

自己ドーピング型有機導体TED系の電子状態

¹分子研, ²総研大, ³物材機構
浅田瑞枝¹, ○中村敏和^{1,2}, 小林由佳³

Electronic states of self-dope type organic conductors, TED

Mizue Asada¹, ○Toshikazu Nakamura², Yuka Kobayashi³

¹Institute for Molecular Science (IMS), Japan

²SOKENDAI (The Graduate University for Advanced Studies), Japan

³National Institute for Materials Science (NIMS), Japan

【Abstract】 So far, we investigated the electronic structure of novel type of organic conductors, ammonium tetrathiafulvalene carboxylate (TTF⁺COO⁻) and its and tetrathiapentalene derivative (TPPCOO). The pristine TTF⁺COOH and TPPCOOH molecules are closed-shell. But self-doped type carrier was generated by substitution of the end group of (NH₃⁰) with (NH₄⁺), which is regarded as a charge-reservoir. We found that TTF⁺COO system is a narrow-gap semiconductor because of 1D instability, while TPPCOO shows a stable metallic state down to 2K. Recently, Kobayashi developed new family of single component electroactive molecules, zwitterionic tetrathiafulvalene extended dicarboxylate radical (TED-X). They show very high conductivity even at room temperature. The most characteristic feature of TED-X is that the carrier concentration of the system can be controlled within the same framework. In this paper, we perform ¹H-NMR and high-field ESR and measurements and discuss the mechanism of the competed electronic phases.

【序】 我々は self-dope 型有機導体(TTF⁺COO)[(NH₄⁺)_{1-x}(NH₃⁰)_x], (TPPCOO)₂[(NH₄⁺)_{1-x}(NH₃⁰)_x]系の電子状態研究を行ってきた. TTF⁺COO-NH₄, TPPCOO-NH₄ 分子そのものは本来閉殻であるが, ある条件下で結晶化させると部分的に (NH₄⁺)が (NH₃⁰) に置き換わることにより, 電荷が注入される. 我々は強磁場 ESR (W-band : 95GHz) や ¹H-NMR 測定を行うことにより, TTF⁺COO 系ではナローギャップ半導体が, TPPCOO 系では金属状態が実現していることを明らかにしてきた[1-3]. 最近, 小林らによって新規なジカルボン酸系(TTF-TTF⁺)(COOX)(COO⁻) (TED-X : Fig.1) が開発された[4]. この系は単一成分系であるが双性イオンであり, 末端カルボシキル基のプロトン脱離により TTF 骨格に伝導キャリアが注入される. また, 試料調整条件の違いにより生成されるキャリア量が変わり伝導挙動が変化する. 加えて, ジカルボシキル基を Li 化し, LiOH を用いて作成した TED では, 低温まで金属状態を維持する試料も得られている⁴. これらの一連の TED-X 系に関して我々は, 磁気的な観点からの研究を進めている.

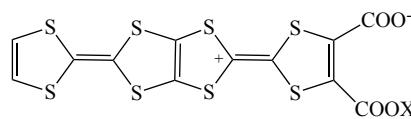


Fig. 1. Molecular Structure of TED-X.

【実験】

試料の合成は既報[4]の通りである. 測定はすべて粉末試料で行っている. パルス ¹H-NMR 測定は Thamway 社 PROT 1 分光器, Oxford Instruments Teslatron H Magnet, および自作プローブを用いて行った. W-band (95GHz) ESR ならびに X-band (9.5GHz) ESR 測定は分子研機器センター保有の Bruker E680 ならびに E5000 分光器で行った[5]. ESR 吸収線形は EasySpin[6]を用いて解析を行っている.

【結果・考察】

伝導度の異なる2種のTED-H, ならびに重水素化を行ったTED-D, Li化を行ったTED-Li系のTED-X系に関して磁気測定を行った.

