

## 非平面型アルキルアミド置換ヘリセン誘導体の強誘電性

<sup>1</sup>東北大院工, <sup>2</sup>東北大多元研, <sup>3</sup>東北大院薬

○姉帯勇人<sup>1</sup>, 武田貴志<sup>1,2</sup>, 星野哲久<sup>1,2</sup>, 小林東史<sup>3</sup>, 斎藤望<sup>3</sup>, 重野真徳<sup>3</sup>, 山口雅彦<sup>3</sup>,  
芥川智行<sup>1,2</sup>

## Ferroelectricity of Non-planar Alkyl-amide Substituted Helicene Derivative

○Hayato Anetai<sup>1</sup>, Takashi Takeda<sup>1,2</sup>, Norihisa Hoshino<sup>1,2</sup>, Higashi Kobayashi<sup>3</sup>, Nozomi Saito<sup>3</sup>, Masanori Shigeno<sup>3</sup>, Masahiko Yamaguchi<sup>3</sup>, Tomoyuki Akutagawa<sup>1,2</sup>

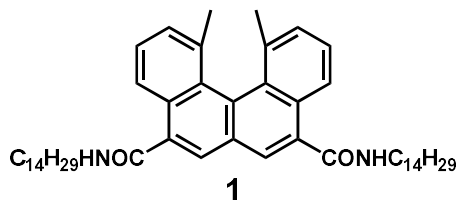
<sup>1</sup> Graduate School of Engineering Tohoku University, Japan

<sup>2</sup> IMRAM, Tohoku University, Japan

<sup>3</sup> Graduate School of Pharmaceutical Sciences, Tohoku University, Japan

**【Abstract】** Alkylamide-substituted benzene and/or pyrene derivatives showed liquid crystalline (L.C.) phase through both the hydrogen-bonding and  $\pi$ -stacking interactions. In L.C. phases, application of alternate current (AC) voltage changed the direction of hydrogen-bonding alkylamide-chains and also dipole moments, resulting in the hysteresis loops in the electric field – polarization ( $P$ - $E$ ) curve. Only the  $\pi$ -planar arene derivatives bearing alkylamide-chains have been reported as the ferroelectric materials. Herein, we focused on non-planar helicene derivative bearing alkylamide chains (**1**), which preparation and physical properties were examined. Thermal property of **1** in the DSC measurements showed the existence of L.C phase from 330 to 420 K and the dielectric properties revealed anomaly around solid-L.C. phase transition temperature. The  $\epsilon_1$ -value gradually decreased by increasing in the temperature, and rapid  $\epsilon_1$  enhancement was observed at L.C. phase above 400 K for the low-frequency measurements around 1 kHz due to slow molecular motion of alkylamide-chains. When the AC voltage was applied at 413 K, the  $P$ - $E$  hysteresis loop was observed as a characteristic ferroelectric state, where large remanent polarization was appeared at low frequency measurements.

**【序】** 直鎖のアルキルアミド基を置換したベンゼン誘導体(BC)とピレン誘導体(PC)は<sup>[1, 2]</sup>、アルキルアミド基の分子間水素結合とアレーン部位の $\pi$ スタック相互作用により自己組織化し、カラムナー液晶相を形成する。当研究室では、これらの液晶化合物に交流電圧を印加する事で、電場一分極( $P$ - $E$ )測定において、強誘電性を発現することを報告した。この強誘電性は、カラム方向に形成したアルキルアミド基間の分子間水素結合が交流電場に応答して反転し、分極反転する事で発現する。本研究では、非平面型の $\pi$ 電子化合物が形成する特異な分子集合体構造に着目し、アルキルアミド基を導入したヘリセン誘導体(**1**)を合成し、その分子集合体構造と物性の評価を行った。



**【実験】** 分子 **1** は、既報を参考に合成した<sup>[3]</sup>。TG 測定・DSC 測定・偏光顕微鏡(POM)観察から、分子 **1** の熱物性を評価した。サンドイッチ型の ITO 基板を用いて、分子 **1** の誘電率の温度一周波数依存を測定し、強誘電性の測定も同様の ITO 基板を用い、 $P$ - $E$  測定を行った。また、溶液中での分子の会合挙動を評価するため、NMR・UV-vis・蛍光スペクトル測定を行った。

**【結果・考察】**分子**1**は、アイボリーの粉末固体として得られた。粉末の熱安定性を評価するため TG 測定を行ったところ、分子**1**は 517 K で分解する事が判明し、その高い熱安定性が確認された。この結果を元に、173~500 K の温度域における DSC 測定から、相転移挙動を調査した(Fig. 1)。分子**1**は、加熱および冷却時に、3 つの相転移ピークを示し、可逆な相転移の存在を確認した。次に、液晶相の発現を確認するため、POM 観測を行った。中間相である 413 K において、液晶相に特徴的な流動性とテクスチャーが確認され、433 K 以上の温度では複屈折の異方性が消失し、等方性液体への転移が確認された。このことから、分子**1**は、 $T_2$  から  $T_3$  の温度域で液晶相を有する事が示された。

