³C 的 NMR 液体谱比较,其中 C₁/C₂ 峰的化学位移值相差无几,而 C₃/C₆ 与 C₄/C₅ 的峰的化学位移值两者相差(30—40) × 10⁻⁶,显然这是由于冠醚的两个苯环与邻近的 C₆₀⁻负离子之间相互作用的结果.

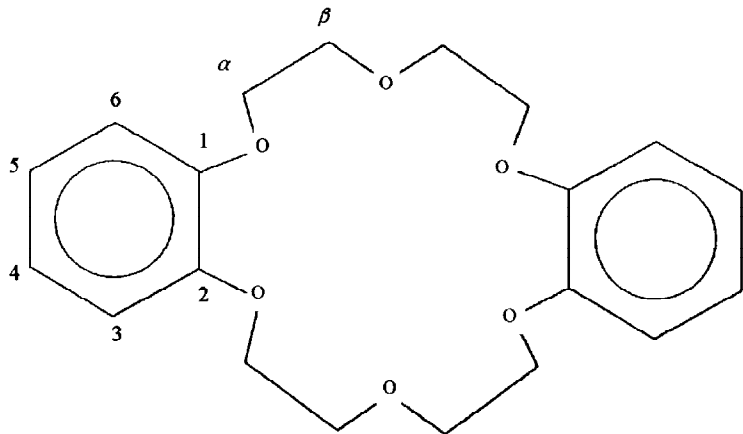


图 3 [二苯并-18-冠(醚)-6]的结构式

表 1 有关化合物的室温¹³C 的 NMR 数据

名 称	测量条件	化学位移 $\delta/10^{-6}$				
		C ₁ /C ₂	C ₃ /C ₆	C ₄ /C ₅	C _a	C _{β}
KSCN-[二苯并-18-冠(醚)-6]	CDCl ₃ , d ⁶ -DMSO(1:1)	148.0	112.7	120.7	67.9	69.2
二苯并-18-冠(醚)-6	cp MAS	147.9	112.6	120.8	66.1	70.2
KC ₆₀ -[二苯并-18-冠(醚)-6]	cp MAS	147.8	150.2	155.4	60.0	73.4

注: C₆₀⁻的化学位移表中未列出.

早在 80 年代,从冠醚化学发展进程中,人们认识到分子之间多种作用力协同作用的结果,会得到具有特异性能的实体,这就是所谓的超分子^[9].而冠醚上多个氧原子与碱金属阳离子的电子效应互补与尺寸匹配可形成专一性的识别与强力的结合,我们的[二苯并-18-冠(醚)-6]与 K⁺正好是这种性能的范例(它与 Na⁺就没有这种匹配关系^[10]),可能正是这种超分子的调控作用,使 KC₆₀没有足够的空间来吸纳氧,促成了样品在空气中稳定性提高.所以超分子化学的引入有望成为提高碱金属富勒烯稳定性的一个新的手段.

3. 当温度下降到 200 K 时,突然在高场端出现一个强而宽的大信号.初步估测,样品的自旋-晶格弛豫时间常数为 μ s 数量级.尚不知道在凝聚态物理里哪一种物质有这样快速的弛豫速率.由核磁共振的基本理论知道,NMR 谱吸收信号的强度从某种意义上说亦是样品磁化率的量度.在 200 K 附近信号强度的突变反映了样品在该场强与温度下,样品磁性的变化,可以认为这一温度就是样品从磁无序到磁有序的相变点.正是这种磁有序,使 C₆₀⁻的电子磁矩与核磁矩发生强相互作用,导致了共振信号突然急剧增强.

样品的磁化率与温度的关系及其他有关的测量正在进行中.

复旦大学物理系蒋平、陶瑞宝两位教授的热情指导,钱士雄、李郁芬教授为本工作提供优质 C₆₀ 烟灰,特一并致深切谢意。

- [1] P. M. Allemand *et al.*, *Science*, **253**(1991), 301.
- [2] K. Tanigaki *et al.*, *Nature*, **352**(1991), 222.
- [3] O. Zhou, R. M. Fleming, D. W. Murphy *et al.*, *Nature*, **362**(1993), 433.
- [4] J. Chen, Q. F. Shao, Z. E. Huang *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **235**(1995), 570.
- [5] J. Chen, Z. E. Huang, R. F. Cai *et al.*, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1994), 2177.
- [6] J. Reichenbach, F. Rachdi, I. Lukyanchuk *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **101**(1994), 4585.
- [7] J. Stinchcombe, A. Penicaud, P. Bhyrappa *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**(1993), 5212.
- [8] K. Torizuka and T. Sato., *Org. Magn. Reson.*, **12**(1979), 190.
- [9] 沈家骢、张 希, 科技导报, **76**(1994), 6.
- [10] C. J. Pedersen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **27**(1988), 1021.

AN ¹³C NMR STUDY OF NOVEL PHYSICAL PROPERTIES IN (DB18C6)KC₆₀

SHAO QIAN-FEN CHEN JIAN^{a)} WU TAI-LIU CAI RUI-FANG^{a)} HUANG ZU-EN^{a)}

(Center of Analysis and Measurement, Fudan University, Shanghai 200433)

a) (Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200433)

(Received 17 May 1996)

ABSTRACT

We reported some ¹³C NMR experimental results in (DB18C6)KC₆₀. The novel physical properties of this alkali metal fulleride show the magnetic ordering below 200 K temperature and the enhancement of the resonant signals due to strong interaction between electron and nuclear. And the physical property of this material can be tuned dramatically by using super-molecular chemistry.

PACC: 7660; 6146