

## ゲスト種を取り込んだ $x$ -リチウムフタロシアニンの電気特性

<sup>1</sup>熊本大院自然, <sup>2</sup>熊本大院先端

○内田倫弥<sup>1</sup>, 峯幸佑<sup>1</sup>, 西美樹<sup>1</sup>, 松田真生<sup>2</sup>

### Electrical properties of $x$ -lithium phthalocyanine with guest species

○Tomoya Uchida, Kosuke Mine, Miki Nishi, Masaki Matsuda

*Department of Chemistry, Kumamoto University, Japan*

**【Abstract】** It is well known that metal-phthalocyanines show various electric and magnetic properties, and lithium phthalocyanine ( $\text{Li}(\text{Pc}^{\bullet-})$ ) is a stable radical having polymorphs. It has been reported that tetragonal  $x$ -form has channels that are large enough to take molecules or ions, and the electric conductivity can be controlled by tuning band-filling via the anion-doping in the channels. In this study, we have tried to taking cations, especially  $\text{K}^+$  and  $\text{Li}^+$ , in the channel with aiming to inducing the changes in the electric properties. Unlike anions, when using cations, the band-filling is close to  $5/6$  from  $1/2$ , and the  $5/6$ -filled band is a common feature in one-dimensional conductors  $\text{M}(\text{Pc})\text{X}$ . Therefore, a drastic change in the electrical conductivity is expected.

**【序】**フタロシアニン類は広い  $\pi$  共役系をもち金属に配位することで多様な電気・磁気特性を示す。中でもフタロシアニン環が一電子酸化されその中心に  $\text{Li}^+$  が導入された  $\text{Li}(\text{Pc}^{\bullet-})$  ラジカルは一次元のカラム構造を形成し、 $\alpha$ -、 $\beta$ -及び  $x$ -form の三つの多形をもつことが知られている (Figure 1)。このうち  $x$ -form では Figure 2 に示すよう

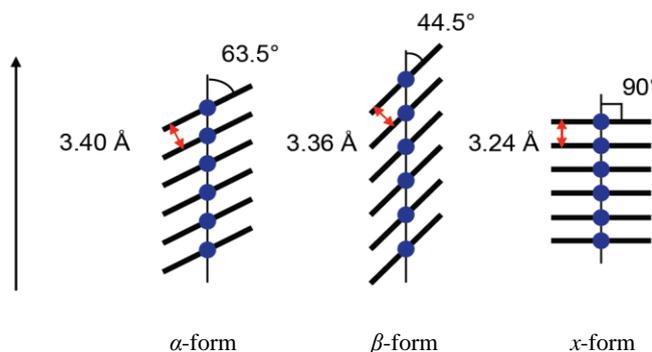


Figure 1. Stacking form of  $\alpha$ -,  $\beta$ - and  $x$ - $\text{Li}(\text{Pc})$ .

に、カラム間に分子やイオンを取り込めるほどの大きさのチャンネルが存在しており、このチャンネル内に取り込まれた分子やイオンによって電気・磁気特性の変調が期待される。過去には酸素の有無による  $\text{Pc}$  ラジカル間の磁氣的相互作用の変化[1]や、チャンネル内にアニオンを取り込むことによって  $x$ - $\text{Li}(\text{Pc})$  のバンド充填率の変化に起因する電気伝導性の変化[2]も報告されている。また我々はチャンネル内に取り込まれた水分子に由来する誘電異常や酸素、窒素ガスの吸脱着特性を報告している[3]。本研究では、このチャンネル内に  $\text{Li}^+$  や  $\text{K}^+$  を導入しチャンネル内でのカチオンのダイナミクスに由来した誘電特性の発現とバンド充填の変調に起因した電気伝導性の変調の双方を期待した試料作製を目指している。

【実験】 $K^+$ の導入は文献[2]を参考に以下の通り行った。 $Li_2(Pc)$ を電気分解することで $x-Li(Pc)$ を作製し、0.1 Mの $KPF_6$ 溶液 (solv. acetonitrile)が入ったセルに電極ごと入れてCVを測定し、得られたCVの還元電位にて定電位で電気分解を行った。

【結果と考察】作製した $x-Li(Pc)$ を0.1 Mの $KPF_6$ 溶液中でCVを測定したところ、1サイクル目と2サイクル目で還元ピークの電位やピークの変化が観測された (Figure 3)。このことから溶液内に存在する $K^+$ が電場によってチャンネル内に