分子**1**が BC や PC と同様の液晶性を示したことから、誘電率の温度依存性を評価した(Fig. 2)。誘電率の実部である  $\epsilon_1$  は、温度上昇に伴い減少し、固相—固相転移では誘電異常が出現しないが、固相—液晶相転移では誘電異常が不連続な変化として観測された。また、370 K 付近から低周波数における  $\epsilon_1$  の急激な上昇が見られ、これは等方性液体に相転移する前の分子運動を反映した結果と考えられる。同様な  $\epsilon_1$  の変化は、PC でも見られ、分子**1**が強誘電性を示す可能性が示唆された。次に、 $P$ - $E$  測定から、強誘電性の評価を行った。分子**1**は 343 K 以上の温度域で、強誘電体に特徴的なヒステリシスループを示し、残留分極の値は温度上昇に伴い増加した。これは、分子間水素結合により短距離的に固定されたアルキルアミド基の分子回転が、温度上昇により容易に熱励起されるためと考えられる。これは、 $\epsilon_1$  の結果と  $P$ - $E$  測定の周波数依存性からも支持される。10 Hz のヒステリシス測定では強誘電性は確認されないが、より遅い 0.1 Hz ではヒステリシスが出現する。以上の結果から、ラセミ体の非平面分子**1**は、液晶性と強誘電性の両者を示す事が明らかとなった。また、分子**1**の残留分極値は、PC の値(1.7  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )よりも大きく、特異な分子構造が強誘電性に影響を与えていると考えられる。

クロロホルム溶液中の分子**1**の NMR・UV-vis・蛍光スペクトルは、バルク状態で見られた様な、分子間水素結合由来の分子会合状態に起因する大きなスペクトル変化は確認されなかった。これは、PC とは大きく異なる結果であり、溶液中においても非平面構造の効果が、分子会合に大きな影響を及ぼしていると考えられる。

#### 【参考文献】

- [1] H. Anetai, T. Akutagawa *et al.* *J. Phys. Chem. C* **118**, 21204 (2014).  
 [2] H. Anetai, T. Takeda, T. Akutagawa *et al.* *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 1813 (2015).  
 [3] M. Yamaguchi, T. Miyashita *et al.* *Tetrahedron* **55**, 14855 (1999).

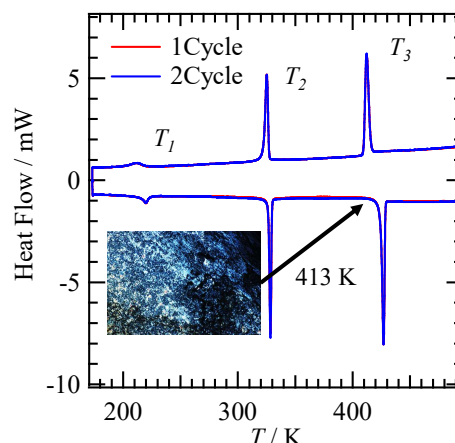


Fig.1 分子**1**のDSC曲線と413 KでのPOM画像

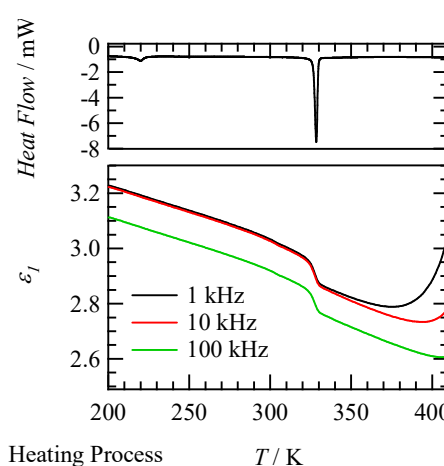


Fig. 2 分子**1**の誘電率の温度—周波数依存測定

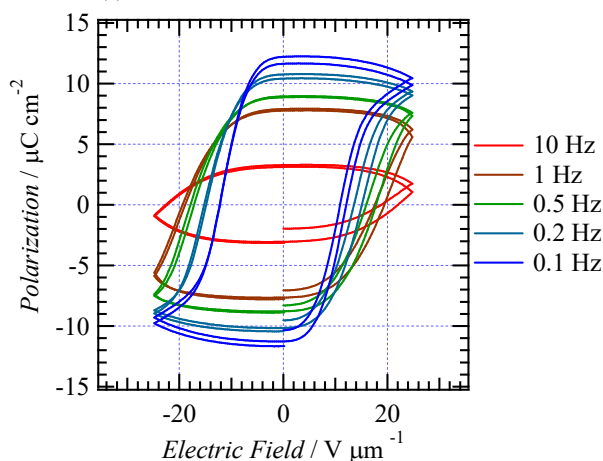


Fig. 3 分子**1**の $P$ - $E$ の周波数依測定 (@ 423 K)