低温まで金属状態を維持する試料よりやや伝導性が悪く低温で電気抵抗が上昇する系に対して行った $^1\text{H-NMR}$ のスピン格子緩和率 T_1^{-1} の温度依存性をFig.2に示す. 緩和時間は2成分あるように思われ, 遅い成分, 速い成分, initial-slope(加重平均に相当)を図示している. 8K近傍でNMR緩和率のピークが観測され, 磁気秩序転移が示唆される. SQUID磁束計による磁化率測定では, によるこの異常は, 8Kで磁化率のhumpが観測され, 8K以下で磁化率がやや増大する. また磁化の磁場依存性からは弱強磁性的な振る舞いが観測され, やはり反強磁性的な磁気秩序の存在を支持している. 一方で, 低温まで金属状態を維持する試料には $^1\text{H-NMR}$ のスピン格子緩和率の異常は見られない. また, 絶対値は大きくなっており, 状態密度が増加している, つまりキャリア注入が進んでいる事を示唆している. 一方で, 電気伝導度の悪いTED-Liではスピン格子緩和率の絶対値は小さく, 逆に状態密度が低いと考えられる. このように, 電気伝導度ならびにスピン格子緩和率は, キャリア注入と一定の相関があるように思われる.

これまでのself-dope型有機導体は, キャリア濃度は試料にお任せで, コントロールするのが容易ではなかった. このTED-Xはキャリア濃度をコントロールしうる可能性がある. 相転移を示すのも興味深く, キャリア濃度との相関は興味深い. 電場印加のデバイス状態などを除けば, バルクの有機導体としては非常に珍しい系であると言える. 当日は, 伝導挙動の違う試料に対する一連の $^1\text{H-NMR}$ 等の結果から, 低温電子状態の違いを議論する.

【謝辞】

分子研のESR, SQUIDの装置は文部科学省ナノテクノロジープラットフォームの分子・物質合成プラットフォーム事業支援を受けている [5].

【参考文献】

- [1] T. Nakamura, K. Furukawa, T. Terauchi, and Y. Kobayashi, Phys. Status Solidi RRL 9 (2015) 480–484
- [2] T. Terauchi, S. Sumi, Y. Kobayashi, T. Nakamura, K. Furukawa and Y. Masaki, Chem. Commun., 50 (2014) 7111–7113.
- [3] K. Furukawa, T. Nakamura, Y. Kobayashi and T. Ogura, J. Phys. Soc. Jpn. 79 (2010) 053701 (4 pages).
- [4] Y. Kobayashi, T. Terauchi, S. Sumi and Y. Matsushita, Nature Materials. 16 (2017) 109–114.
- [5] <http://nanoims.ims.ac.jp/ims/index.html>
- [6] <http://www.easyspin.org>

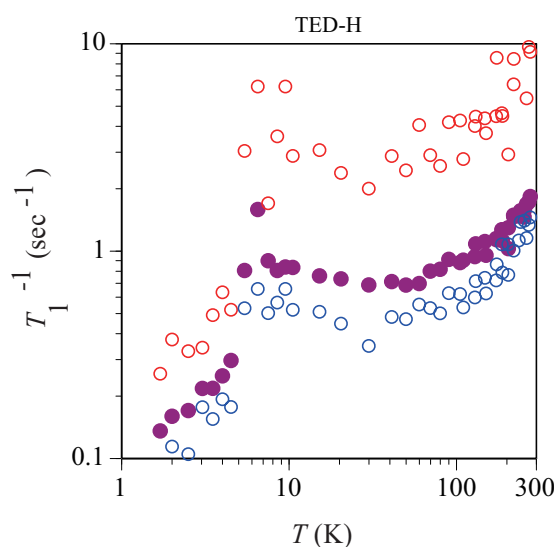


Fig. 2. Temperature dependence of $^1\text{H-NMR}$ relaxation rate of TED-H

Triptycene derivative based Metal-Organic Frameworks: Unusual Topologies and Electronic Properties

○Zhongyue Zhang¹, Kunio Awaga²,

¹ *Department of Chemistry, Research Center for Materials Science, Nagoya University, Japan*

² *Department of Chemistry and Integrated Research Consortium on Chemical Sciences, Nagoya University, Japan*

[Abstract]

Research of two-dimensional (2D) semiconductive metal-organic frameworks (MOFs) has been an attractive topic for coordination chemists and material scientists, as these materials intrinsically and perfectly combine two important features: porosity and conductivity together within a sole material. Hence, various applications, such as electrocatalysis, FET devices, chemiresistive sensors and supercapacitors have been pursued for these materials. However, with a rigid planar structure, triphenylene derivative ligands tend to create two-dimensional layered graphene analogue structures with strong π - π interactions and leave little space for chemists to introduce any manipulation. To create some MOFs with potential electric and magnetic properties, herein we introduce a new series of ligands: triptycene derivatives and MOFs based on these ligands. Similar to the triphenylene ligands, triptycene derivatives get spontaneously oxidized and form a triradical linkage in the scaffolds, in contrast, absence of strong intermolecular π - π interactions has resulted 3-D MOF structures with rare topologies and unprecedented connectivity.

