

グアニジニウム–アルキルスルホン酸塩の 分子運動と誘電応答

¹東北大院工, ²東北大多元研

○小林貴博¹, 星野哲久^{1,2}, 武田貴志^{1,2}, 芥川智行^{1,2}

Molecular Motion and Dielectric Response of Guanidinium – Alkylsulfonates

○Takahiro Kobayashi¹, Norihisa Hoshino^{1,2}, Takashi Takeda^{1,2}, Tomoyuki Akutagawa^{1,2}

¹Graduate School of Engineering, Tohoku University, Japan

²IMRAM, Tohoku University, Japan

【Abstract】 Guanidinium-ethoxysulfonate salt showed ferroelectricity through the molecular rotation of anions in the solid state. Herein, we prepared various guanidine-sulfonate salts by the modification of sulfonate anions, whose phase transition behaviors and molecular arrangements were examined by DSC and single crystal X-ray structural analyses. A correlation between the molecular motion and dielectric response of these crystals was evaluated and discussed. Among them, guanidinium-ethanesulfonate salt had a crystal system of centrosymmetric monoclinic $C2/m$ with nonpolar space group, where the two-dimensional hydrogen-bonding sheet structure through the intermolecular hydrogen-bonding interaction was observed in the ab plane and each layer was stacked along the c axis. The DSC chart showed the reversible phase transition peaks around 310 K, which was achieved by the molecular rotation of C_2H_5 - group of ethanesulfonate anion.

【序】 グアニジニウムカチオンは、平面型の3回対称性の水素結合サイトを有し、カチオン–アニオンから成る超分子構造の形成に広く用いられている。また、多くのスルホン酸アニオンとの塩が、分子間水素結合による2次元シート構造を形成することが知られている。中でも、グアニジニウム–エトキシスルホン酸塩は、エトキシ基の分子回転運動により、強誘電性が発現することが報告されている。¹ 多様なグアニジニウム–スルホン酸塩の結晶構造が報告されているが、その相転移挙動および分子運動と物性相関は十分には検討されていない。本研究では、メチルおよびエチルスルホン酸とグアニジニウムを組み合わせる事で、1:1の組成を有する2種類のイオン性結晶 **1** および **2** を作製した (Fig. 1)。結晶中で、メチル基およびエチル基の分子回転運動が存在する場合、前者は双極子モーメントを変化させないのに対して、後者は双極子モーメントを変化させる。両者の、相転移挙動と分子配列様式の相関、および結晶中の分子運動と誘電応答に関する検討を試みた。

【方法】 塩 **1** と **2** は、既報に従って合成し、² 蒸発法により良質な単結晶の成長を行った。DSCは掃引速度 5 K min^{-1} で測定し、温度可変単結晶 X線結晶構造解析および粉末 X線回折から、相転移に伴う構造変化を評価した。誘電率の温度–周波数依存性は、ペレットおよび単結晶試料に対して、273 ~ 363 K、掃引速度 2 K min^{-1} 、周波数領域 1 kHz ~ 1 MHz の測定条件で評価した。

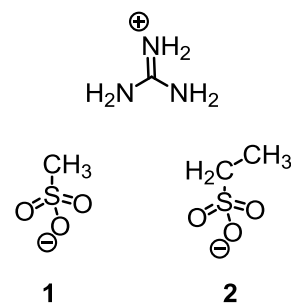


Fig. 1. Molecular structures.

【結果・考察】 塩 **1** と **2** の単結晶 X 線結晶構造解析から、分子配列様式の検討を行った。いずれの結晶も、100 K における空間群は対称心を有する $C2/m$ であり、分子間水素結合による 2 次元シートを ab 面内に形成し、 c 軸方向に 2 次元シートが積層していた (Fig. 2)。DSC 測定から、塩 **2** では 310 K 付近に可逆な固相—固相転移が存在することが明らかとなった (Fig. 3)。一方、塩 **1** は、相転移ピークは観測されなかった。DSC から、低温相と高温相が存在した塩 **2** の結晶中における分子運動を評価するため、温度可変 XRD の測定を行った。塩 **2** では、低角側のブラッグ反射が、高温相では消失した。これは、エチル基の分子回転運動により、みかけの分子の対称性が増したためと説明できる。従って、高温相は、分子回転運動が存在する無秩序相であると考えられる。

