

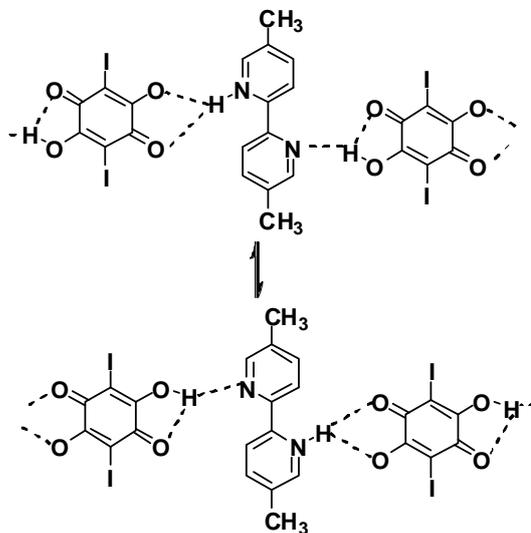
2A01 酸-塩基型 π 分子化合物における陽子移動型強誘電性

(産総研 CERC¹、東大工²) ○堀内 佐智雄¹、熊井 玲児¹、十倉 好紀^{1,2}

【序】我々は近年、「ドナー・アクセプター(多成分)型」と「水素結合」をキーワードとする新たな有機強誘電体の開発を試み[1]、その最初の例としてフェナジン(Phz)と 2,5-ジヒドロキシ-*p*-ベンゾキノン(H₂xa)との中性共晶における「変位」型強誘電性を見出した。一方これまでプロトン移動型(KDP 型)強誘電体の有機版といえば、プロトン移動と π 結合の互変異性を示す四角酸やヒドロキシフェナレンが知られていたが、いずれも三次元秩序は反強誘電的であった。我々は、一連の H₂xa を酸として用いながら Phz 以外の様々な塩基分子との組み合わせも検討しており、今回「プロトン移動型」有機強誘電体の開発に成功したので報告する。

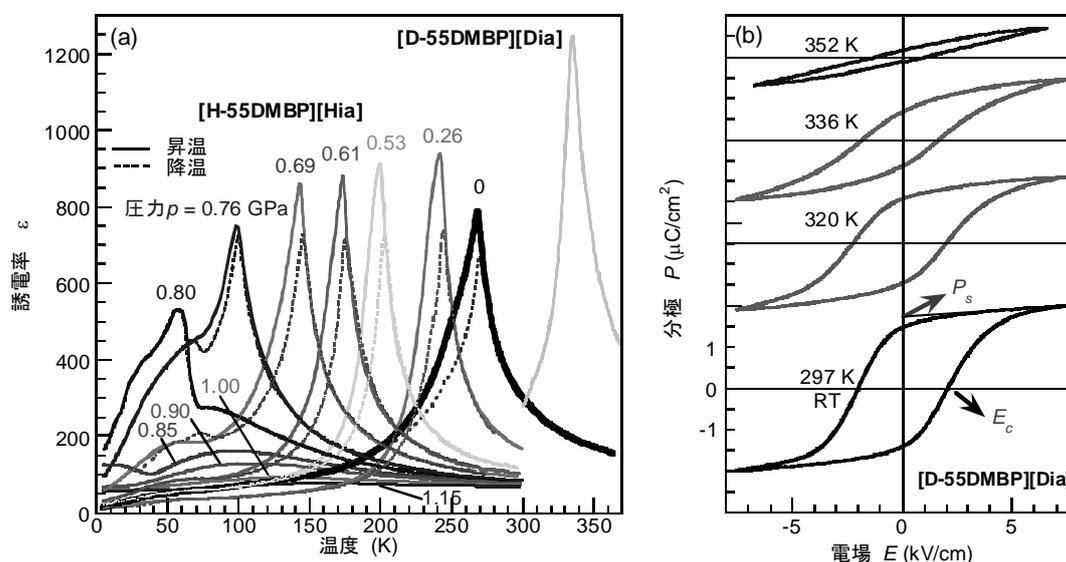
【結果と考察】本研究では Phz より強い塩基である 5,5'-ジメチル-2,2'-ビピリジン(55DMBP)を、ヨードニル酸(H₂ia)と化合させた[2]。酸から塩基へ一分子当たり一個のプロトンが移動し、1:1 組成の一価塩結晶[H-55DMBP⁺][Hia⁻]が得られた。結晶中、酸と塩基分子が中性 O-H \cdots N 型とイオン性 N⁺-H \cdots O 型の水素結合を介して交互に配列しており、下図はその水素結合鎖を化学構造式で表している。分子自身とともに一次元鎖も極性をもち、プロトンが一斉に移動すれば、化学的に等価で極性が逆向きの構造ができる。電場で極性反転が可能ならば、それはまさに強誘電体である。