[Introduction]

The study of topological insulators has become an extremely hot topic of condensed matter physics, as these materials have unusual band structures like Dirac cones, and exotic electronic properties. To date, most topological materials are solid-state semiconductors, like Bi_2Te_3 , and their band structure is determined by the topology of crystal structures. Very few works have been concerning the construction of interesting topologies with molecule-based materials. On the other hand, in the field of metal-organic frameworks (MOFs), people have established a mature crystal engineering method to build porous coordination networks with desired topologies, but no effort has even been performed to examine the physical properties that arises from these topologies. This research intends to combine the crystal engineering strategies with the study of topological materials, to develop a synthetic strategy of functional MOFs with special topologies, such as Kagome and gyroid, and to understand the relationship between the topologies of MOFs and their electronic and magnetic properties.

In practice, this research focuses on the preparation of triptycene derivative based metal-organic frameworks (MOFs). The triptycene molecule has a rigid structure and a 3-fold axis of rotation, therefore, combining with transition metals with different coordination environment preferences, such as square planar, tetrahedral and octahedral, coordination networks with various topologies, including Kagomé lattices and gyroid structures. Triptycene derivatives have a same feature: when forming a coordination polymer, the ligand will get partially oxidized and form an organic radical with multiple spins. With the special topology of these networks, interesting physical properties, such as high conductivity, molecular magnetism, exotic band structures and Dirac cones, spin frustration and spin liquids may be observed.

[Methods]

Preparation and characterization of the MOFs: To date, two ligands, hexahydroxy triptycene (TripOH-H) and hexahydroxy 13,14-dimethyltriptycene (TripOH-Me) were prepared according to the literature methods. (Fig. 1) Metal-organic frameworks with transition metals were prepared via hydrothermal methods and slow diffusion methods. In these reactions, metal acetate complexes were used to deprotonate the triptycene ligands and the ligands got spontaneously oxidized by air during the hydrothermal reactions and diffusion. Crystals or crystalline powders were collected and subjected to single crystal XRD, PXRD, SEM and TEM measurements to determine their structures and morphologies.

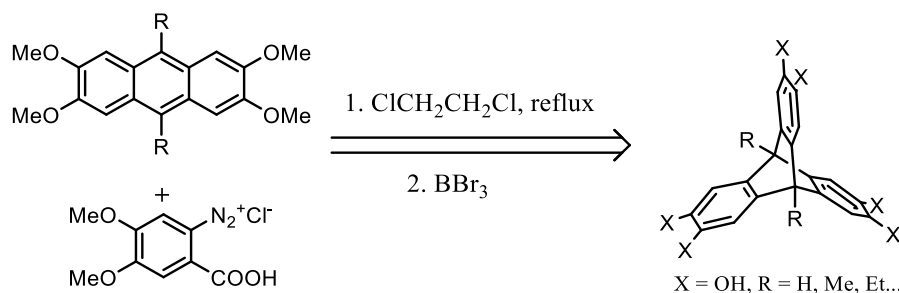


Fig. 1. Preparation of hexahydroxy triptycene derivative ligands.

[Results and Discussion]

Unlike the reported 2D semiconductive MOFs, by varying the metal cations and axial R-groups of the ligand, structures with different topologies could be obtained. In the case of Ni-TripOH-H, SEM image suggested a prism crystal with tetragonal unit cells. For Ni-TripOH-Me, two phases could be found by manipulating the solvent and reaction time. The single crystal of phase B was obtained, and the structure was determined. (Fig. 2) The structure consists the triradical form of TripOH-Me bridging octahedral coordinated Ni(II) with two water molecules filling the coordination sphere. Two type of 1-D rectangular channels are found, one with a dimension of 1.8nm × 1.2nm, and the other with a dimension of 0.7 × 0.6nm. It is noteworthy that the 3-D structure is composed by interweaved ladders, which are not covalently bonded but connected with radical interactions. Therefore, chains of