誘電率は、双極子モーメントの運動を反映する事から、ペレット試料を用いて誘電率の温度—周波数依存性を測定した。塩 **1** では、DSC の結果と同様に誘電異常が出現しなかったのに対し、塩 **2** では 310 K 付近で誘電異常が出現し、DSC における相転移挙動と一致した (Fig. 4)。また、低周波数ほど顕著な誘電応答が見られることから、固体中で遅い分子運動が存在している。以上の結果から、塩 **2** ではエチル基の分子回転運動が秩序—無秩序型の相転移の起源となっていると考えられる。塩 **2** の単結晶 X 線結晶構造解析より、エチル基の配向は、 b 軸方向に反強誘電的になっていた。誘電応答がエチル基の分子回転によるものであれば、単結晶を用いた誘電率に異方性が生じると考えられる。そこで、エチル基の回転軸に垂直な方向である a 軸に電場を印加して誘電率を測定したところ、DSC のピークに対応する誘電異常が出現した。一方、回転軸に平行な方向に電場を印加した場合、誘電異常は観測されなかった (Fig. 5)。塩 **2** の相転移は、エチル基の分子回転運動に対応した反強誘電体—常誘電体転移である事が明らかになった。当日は、結晶 **1** および **2** の構造—物性相関に加え、1,1,2,2-テトラフルオロブタンスルホン酸、ノナフルオロ-1-ブタンスルホン酸などの他の誘導体とのグアニジニウム塩に関する議論も行う予定である。

【参考文献】

- [1] Szafranski, M.; and Jarek, M. *J. Phys. Chem. B.* (2008) *112*, 3101-3109.
 [2] Russell, V. A. et al. *J. Am. Chem. Soc.* (1994) *116*, 1941-1952.

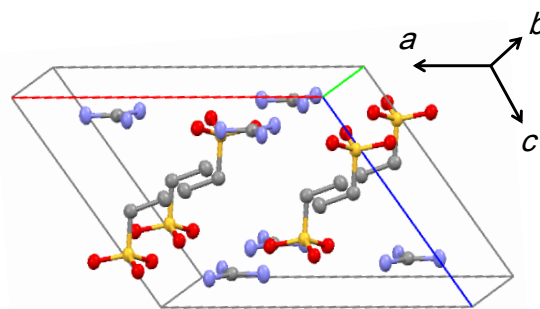


Fig. 2. Crystal structure of salt 2.

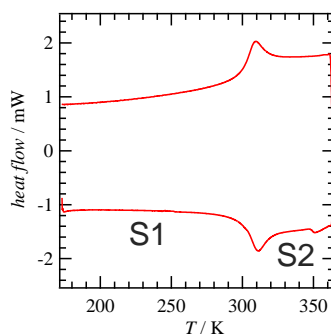


Fig. 3. DSC chart of salt 2.

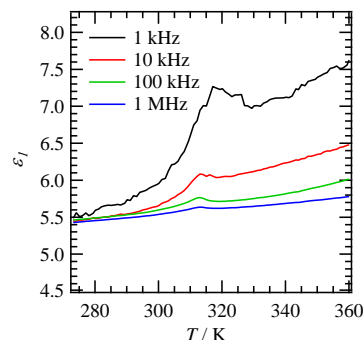


Fig. 4. Pellet dielectric properties of salt 2.

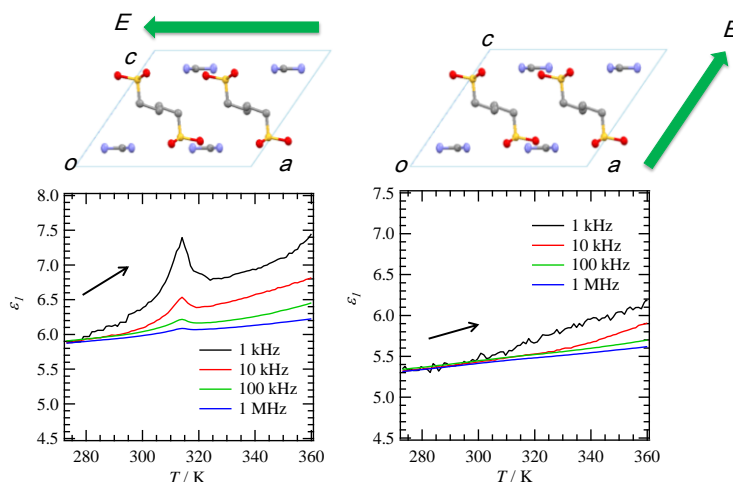


Fig. 5. Single crystal dielectric properties of salt 2.