

## ポリカルボン酸を利用した極性結晶の構築と強誘電体作製への応用

(北大院理<sup>1</sup>、北大電子研<sup>2</sup>) ○峯廻洋美<sup>1</sup>、内藤俊雄<sup>1</sup>、稲辺保<sup>1</sup>、芥川智行<sup>2</sup>、中村貴義<sup>2</sup>

【緒言】ベンゼン環に多数のカルボキシ基を有するポリカルボン酸分子を脱プロトンすると多数の水素結合により強力な自己集合ネットワークが生じる。メリト酸（ベンゼンヘキサカルボン酸）の場合、生じるアニオンネットワークは結晶中で対成分の配列を制御できるほどの強度をもち、自己集合の様式は価数  $n$  によって特徴的に変化する (Fig. 1)<sup>1</sup>。このうち 3 価のメリト酸アニオンによる”Triangular”は 2 回らせん軸によって関連づけられる極性ネットワークを形成するため、中心対称性を欠いた結晶構造をつくる傾向が強い。また、分子自体の対称性が低いベンゼンペンタカルボン酸では 1 価と 2 価のどちらのアニオンも”Triangular”に類似の自己集合様式により一次元的な極性ネットワークを形成する<sup>2</sup>。

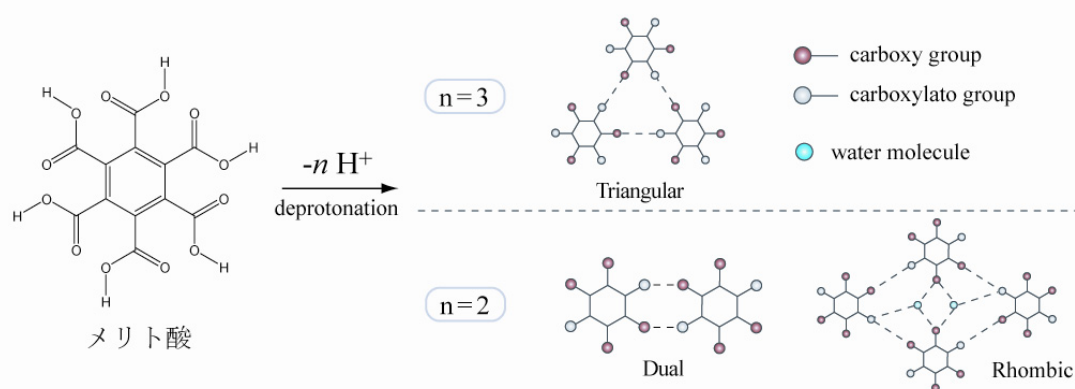


Fig. 1 メリト酸アニオンの自己集合様式

本研究ではこれらのアニオンネットワークを利用した極性結晶の構築を目指し、カチオンの大きさや形状、水素結合能の有無がネットワーク構造や結晶の極性に与える影響を調べることを目的とした。また、ポリカルボン酸アニオンを構成成分とする極性結晶が強誘電性を示す可能性についても調べた。

【実験】ポリカルボン酸を種々の塩基性成分と反応させて塩とし、蒸散法により単結晶を作製した。水酸化カリウムやテトラアルキルアンモニウムヒドロキシドなどの強塩基を  $n$  モル当量加えることでアニオンの価数を制御した。一方、プロトンを受け取りカチオンとなるピリジン誘導体などの塩基性成分を用いることでカチオンも水素結合に関与する塩を作製した。単結晶 X 線構造解析により結晶構造を決定し、カチオン成分がアニオンネットワークの配列や結晶の極性に与える影響について考察した。得られた極性結晶については誘電率の温度変化を測定し、強誘電性を示す可能性を調べた。

【結果と考察】3 価のメリト酸アニオン塩ではカチオン成分によらず”Triangular”に基づく極性アニオンネットワークがみられたが、アニオンネットワークの次元性はカチオンの水素結合能の有無によって変化した。カチオンが水素結合に関与する塩ではアニオンネットワーク