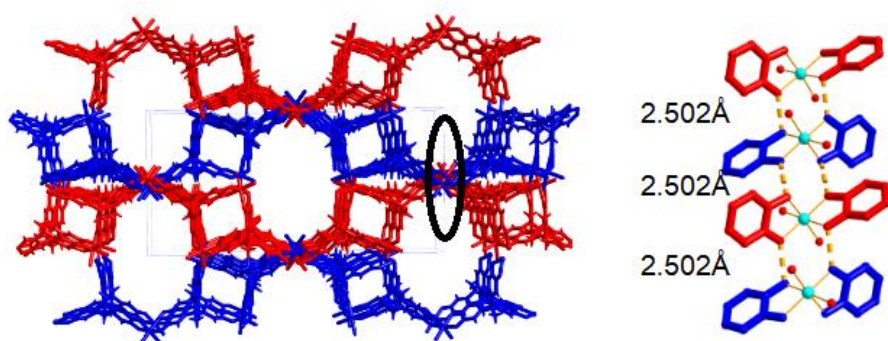


Fig. 2. Structure of Ni-TripOH-Me MOF and an illustration of radical chains in the structure.

continuously interacting radicals are formed in the structure, which provides potential electron conducting pathways.

[References]

- [1] B. Ghanem *et al. Macromolecules* **43**, 5287 (2010).
- [2] D. Sheberla *et al. J. Am. Chem. Soc.* **136**, 8859(2014).

ジアニオン性ナフタレンジイミド誘導体の分子配列と電子移動特性

¹東北大院工, ²東北大多元研, ³京都大院工○川崎渉¹, 武田貴志^{1,2}, 星野哲久^{1,2}, 松田若菜³, 関修平³, 芥川智行^{1,2}

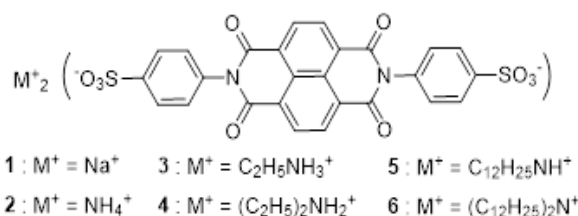
Packing Structures and Electron Transport Properties of Dianionic Naphthalendiimide Derivatives

○Ayumi Kawasaki¹, Takashi Takeda^{1,2}, Norihisa Hoshino^{1,2}, Wakana Matsuda³, Shu Seki³, Tomoyuki Akutagawa^{1,2}¹ *Graduated School of Engineering, Tohoku University, Japan*² *IMRAM, Tohoku University, Japan*³ *Graduated School of Engineering, Kyoto University, Japan*

【Abstract】 The excellent n-type semiconducting property has been reported in naphthalenediimide (NDI) π -framework. Since the performance of organic semiconductors is mainly dominated by the packing structure of each π -molecule, precise control in the molecular assembly structures should be one of the important points of view to increase the device performance. Various types of molecular assembly structures can be designed by introducing the ion pairing units into NDI π -framework. Herein, we prepared phenylsulfonate substituted NDI derivatives (**1**) by combining with two molar of alkylammonium, Na^+ , and NH_4^+ cations, which physical properties were compared to each other. From the single crystal X-ray structural analyses and PXRD patterns, the molecular structure of the counter cations affected the molecular assembly structures of NDI π -framework. According to the FP-TRMC and the TAS measurements of thin films, the charge mobility can be controlled by the chemical designs of the counter cations.

【序】 有機半導体は、柔らかい・軽い・加工性がよいなどの特徴を有し、次世代デバイスへの応用の観点から注目されている。高い電子受容性を有するナフタレンジイミド(NDI)骨格は、n型半導体として広く用いられている。有機半導体の性能は、分子のパッキング様式に強く依存することが知られており、NDI骨格への官能基の導入による物性制御および分子集集体制御に関する研究が活発に行われている。本研究では、カチオン-アニオン静電相互作用に着目し、カウンターカチオン交換反応を用いた多様な分子集集体構造の簡便な作製を試みた。イオン対を有する bis(benzensulfonate)-NDI (**BS-NDI**²⁻)に着目し、カチオンとアニオンの組成比 2 : 1 の塩に対してその分子集集体構造と物性に関する評価を行ったので報告する。

