

## 2C15 室温以上で強誘電性を示す超分子型有機材料の開発

(産総研・光技術\*、東大工\*\*)○堀内 佐智雄\*、熊井 玲児\*、十倉 好紀\*\*

【序】酸と塩基間の超分子形成は、「ドナー・アクセプター(多成分)型」かつ「水素結合」系をキーワードとする有機強誘電体の新たな材料開発手法である。この手法により見出した有機強誘電体物質のキュリー温度は、これまでほとんどが室温以下にあった。例えばフェナジン(Phz)とクロラニル酸( $H_2ca$ )との中性共晶や、5,5'-ジメチル-2,2'-ビピリジン(55DMBP)とヨードアニル酸( $H_2ia$ )の一価塩結晶 $[H-55DMBP^+][Hia^-]$ では、水素結合サイトを同位体である重水素で置換することで辛うじて室温以上に到達することができた。一方で、実際に強誘電性と関連機能を室温付近で安定的に利用する上で、重水素置換に頼ることなくキュリー温度が高い有機強誘電体を開拓することも必要不可欠であるといえる。

昨年度、テトラ(2-ピリジル)ピラジン( $tppz$ )を塩基とする超分子結晶[1]において、ブロマニル酸( $H_2ba$ )との室温強誘電体について報告を行った。結晶内では、ジカチオン化した $H_2tppz^{2+}$ はプロトンスポンジ、酸は水素結合で環状の二量体 $[Hxa^-]_2$ の形態をとり、水素結合ネットワークは各ユニット内に閉じた0次元系とみなされた。自発分極は他の超分子強誘電体に比べ桁ほど小さいものであった。今回は類似の塩基である2,3-ビス(2-ピリジル)ピラジン( $dppz$ )を用いることで、キュリー温度が極めて高くしかも高分極を発揮する新規強誘電体の顔初に成功したので報告する。

### 【結果と考察】

アニル酸および市販の  $dppz$  を、再結晶と温度勾配真空昇華を繰り返すことにより精製を行った。アルコールまたはアセトンを経た拡散法や自然蒸発法により混合反応させて単結晶を得た。結晶構造解析により  $H_2ca$  やフルオラニル酸( $H_2fa$ )に対し各々少なくとも二種類、 $H_2ba$  では3種類の結晶形が明らかとなり、多形現象が顕著であった。