が二次元シート状であるのに対し、水素結合能の無いテトラメチルアンモニウムとの塩では一次元鎖状である (Fig. 2)。いずれの場合でもアニオンネットワーク内では極性をもつが、水素結合能の無いカチオン塩では互いに極性を打ち消すようにアニオン鎖が配列するために、中心対称性をもたないが結晶全体としては無極性 (空間群  $P2_12_12_1$ ) である。同様の極性の相殺は1価および2価のベンゼンペンタカルボン酸アニオンのカリウム塩でもみられた。どちらもアニオンネットワークは極性をもつ一次元鎖状であるが、その極性は2価の塩では2回らせん軸によって、1価の塩では反転中心によって打ち消され、それぞれ空間群  $P2_12_12_1$ 、 $P2_1/n$  に属する結晶構造をもつ。このような極性の相殺はアニオンネットワークの次元性が低い場合の特徴であり、水分子やカリウムイオンを介したアニオン配列の連結に起因していると考えられる。Fig. 3 に示すように、カチオンが水素結合能をもつ場合 (左) にはアニオンネットワークはシート状であり、シート間はカチオンとの水素結合によって互いに連結される。そのためシートが重なる方向には対称性が低下し極性結晶となる。一方、カチオンに水素結合能がないとき (右) にはアニオンネットワークが水分子やカリウムイオンによって分断され一次元となる。このときアニオン鎖同士の連結の仕方には自由度があるため、互いの極性を2回らせんや反転中心によって相殺するように配列し、無極性結晶となると考えられる (図中の矢印は2回らせん軸を表す)。

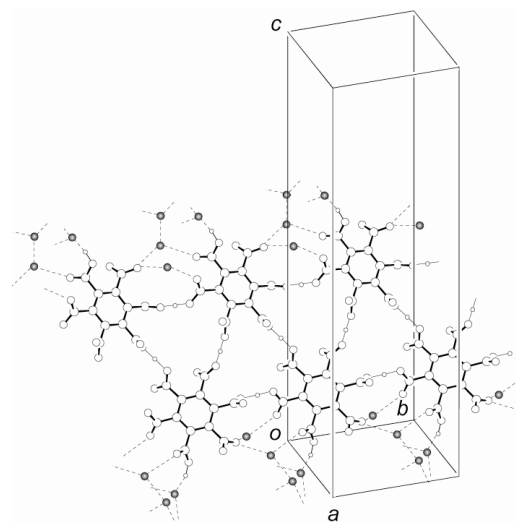


Fig. 2 テトラメチルアンモニウム塩

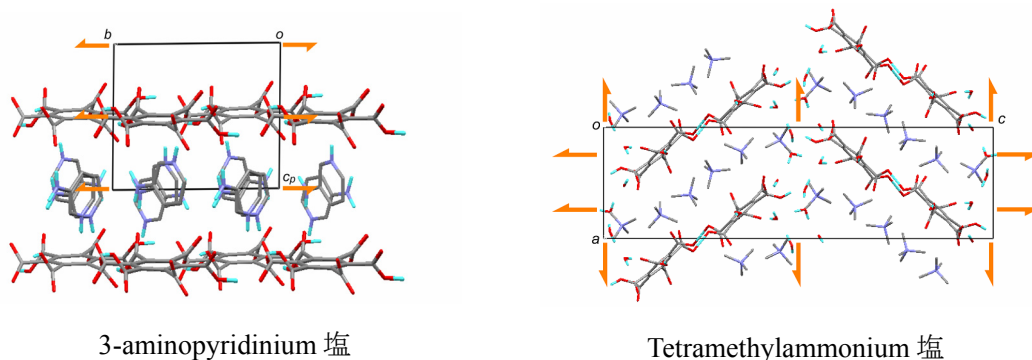


Fig. 3 カチオンの水素結合能の有無によるアニオンネットワークの変化

現在はこれらの結晶構造をふまえ適切なカチオン成分を選択することにより、ポリカルボン酸アニオンの極性ネットワークを利用した極性結晶の作製を進めている。当日は結晶構造とアニオンネットワーク配列の詳細および強誘電体作製への応用の可能性について議論する。

#### References

1. N. Kobayashi, T. Naito, T. Inabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **76**, 1351 (2003)
2. 宮内翔、稲辺保 第1回分子科学討論会 2007 仙台 **2P001**