【実験】 既報に従い、Na 塩 **1** を合成し^[1]、アンモニウムおよび対応するアルキルアンモニウムの 2 : 1 塩をカチオン交換反応により合成した。得られた塩に対して熱耐性と電気化学特性を、TG と CV 測定から評価し、XRD 測定および単結晶 X 線構造解析から結晶および薄膜状態の分子集集体構造の検討を行った。また、電子移動度は、FP-TRMC および TAS 測定により得た。FP-TRMC 法は、パルスレーザー照射によっ

Scheme 1 Molecular structure of salts **1** – **6**.

てキャビティ内のサンプルにキャリアを発生させ、マイクロ波によりキャリア伝導度をプローブする手法である。サンプルの全移動度 $\phi\Sigma\mu$ から、TAS 測定から得たアニオンラジカル濃度を用いて、キャリア移動度 $\Sigma\mu$ が算出できる。FP-TRMC および TAS 測定に用いた薄膜試料は、各塩の純水または DMF 溶液を石英基板上にドロップキャストしてアニールする事で作製した。

【結果と考察】 N_2 雰囲気下における TG 測定から、塩 **1**–**6** はいずれも $250\text{ }^\circ\text{C}$ 以上の温度域で分解が始まり、有機分子として高い熱安定性が確認された。DMF 溶媒中における CV 測定では、塩 **1**–**6** はともに $E_{1/2}^1 = -0.43$ および $E_{1/2}^2 = -0.90\text{ V}$ 付近に二段階の可逆な還元波を示した。その値はイオン対を持たない Diphenyl-NDI の還元電位と一致したことから、イオン対の導入は NDI 骨格の電子受容性に影響を与えない事が分かった。

分子集合体構造を評価するために、単結晶および粉末 X 線構造解析を行った。いずれの塩においても、**BS-NDI**²⁻ 分子の長軸方向にカチオン層とアニオン層が交互配列した層状構造の形成が見られた。また、面内における π 積層構造は、カウンターカチオンにより変化した。Fig. 1 に、塩 **1** と **2** の **BS-NDI**²⁻ 骨格の配列様式を示した。塩 **1** は、二次元ヘリンボーン配列であり、LUMO の重なり様式を表すトランスファー積分(t)より、NDI 骨格は二次元バンドを形成した。一方、塩 **2** はブリック配列であり、その t 値より擬一次元的バンドを形成していた。カウンターカチオンの分子構造により、NDI 骨格の面内配列および電子構造の次元性が簡便に制御可能であることが分かった。

各塩の電子移動度は、電子/ホール移動度のみを算出できる TRMC 法により評価した。TRMC および TAS 測定から、塩 **1**–**6** の電子移動度(μ_e)は、塩 **4** 以外で $10^{-3}\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$ 以上の値となった。特に NDI 骨格がヘリンボーン構造を有する塩 **1** では、 $\mu_e = 0.22\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$ の n 型の有機半導体材料としては非常に高い電子移動度を実現した。以上、静電相互作用の導入と簡便な手法によるカチオン-アニオン対の形成は、n 型有機半導体材料の移動度制御に向けた有用な手段であることが示された。

【参考文献】

[1] J. F. Penneau, B. J. Stallman, P. H. Kasai, L. L. Miller, *Chem. Mater.* **1991**, 3, 791.