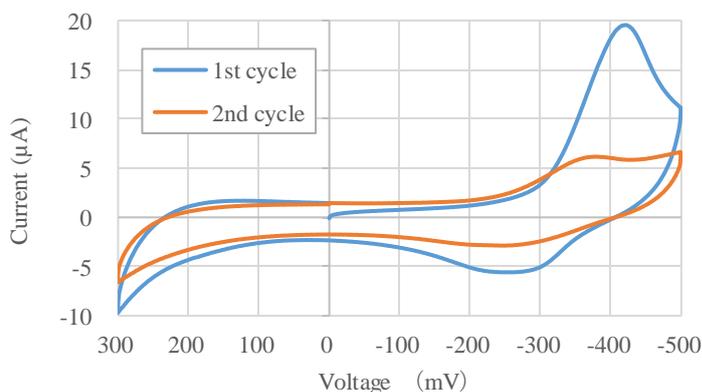


Figure 3. Cyclic voltammogram of  $x-Li(Pc)$  crystals in 0.1 M acetonitrile solution of  $KPF_6$  measured at 0.02 V/s. Blue and orange line is first and second cycle, respectively.

取り込まれて、CVの電場の掃引に影響を与えている可能性が示唆される。これはCVの掃引速度を変化させたときにもみられたことから支持され、同様の挙動は阿波賀等による $Cl^-$ の取り込みの際にも観測されている[2]。現在は抵抗値や誘電応答を測定するために十分なサイズの結晶が得られていないが、チャンネル内に $K^+$ が存在する場合は電気特性に何らかの変化が期待される。 $Li(Pc)$ はHOMOが半分だけ満たされた1/2-filledのHOMOバンドをしておりMott絶縁体になっている。電場をかけながらチャンネル内にカチオンを取り込むことで、HOMOバンドの充填率を $Ni(Pc)I$ などの金属的電子状態をもつ分子結晶で見られる5/6に近づけることができ、 $K^+$ の導入によって電気伝導性の向上が期待される。また我々が報告している水分子に由来する誘電異常のような現象も観測される可能性がある。今回はチャンネル内に $K^+$ を導入しているので分子に比べ電場の影響を受けやすいと考えられ、またイオン半径も $Cl^-$ よりも小さいため、 $K^+$ のダイナミクスによる誘電特性の大きな変調が期待される。さらに小さなカチオンである $Li^+$ での結果も含めて、詳細は当日報告する。

#### 【参考文献】

- [1] M. Brinkmann, *et al.*, *J. Mater. Chem.*, **8**, 675-685 (1998).
- [2] Y. Miyoshi, *et al.*, *CrystEngComm*, **16**, 9266-9272 (2014).
- [3] 西美樹等, 第10回分子科学討論会, 3C03 (2016).

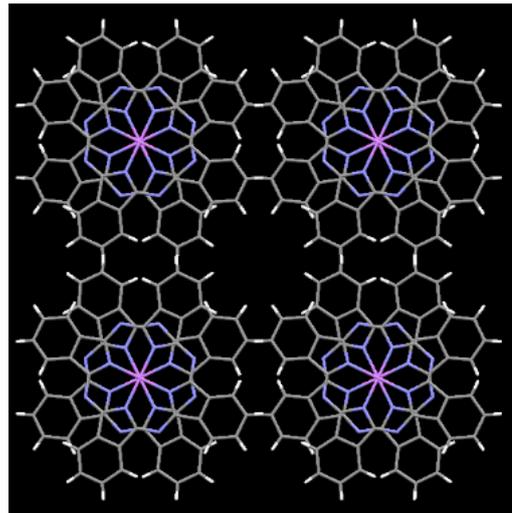


Figure 2. Crystal structure of  $x-Li(Pc)$  ( $//c$ ).

も観測されている[2]。現在は抵抗値や誘電応答を測定するために十分なサイズの結晶が得られていないが、チャンネル内に $K^+$ が存在する場合は電気特性に何らかの変化が期待される。 $Li(Pc)$ はHOMOが半分だけ満たされた1/2-filledのHOMOバンドをしておりMott絶縁体になっている。電場をかけながらチャンネル内にカチオンを取り