

(名大院理<sup>1</sup>、名大物質国際研<sup>2</sup>、ミュンスター大<sup>3</sup>) ○三吉 康仁<sup>1</sup>、吉川 浩史<sup>1</sup>、阿波賀 邦夫<sup>2</sup>、Hellmut Eckert<sup>3</sup>

**【序】** フタロシアニン (Pc) は広い $\pi$ 共役系を有する環状化合物であり、その構造や光学的・電気的特性、物理的・化学的に安定であることが関心を集め、これまで広く研究されてきた。これまでに多数の金属フタロシアニンが合成されているが、中でもリチウムフタロシアニン (LiPc) は  $S=1/2$  のスピンをもつ中性ラジカルであることから特に磁気・電気特性について研究されてきた。他の Pc と同様に LiPc 結晶は多形現象を示し、これまでに  $\alpha$ 、 $\beta$  型が報告されているが、それぞれの結晶形の合成法はまだ完全に確立されているとは言えず多形の混合物が得られることも多い。

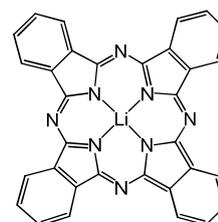


図 1 リチウムフタロシアニン (LiPc)

今回、我々は定電流電解法により純粋な  $\alpha$  型結晶が得られることを見出した。また、それぞれの結晶形の LiPc 粉末について  $^7\text{Li}$  NMR 測定を行い、それぞれが異なる化学シフトを与えることを示した。電解条件を変えることで新規結晶形の育成にも成功したので、この構造と EPR についても報告する。

**【実験】** 電解法による結晶育成には陽極と陰極をガラスフィルターで遮った H 字ガラスセルを使用した。電極に白金棒、支持電解質に過塩素酸テトラブチルアンモニウム、溶媒にアセトニトリルを使用した。0.5  $\mu\text{A}$  の定電流を数週間流して  $\text{Li}_2\text{Pc}$  を電解酸化することで  $\alpha$  型 LiPc の結晶を育成した。既報の方法に従って  $\alpha$  型結晶を数 Pa の真空中において約 400 $^\circ\text{C}$  で昇華すること  $\beta$  型結晶を得た。新規結晶形 (ここでは  $\alpha'$  型と呼ぶことにする) は溶媒としてアセトニトリルの代わりにジメチルスルホキシドを使用し、その他は上と同条件で定電流電解することで電極上に結晶を得た。

**【結果と考察】** アセトニトリルを溶媒にして  $\text{Li}_2\text{Pc}$  を定電流電解することで約 1 mm の青緑色針状結晶を得た。X 線単結晶構造解析の結果、得られ結晶は  $\alpha$  型の構造であることが分かった。これまでの  $\alpha$  型 LiPc の合成法では定電位電解法が用いられることがほとんどであり、0.1 V ~ 0.2 V vs. SCE で電解すると大部分の  $\alpha$  型に  $\beta$  型が混ざったもの、0.4 V vs. SCE で電解すると  $\alpha$  型の LiPc が合成されることが報告されている。電解時の電位選択により  $\alpha$  型結晶を選択的に得ることができると考えられているが、既報の  $\alpha$  型結晶の粉末 X 線回折パターンを見ると  $\alpha$  型結晶には帰属できない不純物由来のピークを確認することができ、他の結晶形の回折パターンと比較すると  $\beta$  型 LiPc が少量混ざっ

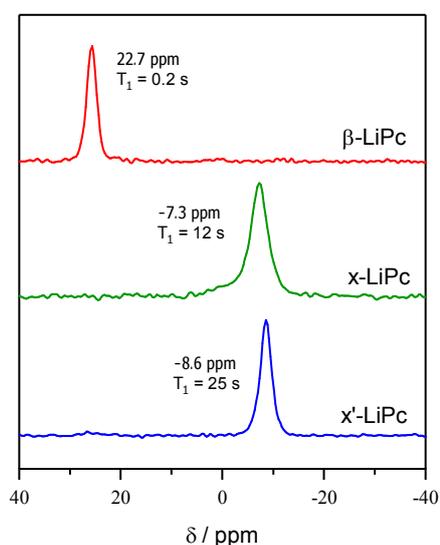


図 2 LiPc 粉末の  $^7\text{Li}$  NMR スペクトル

ていると推測される。対して、今回合成した x 型 LiPc の回折パターンは、結晶構造からシミュレートした回折パターンと極めて良い一致を示し、得られたすべての回折線を x 型のものに指数付けすることができるので x 型のみから成る多結晶が得られたと考える。