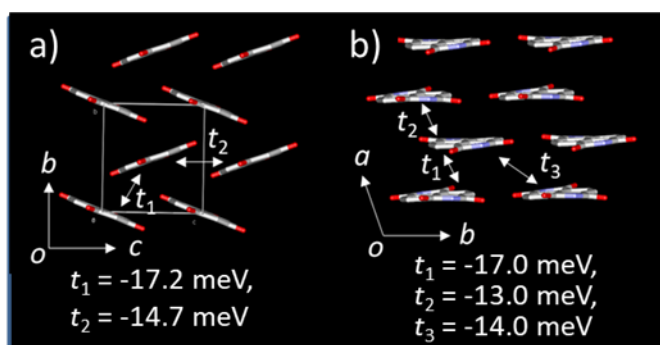


Fig. 1. The packing structures of NDI core in salts a) **1** and b) **2**

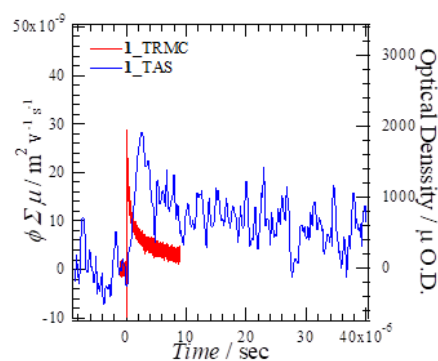


Fig. 2. The profiles of TRMC and TAS measurements of salt **1**.

ベンゾキノン骨格を有するトリプチセン誘導体を用いた 分子性ハニカム構造の構築とその結晶構造および物性

¹名大院理, ²エジンバラ大, ³韓国カトリック大, ⁴ソウル大, ⁵奈良女子大理
○珠玖良昭¹, QU Amy², HYUN Chang Seok³, RYU Young Jun³, AN Byeong-Kwan³, KWON Ji Eon⁴, PARK Soo Young⁴, 土射津昌久⁵, 阿波賀邦夫¹

Crystal structures and physical properties of molecular based honeycomb structure formed by triptycene derivatives annulated with benzoquinone skeletons

○Yoshiaki Shuku¹, Amy Qu², Chang Seok Hyun³, Young Jun Ryu³, Byeong-Kwan An³, Ji Eon Kwon⁴, Soo Young Park⁴, Masahisa Tsuchiizu⁵, Kunio Awaga¹

¹ Department of Chemistry, Nagoya University, Japan

² School of Chemistry, The University of Edinburgh, UK

³ Department of Chemistry, The Catholic University of Korea, Korea

⁴ Department of Materials Science and Engineering, Seoul National University, Korea

⁵ Department of Physics, Nara Women's University, Japan

【Abstract】 The carbon allotropes based on sp^2 carbon, namely graphene and theoretically predicted K_4 carbon are known to exhibit unique band structure such as Dirac cones. To create those structures using molecules instead of carbon atoms, we focused on triangle molecule NDI- Δ [1] and paddle wheel-shaped molecules *p*-TT [2] and *o*-TT (Fig. 1). In previous work, we have successfully obtained a highly isotropic 3D crystal structure, which is isostructure to K_4 carbon, by using NDI- Δ radical anion as a building block [3]. In our present work, electron accepting molecules *p*-TT and *o*-TT (Fig. 2) were used as building blocks and their reduced species were revealed to form 2D honeycomb structure with strong π - π interaction (Fig. 3) and coordination bonds (Fig. 4) between anionic radical species, respectively. The electronic band calculation on the crystal structure of $Rb_3 \cdot p$ -TT exhibits Dirac cones and flat bands.

【序】 グラフェンや理論的に提案されている K_4 炭素といった、 sp^2 炭素によって構成された炭素の同素体はディラックコーンなど特徴的なバンド構造を有することが知られている。我々はこのような構造を構築するための分子性のビルディングブロックとして、三角形分子である NDI- Δ [1] や paddlewheel 型分子である *p*-TT [2] および *o*-TT (Fig. 1) のアニオンラジカル種に着目し、結晶作成を行った。我々は、現在までに NDI- Δ の還元種を用い K_4 炭素と等構造な三次元的かつ等方的な結晶構造を構築することに成功している[3]。本研究で用いた *p*-TT および *o*-TT は、分子内に3つの *p*-および *o*-ベンゾキノン骨格を有しており、還元によりラジカルアニオン種を生成することが期待される。ラジカル種は通常より強い π - π 相互作用を有することや、*o*-TT の酸素原子による遷移金属イオンへのキレート配位能は多次元構造の構築に有用である。このような分子を、有機開殻分子による二次元ハニカム構造の構築のためのビルディングブロックとして用い、結晶作成およびそれらの物性探索を行った。

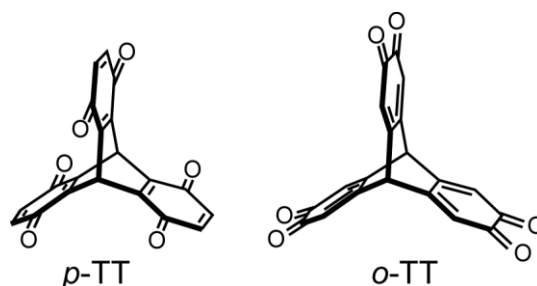


Fig. 1. Molecular structures of *p*-TT and *o*-TT.

