

x 型リチウムテトラベンゾポルフィリンの結晶作製と誘電特性

¹熊本大院自然, ²熊本大院先端
○宮窪祐允¹, 西美樹¹, 松田真生²

Fabrication and dielectric property of a x -form lithium tetrabenzoporphyrin crystal

○Yusuke Miyakubo, Miki Nishi, Masaki Matsuda
Department of Chemistry, Kumamoto University, Japan

【Abstract】 Lithium phthalocyanine (Li(Pc)) is a stable neutral π -radical molecule and shows three polymorphs called α -, β - and x -form. Brinkmann *et al.* reported EPR linewidth of x -Li(Pc) was very sensitive to O₂ while α - and β -form was not. This is because only x -form has a 1D channel along c axis and O₂ molecules can diffuse in it. Therefore, we have focused on the channel and tried to fabricate x -form crystals of various Pc analogues to study their gas adsorption and electrical properties. This time, I report x -form lithium tetrabenzoporphyrin (x -Li(tbp)) crystal. It was revealed that tbp has a larger channel than that of Pc and shows increase of dielectric constant around 280 K.

【序】 広い π 共役系を持った平面環状分子であるフタロシアニン (Pc) の分子中心に Li イオンが1つ導入されたりチウムフタロシアニン (Li(Pc)) は、大気中でも安定なラジカル分子であり積層様式の異なる α , β および x 型の3つの多形を示すことが知られている [1]。中でも Tetragonal 構造の x 型は、平面分子が face to face に積層し積層カラム間に c 軸に平行な一次元のチャンネルを形成する (Fig. 1)。西らは、Li(Pc) が分子中心の Li イオンの運動による誘電緩和を示すこと及びチャンネルを有する x 型のみ

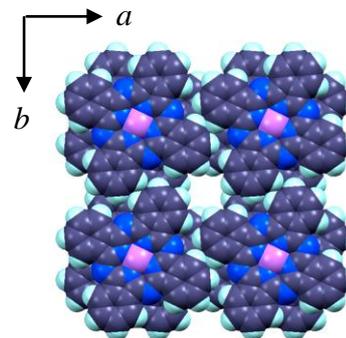


Fig. 1. Crystal structure of x -Li(Pc) ($\parallel c$).

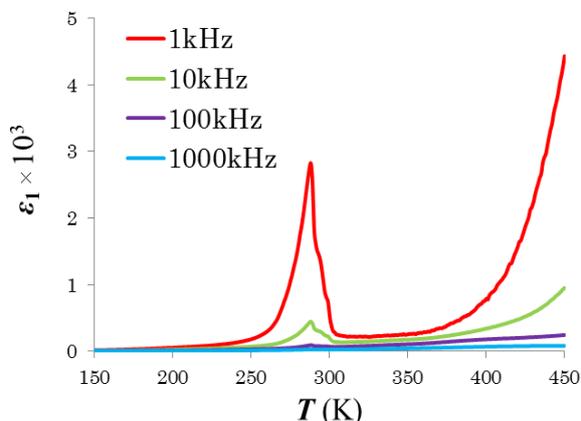


Fig. 2. Temperature dependence of dielectric constant (ϵ_1) of x -Li(Pc) pellet at different frequencies.

が水分子をチャンネル内に取り込むことで 280 K 付近に誘電率の異常な増加を示すことを報告している (Fig. 2) [2]。本研究では、 x 型の結晶が形成するチャンネルに焦点を当て Pc と類似の構造を持つ種々の Pc 類縁体を用いて x 型の結晶を作製し、チャンネル内部の環境を変化させること及び誘電特性を評価することを目的とした。今回は、Pc のメソ位の N が CH 基に置き換わった tetrabenzoporphyrin (tbp) を用いた x 型の結晶が得られたので報告する (Fig. 3)。

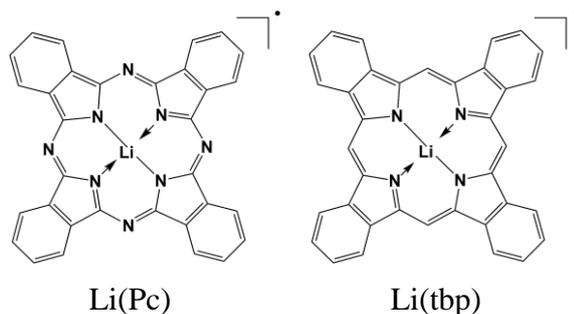


Fig. 3. Molecular structure of Li(Pc) and Li(tbp)

