

2C14

アルキルアミド鎖を導入した三回対称性分子が形成する 分子集合体構造と誘電物性

(東北大院・工¹, 東北大・多元物質科学研究所²)

○赤羽 悟¹, 武田 貴志^{1,2}, 星野 哲久^{1,2}, 芥川 智行^{1,2}

Molecular Assembly Structure and Dielectric Property of Three-fold Symmetrical Molecules with Alkylamide Chain

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

○Satoru Akahane¹, Takashi Takeda^{1,2}, Norihisa Hoshino^{1,2}, and Tomoyuki Akutagawa^{1,2}

【序】 芳香族トリアルキルアミド誘導体は、 π - π 相互作用と vdW 相互作用および分子間水素結合に起因したナノファイバーやデスクロティックカラムナー液晶相といった一次元分子集合体を形成し、アルキルアミド基の分極反転に由来した強誘電物性を発現する事が報告されている^{[1], [2]}。当研究室では、水素結合性の分子集合体における配列および分子運動制御と多重機能性発現へのアプローチとして、多様な π 電子骨格にアルキルアミド基を導入している^[3]。本研究では、非平面構造を有する三回対称性分子に 3 本のアルキルアミド基を導入した分子 **1** と **2** を合成し、その分子集合体構造と誘電物性に関する検討を行ったので報告する。

【実験】 分子 **1** および **2** は、対応するアルコールおよびアミンをアセトンまたはジクロロメタン中で酸クロリドと反応させることで合成した。両分子の相転移挙動を TG および DSC によって評価し、その分子集合体構造を偏光顕微鏡観察および VT-PXRD 測定から検討した。また、交流インピーダンス法による誘電物性の測定および分極-電場曲線の測定から、分子集合体中における動的挙動について検討した。

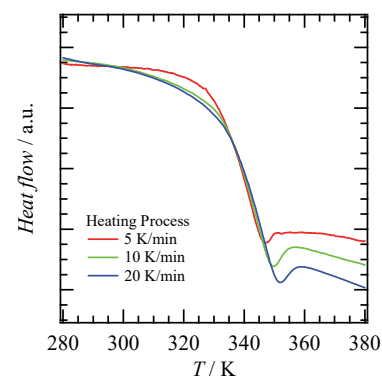
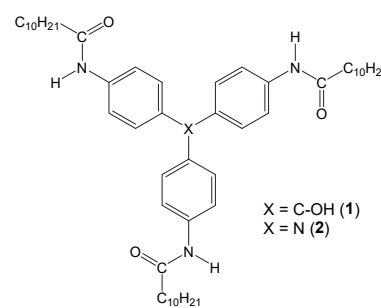


Figure 1. 分子 **1** の DSC

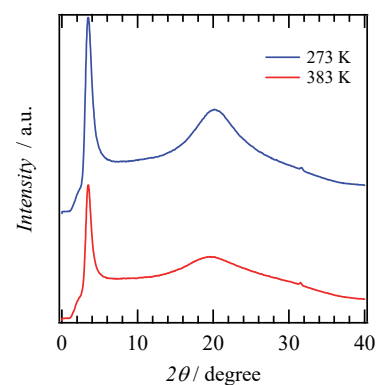


Figure 2. 分子 **1** の PXRD

【結果と考察】分子 **1** の DSC 曲線は、340 K 近傍で温度掃引速度に依存したベースラインのシフトを示し、偏光顕微鏡観察および PXRD パターンから、この温度域でガラス-柔粘性結晶間の転移を伴う事が明らかとなった (Figs. 1 and 2)。また、誘電率測定では 340 K 付近から誘電率の虚部 ϵ_2 の増加が見られ、周波数に依存した誘電ピークの極大が出現した (Fig. 3)。この誘電緩和から得られる緩和時間 τ は、非アレニウス型の温度依存性を示し、VFT 式 (eq. 1) により、 $T_0 = 329$ K と算出された (Fig. 4)。以上の誘電緩和挙動から、ガラス転移温度以上においてアルキルアミド基の熱活性型の分子運動の存在が示唆される。一方、分子 **2** では、明瞭な結晶-等方性液体間の相転移が 483 K に出現し、分子集合体構造が分子 **1** とは大きく異なると考えられる (Fig. 5)。アルキルアミド置換トリフェニルアミン誘導体は、分子が一次元に配列することで、中心骨格の三回対称性に由来したねじれスメクチック型のパッキング構造をとることが報告されている^[4]。しかしながら、分子 **2** の誘電率測定では、アルキルアミド基の回転運動に由来した誘電異常は見られなかった (Fig. 6)。当日の発表では、分子中心骨格の分子構造に由来したパッキング様式の変化と分子運動の自由度に関する考察を行う。

$$\tau(T) = \tau_{\infty} \exp\left(\frac{B}{T - T_0}\right) \quad (1)$$

【記号】 τ : 緩和時間, τ_{∞} : 高温極限における緩和時間, B , T_0 : フィッティングパラメーター

【参考文献】[1] Y. Yasuda, *et al.*, *Chem. Lett.* **1996**, 25, 575.
 [2] R. P. Sijbesma, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 6892.
 [3] H. Anetai, *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **2015**, 6, 1813. [4] N. Giuseppone, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136, 11382.

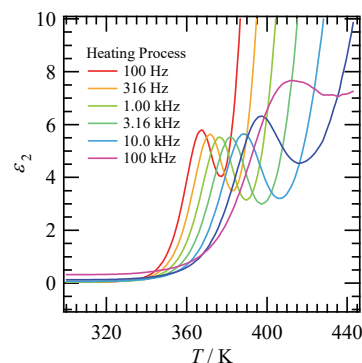


Figure 3. 分子 **1** の誘電率 (ϵ_2) の温度一周波数依存性

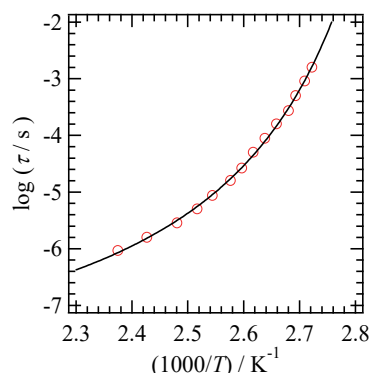


Figure 4. 分子 **1** の緩和時間の温度依存性

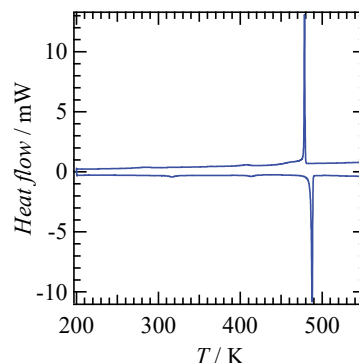


Figure 5. 分子 **2** の DSC

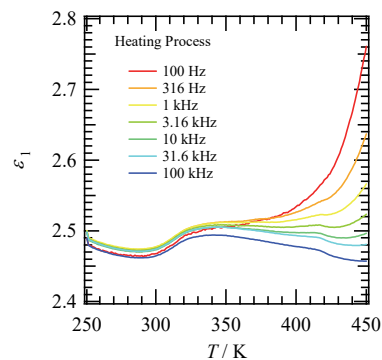


Figure 6. 分子 **2** の誘電率 (ϵ_1) の温度一周波数依存性