【実験・結果】 *p*-TT および *o*-TT の電子アクセプター性を調べるため、過塩素酸テトラブチルアンモニウムを電解質 (0.1 M) とした *p*-TT のアセトニトリル溶液 (1mM) および *o*-TT 溶液の DMF 溶液 (1mM) のサイクリックボルタンメトリー (CV) 測定を行った (Fig. 2)。 *p*-TT および *o*-TT はベンゾキノン骨格の特徴を反映し、 -0.69 および -0.57V vs Fc/Fc^+ に第一還元電位を有するアクセプター性分子であることが確認された。また、還元波が三つに分裂していることから、*p*-TT および *o*-TT の三つの等価なベンゾキノン骨格同士が電子的な相互作用を有していることが分かる。このことは、分子軌道計算により求めた LUMO や LUMO+1 が分子全体に広がっていることから確認できる。

次に、*p*-TT を電気化学的に、*o*-TT を化学的に還元することにより、それぞれのラジカルアニオン種の合成、結晶化を行った。その結果、トリアニオン塩 $\text{Rb}_3 \cdot \text{p-TT}^{3-}$ の赤色柱状結晶およびジアニオン錯体 $\text{Co}^{\text{II}} \cdot \text{o-TT}^{2-}$ の黒色板状結晶を得た。単結晶 X 線構造解析の結果、 $\text{Rb}_3 \cdot \text{p-TT}$ および $\text{Co} \cdot \text{o-TT}$ の空間群はそれぞれ *P6/m*、*Cmcm* と高い対称性を有していた。また、分子の結合距離からベンゾキノン部位の価数を見積もったところ、測定を行った -150°C において、*p*-TT の三つの *p*-ベンゾキノン部位は全て -1 価であったが、*o*-TT の *o*-ベンゾキノン部位は二つが -1 価で一つが 0 価と分子内で電荷の局在が見られた。分子間のつながりを見ると、*p*-TT は分子間の強い π - π 相互作用を、*o*-TT は *o*-ベンゾキノン部位が Co^{II} への配位結合を、それぞれ三方向に持つことにより、二次元のハニカム状の格子を形成していた。

$\text{Rb}_3 \cdot \text{p-TT}$ について、得られた結晶構造を基にバンド計算を行ったところ、結晶構造の高い対称性を反映して、特徴的なディラックコーンおよびフラットバンドを持つことが分かった。

発表では、*p*-TT ラジカル塩および *o*-TT ラジカルアニオン錯体の結晶構造に加え、バンド計算や固体の物性測定の結果について詳細に議論する。

【参考文献】

- [1] S. T. Schneebeli *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.* **52**, 13100 (2013).
- [2] G. A. Russell *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 1560 (1981).
- [3] A. Mizuno *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 7612 (2015).

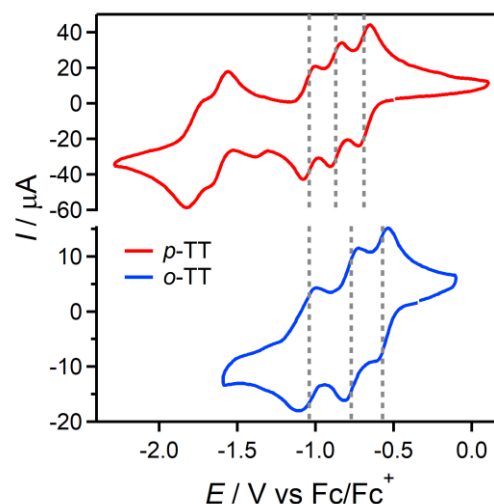


Fig. 2. CVs of the 1 mM solution of *p*-TT in MeCN and *o*-TT in DMF.