【結果・考察】単結晶構造解析の結果から得られた結晶が x -Li(Pc) と同形の x -Li(tbp) であることを確認した (Fig. 4)。Pc と構造を比較すると、tbp では a , b 軸方向へ 0.4 \AA 程の格子定数の増加が見られチャンネルサイズが増加していることが分かった。この原因についてPcでは、メソ位がNであるのに対してtbpではメソ位がCH基であるため隣接する分子との立体反発が働いているためだと考えている。次に x -Li(tbp) 単結晶の誘電率測定をロータリーポンプ使用真空下で $100\text{--}340 \text{ K}$ の温度範囲で行ったところ、昇温課程において $260\text{--}283 \text{ K}$ の範囲に誘電率の急激な

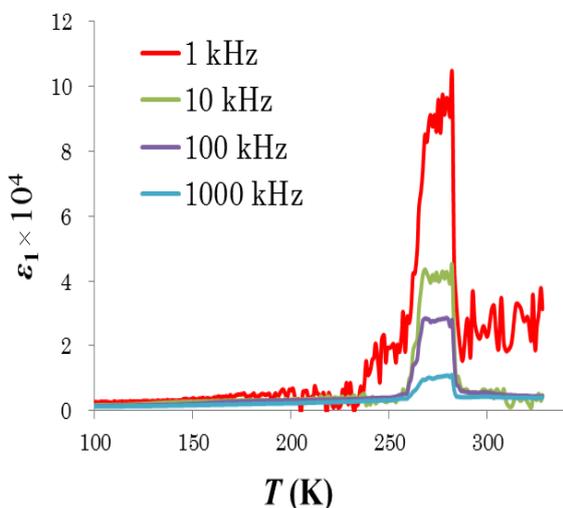


Fig. 5. Temperature dependence of dielectric constant (ϵ_1) of x -Li(tbp) single crystal at different frequencies.

【参考文献】

- [1] M. Brinkmann, *et al.*, *J. Mater. Chem.*, **1998**, 8, 675.
 [2] 西美樹等, 第10回分子科学討論会, 3C03 (2016).
 [3] M. A. Petit, *et al.*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1989**, 1059.

【実験】 x -Li(Pc) は、 $\text{Li}_2(\text{Pc})$ を溶液中で電気分解により一電子酸化することで得られる [3]。そこで、tbp についても $\text{Li}_2(\text{tbp})$ を合成し電気分解を行うことで結晶作製を行うこととした。Pc の場合とは異なり tbp では、 $\text{Li}_2(\text{tbp})$ が大気中で不安定であったため $\text{Li}_2(\text{tbp})$ の合成とその後の結晶作製を電気分解セル内でまとめて行うワンポット法を用いた。3 日間ほど定電流法により電気分解することで黒色針状の結晶が得られ、得られた結晶の単結晶構造解析を行った。次に単結晶試料を用いて $1 \text{ k}\text{--}1000 \text{ kHz}$ の周波数領域で交流インピーダンスを測定し、誘電特性の評価を行った。

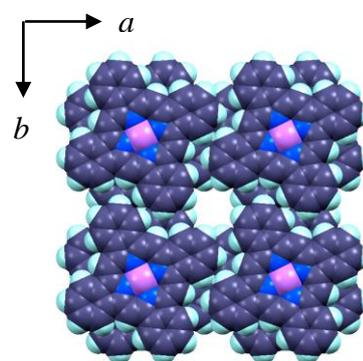


Fig. 4. Crystal structure of x -Li(tbp) ($// c$).

増加が見られた (Fig. 5)。

この結果から tbp でもチャンネル内部に測定系内にならずかに存在していた水分子が取り込まれていることが示唆された。Pc の誘電率データと比較すると tbp では水分子によるものと考えられるピークが楕形状となっており、チャンネルサイズの増加による影響が考えられた。一方で、 1 kHz のデータに大きなノイズが見られ、単結晶試料に問題があったことも示唆された。楕形状のピークが本質的なものであるかを検討するために今後はペレットを用いた誘電率測定を行う予定である。電気抵抗測定を含めたその他の詳細については当日報告する。