得られた LiPc 固体の  $^7\text{Li}$  NMR スペクトルを Magic Angle Spinning (MAS)法で測定した。図 2 に示したように異なる結晶形をもつ LiPc はそれぞれ異なる化学シフトの値を示す。 $\beta$ 型と x 型の化学シフトは大きく異なっていることから  $^7\text{Li}$  NMR スペクトルを測定することで結晶形を判別することが可能であり、x 型のスペクトルには $\beta$ 型の成分が全く見られないことから定電流法では x 型結晶が選択的に合成されていることが分かった。x'型の化学シフトは x 型に近い値を示しているが、これは後述するようになり似通った構造をもつためであると考えられる。また、 $\beta$ 型 LiPc について static NMR の温度依存性を調べたところ Li 原子の運動を示唆する線幅の増大が観測された。この点についてはさらに詳しい実験を現在行なっている。

新規結晶として得られた x'-LiPc 単結晶の X 線結晶構造解析の結果を図 3 に示す。x'型は face-to-face 型の積層構造により一次元カラムを形成しており (図 3 (b))、このカラム構造は x 型の積層様式と等しい。カラム内の積層間隔は x 型の  $3.20 \text{ \AA}$  に対して x'型は  $3.175 \text{ \AA}$  と短くなっており分子間相互作用がより強く働いていることが示唆される。カラム内構造は x 型と x'型では等しいがカラム間の構造は異なっている。x 型の結晶系は tetragonal に属し 4 つの分子カラムに囲まれるようにして中心に一次元チャンネルをもつことが良く知られている。このチャンネルは気体分子を取り込むことができると考えられており、例えば酸素分子を取り込んだ場合には三重項酸素のスピンの LiPc の分子スピンの相互作用するため酸素濃度に比例して EPR 線幅が増大することが知られている。一方の x'型結晶は図 3(a)に示すように分子カラム間は密に詰まっているので気体分子を取り込むだけの空間を有しない。従って、x'型結晶の EPR スペクトルは酸素濃度依存性を示さないことが予想される。図 4 に x'型 LiPc 単結晶の室温での EPR スペクトルを示した。線幅  $H_{pp}$  は試料によってバラつきがあったものの酸素濃度には依存せずほぼ一定であった。これは酸素と LiPc との相互作用が結晶表面だけに限られるためであると考えている。大気中で測定した EPR スペクトルの線幅は x 型 LiPc (真空中で  $H_{pp} = 5.5 \text{ \mu T}$ ) よりもは広いが  $H_{pp} = 74 \text{ \mu T}$  と非常に狭く、導電性を有することを期待させる。現在、x'型結晶の EPR の温度依存測定と電気伝導度を測定しているところであり、これらの結果を合わせて報告する予定である。

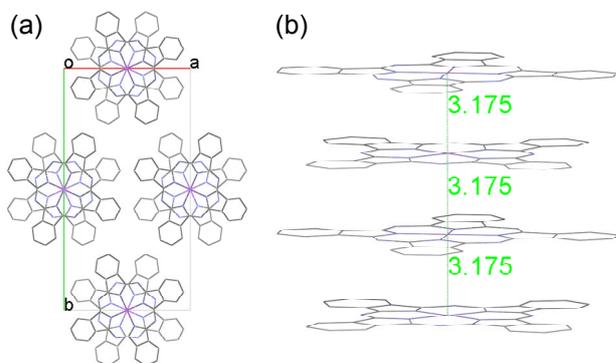


図 3 x'型 LiPc の結晶構造 (a)分子カラム間、(b)分子カラム内の構造

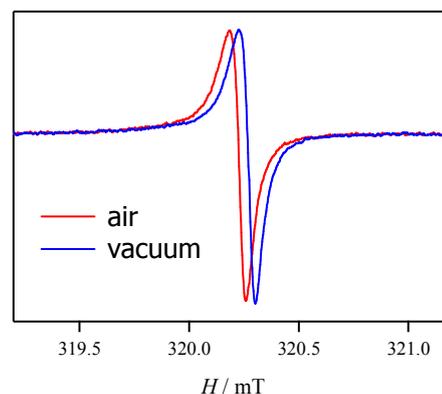


図 4 x'型 LiPc 単結晶の EPR スペクトル