実際、図 1 のように[H-55DMBP][Hia]塩は大きな誘電率(室温で 300)を示し、強誘電体特有の Curie-Weiss 的な挙動とともに、269 K にピーク異常を示すことが分かった [2]。このピーク異常を境に低温側で明瞭な *P-E* 履歴曲線が現れたことから、この結晶は強誘電体であることが立証された。水素結合部分を重水素置換した [D-55DMBP][Dia] (93% D) では相転移温度は 335 K に達し(66 K の上昇)、室温で強誘電性が発現した。これらの強誘電転移温度は KDP 系のものよりずっと高い。また、履歴曲線から得られた自発分極値は H 体と D 体それぞれ 1.2、1.7 $\mu\text{C cm}^{-2}$ であり、Phz-H₂xa よりも向上していることもわかった。また、抗電場は 2 kV cm^{-1} と依然小さい。単結晶で見出された大きな誘電率と自発分極を示す方向はともに水素結合鎖に沿った一次元的なものである。顕著な同位体効果を考え合わせると、水素結合が支配的であることは疑いの余地がない。誘電特性は静水圧力に対しても敏感であり、相転移温度は圧力印加とともに急激に低下して圧力 $p = 0.85 \text{ GPa}$ で完全に消失することが分かった。負の圧力依存性は、KDP など他の水素結合系強誘電体と同じ挙動である。水素結合が圧縮されたことによりプロトン移動に対するポテンシャル障壁が低減され秩序化が阻害されたためと推測



される。

[H-55DMBP][Hia]結晶のように重原子ヨウ素を含む化合物のX線構造解析では、最軽原子水素の位置決定が難しく、それが特に無秩序性を帯びている場合には極めて困難となる。実際この結晶の高温相での水素原子位置の特定は、残念ながら満足にはできていないため、中性子回折実験が急務となっている。ただ、得られている水素結合周囲の幾何学構造から、分子に対するプロトンの付加状態をある程度推測することができた。H₂xa 分子の場合、ヒドロキシ基のC-O結合長(1.32-1.33 Å)は、プロトンが脱離すると1.25-1.26 Åへ著しく縮むことが知られている。他方プロトンを受容するピリジンやフェナジンといったピリジン窒素部位では、C=N-C結合角(116-117°)がプロトンと結合するに伴い121-123°へ広がることも分かっている。こうしたパラメーターは通常の結晶構造解析で十分精度良く決定できるため、プロトンの付加状態について有用な指標となる。プロトンが秩序化した低温構造(50K)では、水素結合は結晶学的に独立な2箇所のO-H...Nと2箇所のN⁺-H...O⁻サイトが存在し、それぞれの結合長、結合角は中性及びイオン性構造に対応した上述の標準的な値をとる。常誘電相にある室温の結晶構造では、独立な水素結合は2箇所となり、その構造パラメーターはいずれも中性とイオン性の中間値(1.29 Å, 120°)に収束している。これは、水素の無秩序化によりO-H...NとN⁺-H...O⁻の形が相互転換され幾何学構造が平均化されたためと考えられる。したがって、この結晶は、KDPといった従来の水素結合系で見られたプロトンの秩序—無秩序と協同的移動に基づく強誘電性が、純有機結晶として実現した初めての例であると結論づけられる。



【図】(a) [H-55DMBP][Hia](常圧—静水圧力下)と重水素置換体(常圧)の誘電率の温度特性(b) [D-55DMBP][Dia]結晶の分極履歴曲線(印加電圧:1Hz 三角波)。

【参考文献】[1] S. Horiuchi, R. Kumai, Y. Tokura, *Chem. Commun.* **2007**, 2321.

[2] S. Horiuchi, R. Kumai, Y. Tokura, *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 3497 (2007).