

1P-050

1, 2, 4, 5-アルキルアミド置換ベンゼン誘導体が 形成するオルガノゲルと分子集合体ナノ構造

(東北大院・工¹, 東北大・多元物質科学研究所²)

宍戸勇太,¹ 武田貴志^{1,2}, 芥川智行^{1,2}

Organogels and Molecular-Assembly Nanostructures of 1, 2, 4, 5-Alkylamide Substituted Benzene Derivatives

(¹Graduate School of Engineering, Tohoku Univ. and ²IMRAM Tohoku Univ.)

Yuuta Shishido,¹ Takashi Takeda,^{1,2} and Tomoyuki Akutagawa^{1,2}

【序】水素結合性の芳香族アミド化合物は、分子間水素結合により特徴的な分子集合体ナノ構造を形成することが知られている。特に、ベンゼン環の1, 3, 5位にアミド基を持つ1,3,5-benzenetricarboxamide (**BTA**)では、分子間水素結合によるナノファイバー形成に関する報告が多数

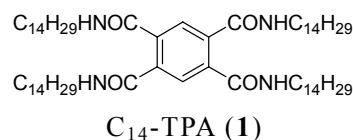


図 1. テトラアミド化合物(1)の分子構造。

行われている。また、長鎖アルキル鎖を導入した液晶性の **BTA** 誘導体は、分子間水素結合の反転に伴う分極反転を示し、強誘電体的な挙動を示すことが知られている。我々は、ベンゼン環の1, 2, 4, 5位に長鎖アルキルアミド基を導入した新規化合物 Tetra(tetradecyl)pyromellitimide (**C₁₄-TPA**)に着目し、オルガノゲルの形成や基板上における集積ナノ構造の形成について検討した。さらに、**C₁₄-TPA** の相転移挙動と誘電物性に関する評価も試みた。

【実験】**C₁₄-TPA (1)**は、ピロメリット酸を出発原料とし PCl_5 を用いた酸クロライドへの変換後、テトラデシルアミンによる縮合反応から合成した。**C₁₄-TPA** を様々な溶媒に溶解させ、そのゲル化挙動を検討した。また、**C₁₄-TPA** の希薄トルエン溶液をマイカ基板上にスピンコートし、基板上に集積化ナノ構造を形成させ、その AFM 観察を行った。さらに、**C₁₄-TPA** の高濃度溶液を HOPG 基板上にキャストし、キセロゲル状態における集積化構造を SEM を用いて観察した。

【結果・考察】**C₁₄-TPA** は、トルエン・ベンゼン・ヘキサンなどの非極性溶媒中で透明なオルガノゲルを形成した(図 2 上)。トルエンを溶媒とした場合のゾルーゲル転移温度 (T_{Gel}) の逆数と濃度の対数 ($\log c$) をプロットすると、直線関係が得ら

れた (図 2 下)。 $\log c = \Delta H^0 / 2.303RT_{Gel} + \text{const}$ より、ゲル化の会合エンタルピーを算出した所、 $\Delta H^0 = -47.9 \text{ kJ / mol}$ と見積もられ、これは典型的な水素結合エネルギー (15 kJ / mol) の約 3 倍であった。

低分子化合物のオルガノゲル形成は、ナノファイバー形成と密接に関係する事から、**C₁₄-TPA** のトルエン溶液 (0.1 mg / mL) を用いて、スピンの回転数を変化させて、マイカ基板上にスピコート膜を作製した。結果、2次元的な網目状ネットワークナノファイバーの形成が観測された。ナノファイバーの形態は、スピンの回転数に依存して変化し、2000 rpm では $5 \times 150 \times 1000 \text{ nm}^3$ サイズのナノファイバーから成るクモの巣状ネットワーク構造が観測された (図 3a)。一方、高濃度の **C₁₄-TPA** のトルエン溶液 (1 mg / mL) を用いて、HOPG 基板上に作製したキセロゲルの SEM 観察から、メソスケールの三次元網目状ネットワークの形成が観測された (図 3b)。ファイバー状ナノ構造の形成は、**C₁₄-TPA** 分子の分子間アミド水素結合と長鎖アルキル基の疎水性相互作用の両者が駆動力となった集積化であると考えられる。水素結合性ナノファイバーの3次元ネットワーク構造は、オルガノゲルの安定化に大きく寄与している。

C₁₄-TPA の DSC と偏光顕微鏡を用いた相転移挙動の評価から、 $\sim 370 \text{ K}$ で結晶相から秩序の高いディスコチックヘキサゴナルカラムナー相への転移が確認された。**C₁₄-TPA** の薄膜状態における誘電物性と相転移挙動の相関についても報告を行う予定である。

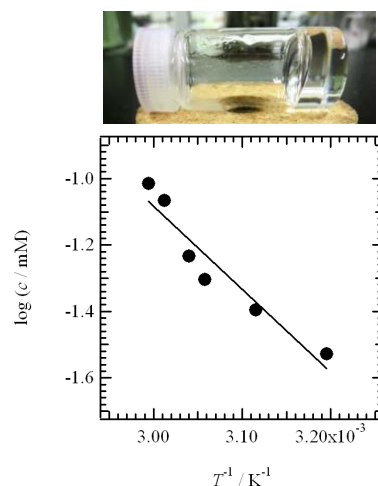


図 2. **C₁₄-TPA** のトルエン溶液が形成するオルガノゲル (上図) とゲル化温度の濃度依存性 (下図)。

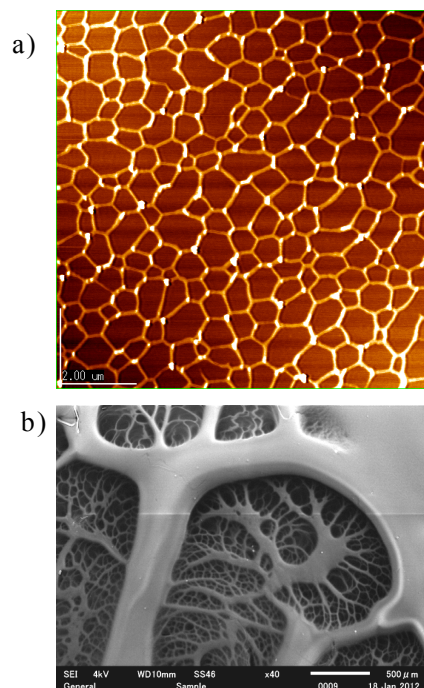


図 3. **C₁₄-TPA** のトルエン溶液から作製したキャスト膜。a) マイカ基板上に作製したナノファイバーネットワークの AFM 画像。b) HOPG 基板上に作製した高次集積化構造の SEM 画像。