

多様なアルキルアミド置換ベンゼン誘導体の 形成する分子集合体ナノ構造と誘電物性

(東北大院・工¹, 東北大・多元物質科学研究所²)

宍戸勇太¹, 星野哲久^{1,2}, 武田貴志^{1,2}, 芥川智行^{1,2}

Molecular-Assembly Nanostructures and Dielectric Properties of Diverse
Alkylamide-Substituted Benzene Derivatives

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

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

【序】芳香族アミド化合物は、アミド基の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、3回対称性の1, 3, 5-benzene tricarboxamide (BTA)では、分子間水素結合に起因したナノファイバー形成に関する報告が行われている。¹ また、長鎖アルキルアミド基を導入したBTA誘導体では、ディスコチック液晶状態において分子間水素結合の反転に伴う分極反転に由来した強誘電性が報告されている。² 我々は、アルキルアミド置換ベンゼン誘導体の対称性と側鎖の数が分子集合体ナノ構造や誘電物性に与える影響を評価するために図1に示す**1**から**5**の誘導体を合成し、分子構造と構造-物性相関についての考察を行った。

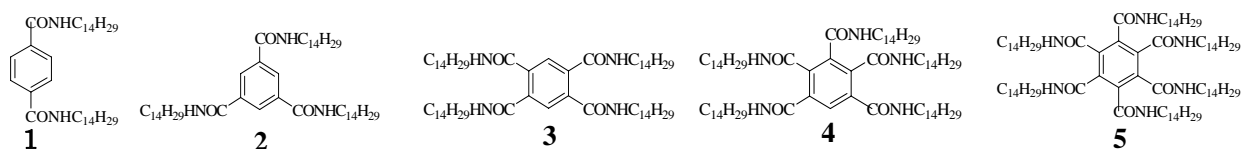


図 1. 本研究で用いた 5 種類のアリルアミド置換ベンゼン誘導体

【実験】化合物**1-5**は、対応する酸クロライドとテトラデシルアミンによる縮合反応により合成した。**1-5**の様々な溶媒に対する溶解度とそのゲル化挙動に関する検討を行った。また、**1-5**の希薄トルエン溶液(0.1 mM)を用いて、マイカ基板上に500~2000 rpmの回転数でスピコートし、基板上に分子集合体ナノ構造を形成させ、そのAFM観察を行った。さらに、高濃度溶液(5 mM)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のSEM観察を行った。薄膜状態の誘電物性は、液晶セルを用いて化合物**1-5**の薄膜を作製し、その温度-周波数依存性と電場-分極 (*P-E*) ヒステリシスの測定を行った。

【結果・考察】化合物 **2** は、エタノールや DMF などの極性溶媒中で不透明なゲルを形成した。一方、化合物 **3** と **5** は、トルエン中で透明なオルガノゲルの形成が確認された。次に、化合物 **1-5** のトルエン溶液(0.1 mM)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、鎖の数が4本以上の誘導体である **3, 4** および **5** において、二次元的な網目状ネットワーク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 では均一なクモの巣状ネットワークが観測された(図 2a)。一方、高濃度のトルエン溶液(5 mM)を用いて、HOPG 基板上に作製したキセ

ロゲルの SEM 観察から、化合物 **3** および **5** において、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 2b)。ファイバー状の三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と考えられる。薄膜状態における化合物 **1** から **5** の P - E ヒステリシス曲線の測定から、化合物 **1** と **2** において抗電場を有するヒステリシスループを出現した(図 3)。一方、化合物 **3, 4** および **5** では同様な測定条件でヒステリシスが出現しなかった。以上の結果から、アルキルアミド鎖の本数の増加は、非極性溶媒中でのオルガノゲル化やナノネットワーク構造の形成を促進させる事が判明した。また、隣接するアルキルアミド基は、分子間水素結合の反転障壁となり、強誘電性の発現を阻害する事が示唆された。

[1] Yoshiaki Yasuda, Eiichi Iishi, Hiroshi Inada, and Yasuhiko Shirota, *Chem. Lett.*, **1996**, 576.

[2] Carel F. C. Fitié, W. S. Christian Roelofs, Martijn Kemerink, and Rint P. Sijbesma, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 6892.

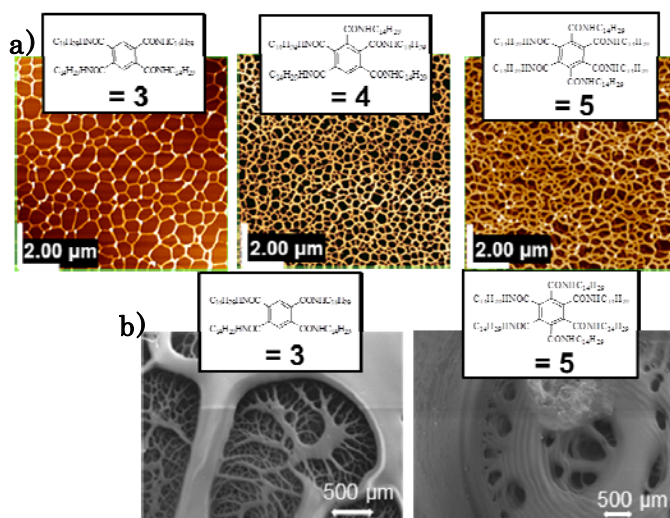


図 2. a)マイカ基板上に 2000 rpm で作製したナノファイバーの AFM 画像(**3, 4, 5**)。 b)HOPG 基板上に作製した高次集積化構造の SEM 画像(**3, 5**)。

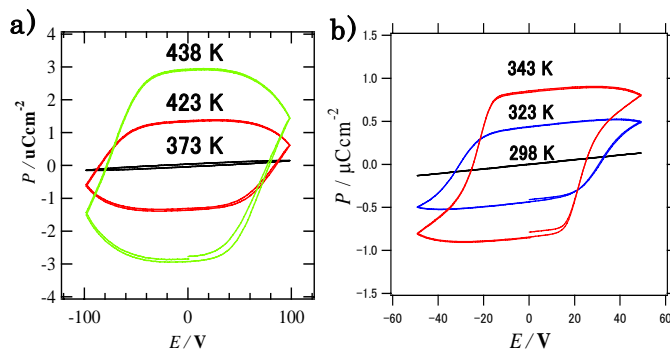


図 3. a) **1** の P - E ヒステリシス(200 V_{p-p}, 1 Hz) b) **2** の P - E ヒステリシス(100 V_{p-p}, 1 Hz)