

アルキルアミド基を有する3回対称性アルコールおよびアミン誘導体の分子集合体構造と誘電応答

¹東北大院工, ²東北大多元研

○赤羽悟¹, 武田貴志^{1,2}, 星野哲久^{1,2}, 芥川智行^{1,2}

Molecular Assembly Structures and Dielectric Properties of Three-Fold Symmetrical Alcohol and Amine Derivatives bearing Alkylamide-Chains

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

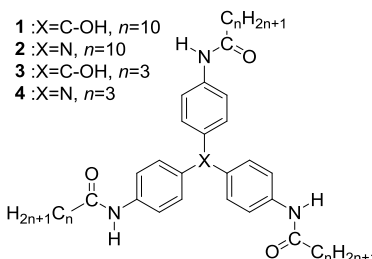
¹Graduate School of Engineering, Tohoku University, Japan

²Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, Japan

【Abstract】 Molecular assembly structures have been dominated by the intermolecular interactions such as electrostatic, hydrogen-bonding, π - π stacking, van der Waals interactions, and so on. Structural units of alkylamide group are useful to design an interesting molecular assembly structures and bulk dielectric properties. For instance, π -conjugated molecules such as benzene and pyrene derivatives bearing $-\text{CONHC}_n\text{H}_{2n+1}$ chains, have been examined for fabricating nanofiber, organogel, and ferroelectrics. However, there are a few reports for alkylamide-substituted nonplanar molecules. Herein, we synthesized alkylamide-substituted aromatic alcohols and amine derivatives, and its phase transition behavior and dielectric responses were examined. Two kinds of $-\text{NHCOC}_{10}\text{H}_{21}$ substituted non-planar π -molecules with C-OH and N central core indicated the plastic crystalline and long-range ordered crystalline phases. To investigate the molecular assembly structures, X-ray diffraction measurement was performed on $-\text{NHCOC}_3\text{H}_7$ substituted derivatives. Dynamic molecular motions were observed in the dielectric response of plastic crystalline phase.

【序】芳香族トリアルキルアミド誘導体は、 π - π 相互作用、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などの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する強誘電物性を発現する^{[1], [2]}。当研究室では、水素結合性の分子集合体に着目した分子配列および分子運動状態の制御と多重機能性発現の観点から、多様な π 電子骨格へのアルキルアミド基の導入を検討している^[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鎖を導入した分子 **1-4** 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 **1-4** は、対応するアルコールおよびアミン誘導体と酸クロリドをアセトニトリルまたはジクロロメタン中で反応させることで合成した。それぞれの分子の相転移挙動を TG および DSC 測定から評価し、その分子集合体構造は偏光顕微鏡観察および PXRD 測定より検討した。また、分子 **1** と **2** について、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誘電秩序状態に関する検討を試みた。さらに、分子 **3** と **4** では、単結晶 X 線構造解析を用いて分子配列様式を決定し、分子 **1** と **2** の分子集合体構造との相間について考察した。



【結果・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た(Fig. 1)。偏光顕微鏡観察および PXRD 測定から、この温度域でガラス-柔粘性結晶間の相転移が生じる事が明らかとなった。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. 2a)。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. 2b)。以上、分子 **1** の誘電応答に関する検討では、ガラス転移温度以上における分子全体の並進-回転運動などの熱活性型の分子運動の存在が確認された。

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

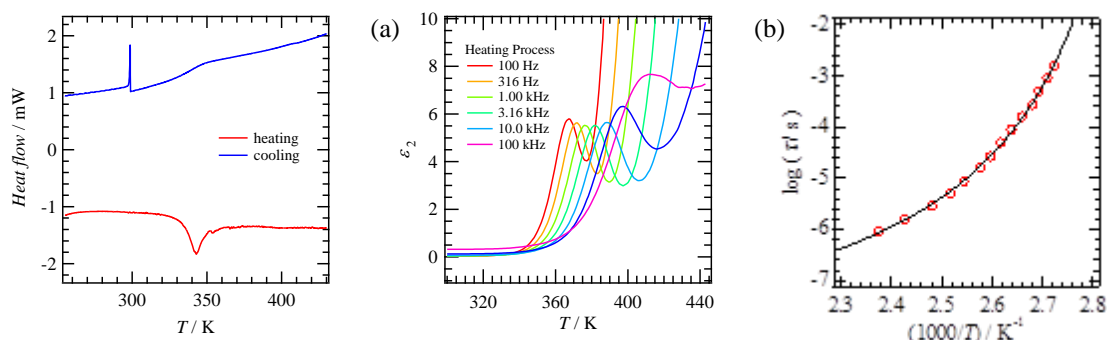


Fig. 1. DSC measurement of **1**

Fig. 2. Dielectric properties of compound **1**. a) Temperature- and frequency-dependent imaginary part of dielectric constant (ϵ_2). b) Temperature-dependency of relaxation time (τ)

分子 **2** の DSC 測定では、483 K に明瞭な結晶-等方性液体間の相転移が出現し、分子 **1** とは大きく異なる分子集合体構造を形成していると考えられる(Fig. 3)。アルキルアミド置換トリフェニルアミン誘導体では、プロペラ状の分子骨格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]。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ず(Fig. 4)、アミド基間の水素結合による密なスタッキング構造の存在が示唆された。当日の発表では、分子 **3** と **4** の単結晶 X 線構造解析から、分子 **1** と **2** の分子集合体構造についての考察を行い、分子構造とパッキング様式および分子運動との相関について詳細に述べる。

【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. Giuseppe, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136, 11382.

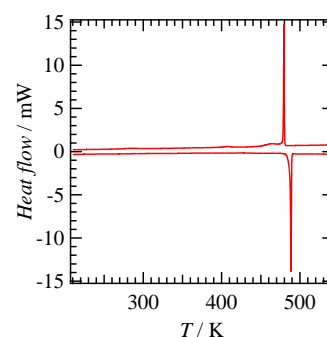


Fig. 3. DSC measurement of **2**

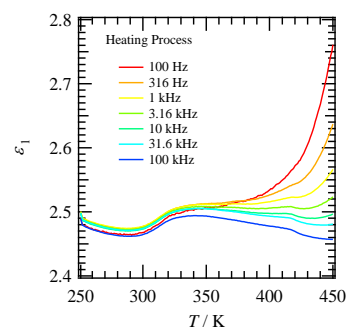


Fig. 4. Temperature- and frequency-dependent imaginary part of dielectric constant (ϵ_2) of compound **2**.