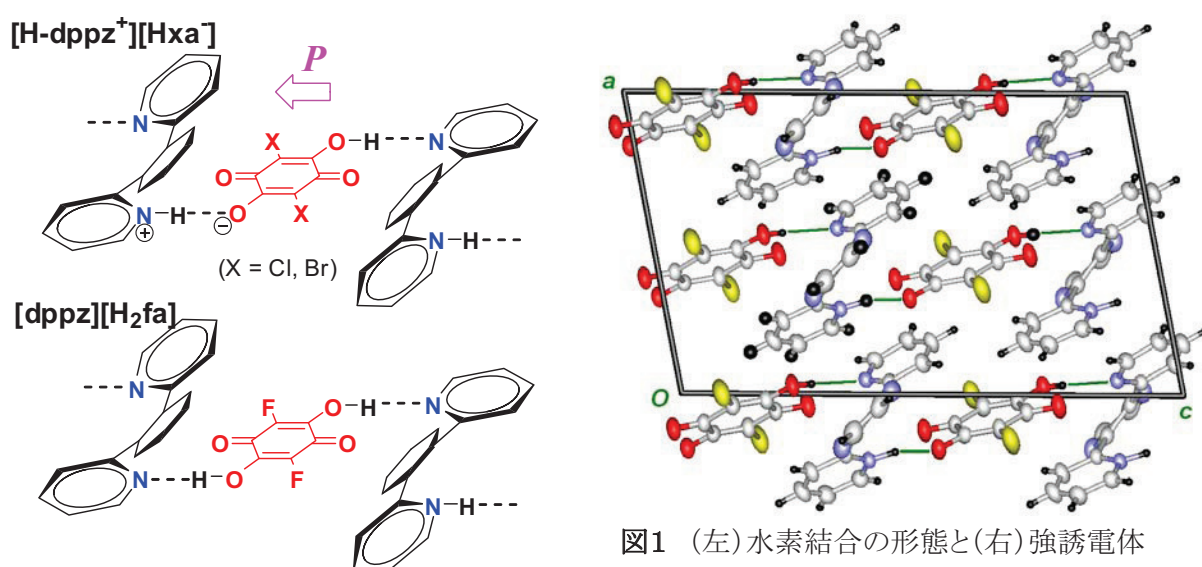


図1 (左)水素結合の形態と(右)強誘電体  $[H-dppz^+][Hca]$  の結晶構造

一価陽子移動塩である $[\text{H-dppz}^+][\text{Hxa}^-]$ 結晶 ( $x=c, b$ ) では、 $c$  方向に沿って酸-塩基が水素結合で交互一次元鎖を成し、室温で反転対称のない単斜晶系  $Cc$  に属している(図1)。酸性プロトンを見捨て  $\text{dppz}$  分子上に擬似的に二回軸を置くと、酸分子側にも対称心が現れる  $C2/c$  へと変換でき、 $R$  値がやや悪いものの座標の精密化も可能であった。擬似的な対称性の存在は、極性反転が容易であることを示唆している。そこで、結晶学的に極性が現れる  $c$  方向に電場を印加すると、 $\text{Hca}$ 、 $\text{Hba}$  塩いずれも明瞭な分極ヒステリシスを得ることができ、室温強誘電性が確かめられた。分極値は  $3\text{--}4 \mu\text{Ccm}^{-2}$  と非常に大きく、抗電場は  $3\text{kVcm}^{-1}$  以下と小さい(図2)。380K 以上まで、キュリー点を示す誘電率のピーク異常が現れず、相転移は極めて高温に存在する安定な強誘電体であることが示された。

他方、 $\text{H}_2\text{fa}$  に対して、メタノール溶液から、イオン性の $[\text{H-dppz}^+][\text{Hfa}^-][\text{CH}_3\text{OH}]$ の極性結晶(単斜晶系  $Cc$ )が得られた一方、エタノール溶液条件下では、中性状態の $[\text{dppz}][\text{H}_2\text{fa}]$ として超分子の結晶が生成した。したがって、酸-塩基間の陽子親和性が拮抗していることも明らかとなった。後者の $[\text{dppz}][\text{H}_2\text{fa}]$ は、単斜晶系  $C2/c$  の非極性である一方、分子構造や水素結合鎖内の分子配列(図1)は上述の強誘電体 $[\text{H-dppz}^+][\text{Hxa}^-]$ と酷似していた。なお、室温付近で誘電率は約 25 と大きく、分極揺らぎが示唆される。中性  $\text{Phz-H}_2\text{fa}$  と同様に圧力で強誘電性を誘起できる可能性が期待される。当日は、圧力下の誘電挙動や強誘電性の有無についても報告する予定である。

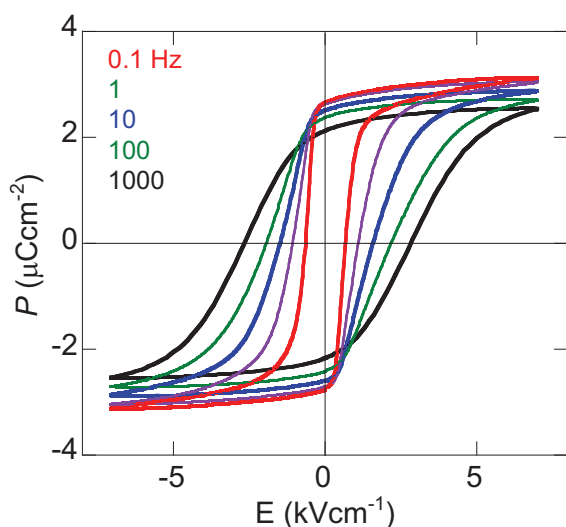


図2  $[\text{H-dppz}^+][\text{Hca}^-]$ 塩の分極ヒステリシス曲線 (室温)

【参考文献】

- [1] S. Horiuchi, R. Kumai, Y. Tokunaga, Y. Tokura, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 13382 (2008).