

1P065

ハロゲン置換メシチレン誘導体の動的物性に及ぼす置換基効果

(東北大院・工,¹ 東北大・多元物質科学研究所²)

市川順一¹, 星野哲久^{1,2}, 武田貴志^{1,2}, 芥川智行^{1,2}

Substituent effect on dynamic properties of halogen-substituted mesitylene derivatives

¹ Graduate School of Engineering, Tohoku University and ² IMRAM, Tohoku University

Jun-ichi Ichikawa,¹ Norihisa Hoshino,^{1,2} Takashi Takeda,^{1,2}

and Tomoyuki Akutagawa^{1,2}

【序】 6 置換ベンゼン誘導体の中には、結晶中で配向のディスオーダーを示す化合物が存在する。このディスオーダーを利用した分子設計から、分子回転秩序に由来する双極子モーメントの変化と誘電秩序のカップリングが可能である。

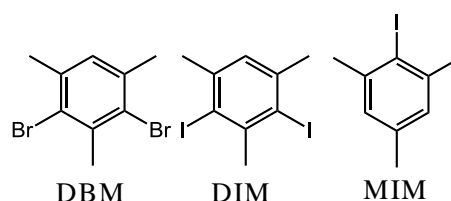


図 1 本研究の対象分子

我々はこれまでに dibromiodomesitylene (DBIM)が面内の分子回転に由来する異方性のある特異な誘電応答を示すことを報告している。¹ DBIM が示すこの特異な誘電応答に関する知見を得るために、本研究ではメシチレン誘導体の置換基の種類や数を変化させた dibromomesitylene (DBM)、diiodomesitylene (DIM)、iodomesitylene (MIM)の3種類のハロゲン置換メシチレン誘導体の熱物性・結晶構造・誘電応答の検討を行い、分子の動的物性に置換基が及ぼす効果について検討を行った(図 1)。

【実験】 DBM は市販品を使用し、MIM と DIM は既報に従って合成した。² すべての結晶において 250 K から融点直下の温度領域で掃引速度 5 K min⁻¹で DSC を測定し、温度可変粉末 X 線回折 (XRD)から相転移-構造相関に関する評価を行った。昇華法により作製した DIM 単結晶を用いて、100 K における結晶中の分子配列様式を X 線結晶構造解析から検討した。誘電率の温度一周波数依存性は、ペレット試料に関して 270 ~ 320 K、掃引速度 1 K min⁻¹、周波数領域 1 kHz ~ 1 MHz の条件で測定した。

【結果・考察】 DBM の DSC 測定 (図 2)より、昇温過程の~290 K および降温過程の~280 K に過冷却の存在する可逆なピークが出現した。このピークから算出した転

移エントロピーの大きさは $\sim 28.5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ であった。過冷却の存在と大きな転移エントロピーの値から、この相転移が秩序—無秩序転移であることが示唆される。一方、DIMのDSC測定では1回目昇温過程に不可逆なピークが見られ、またMIMでは融解のピークのみが観測された。従って、ヨウ素置換体では可逆な構造相転移が存在しないことが明らかとなった。DBM結晶の温度可変粉末X線回折の測定では(図3)、高温相である無秩序相への転移に伴いブラッグ反射の部分的な消失が確認された。これは、分子回転運動による分子の見かけの対称性の増加に対応し、DBM結晶の高温相が分子回転相であることを強く示唆している。一方、DIM結晶ではブラッグ反射の部分的な消失が見られず、分子回転運動は生じていないと考えられる。

図4は、分子回転運動による秩序—無秩序転移を示したDBM結晶の誘電率の温度—周波数依存性を示している。昇温過程の $\sim 290 \text{ K}$ および降温過程の $\sim 280 \text{ K}$ にDSCに対応した誘電率 ϵ_1 の急激な変化が出現した。DBM単結晶の低温相の結晶構造は、反強誘電的な π スタックの形成を示していることから、³この相転移は反強誘電体—常誘電体相転移であると結論できる。当日はDIM結晶の結晶構造解析の結果や、他の誘導体の結果を含めてメシチレン誘導体の動的物性に及ぼす置換基効果について総合的に議論する。

参考文献

- [1] 第7回分子科学討論会2013京都 4C02.
- [2] S. Kajigaeshi *et al.*, *Bull.Chem.Soc.Jpn.*, **62**, 439-447(1989).
- [3] O. Hernandez *et al.*, *Acta Cryst.*, **c59**, o445(2003).

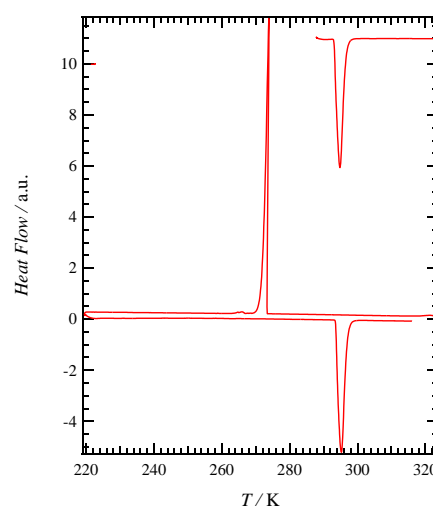


図2 DBMのDSCチャート

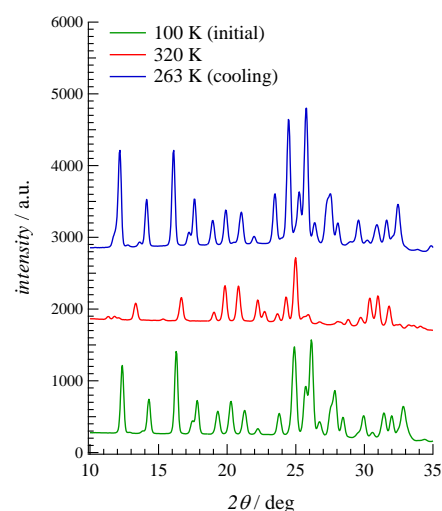


図3 DBMのXRDパターン

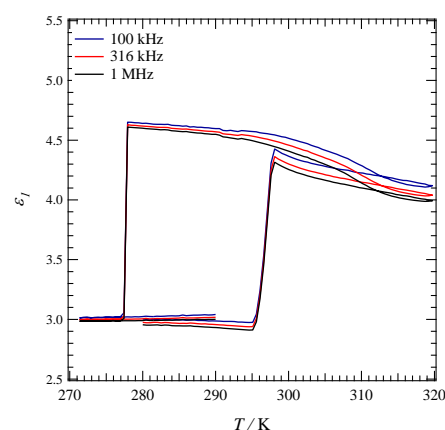


図4 DBMの誘電率の温度—周波数依存性