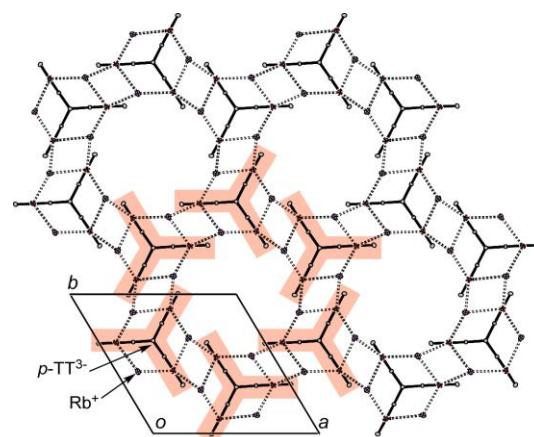


Fig. 3. Crystal structure of $\text{Rb}_3 \cdot \text{p-TT}^{3-}$.

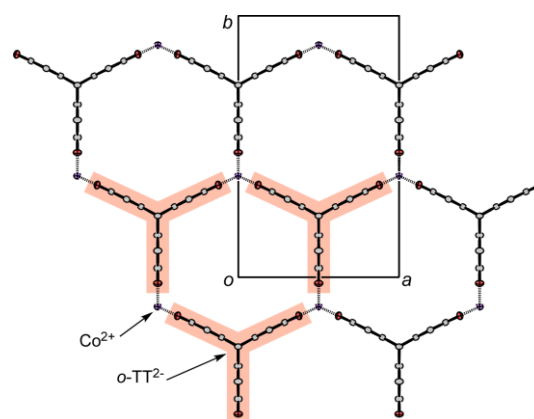


Fig. 4. Crystal structure of $\text{Co}^{\text{II}} \cdot \text{o-TT}^{2-}$.

Polyoxometalate分子の誘電物性評価

¹広島大院理, ²広島大キラル国際研究拠点, ³広島大IAMR,
⁴広島大ナノデバイスバイオ融合研

○西原禎文^{1,2,3}, 早瀬友葉¹, 伊達拓也¹, 丸山莉央¹, 加藤智佐都¹, Maryunina Kseniya^{1,2},
井上克也^{1,2,3}, 田部井哲夫⁴, 佐藤旦⁴, 山田真司⁴, 岡田和志⁴, 横山新⁴

Dielectric Properties of Polyoxometalate Molecules

○Sadafumi Nishihara^{1,2,3}, Tomoha Hayase¹, Takuya Date¹, Rio Maruyama¹, Chisato Kato¹,
Kseniya Maryunina^{1,2}, Katsuya Inoue^{1,2,3}, Tetsuo Tabei⁴, Tadashi Sato⁴, Shinji Yamada⁴,
Kazushi Okada⁴, Shin Yokoyama⁴

¹ Graduate School of Science, Hiroshima University, Japan

² Chirality Research Center, Hiroshima University, Japan

³ Institution for Advanced Materials Research, Hiroshima University, Japan

⁴ Research Institute for Nanodevice and Bio Systems, Hiroshima University, Japan

【Abstract】 The Preyssler-type POM, $[M^{n+}P_5W_{30}O_{110}]^{(15-n)-}$, has a cavity including one ion inside, and two ion stable sites. On the POM including Tb^{3+} ion, $[Tb^{3+}P_5W_{30}O_{110}]^{-12}$, we recently confirmed the motion of the encapsulated ion between two ion sites in the high-temperature region via X-ray single crystal structural analysis. Moreover, the temperature and frequency dependence of dielectric constants showed two thermal activated frequency dispersions, one of which relates to the ion motion, and the activation energy and blocking temperature of ion motion were estimated from the Arrhenius plot.

【序】 Preyssler型ポリオキソメタレート (以下, POM とする, Figure 1) は5個のリン, 30個のタンゲステン, 110個の酸素からなるドーナツ状の金属酸化物クラスター分子である。POM分子は内部に空洞を有しており, そこに金属イオンやプロトン, 水分子などを取り込むことが知られている。内包分子としてテルビウムイオン (Tb^{3+}) を選択したとき (以降, $[Tb^{3+}P_5W_{30}O_{110}]$ とする), 取り込まれた1つの Tb^{3+} イオンはPOM分子内の中心からずれた2ヶ所の安定サイトのいずれか一方に存在することが報告されている^[1]。本系を用いて100Kで単結晶 X線構造解析を行ったところ, 急冷によって分子内の2つの Tb^{3+} イオン安定サイトの占有率に偏りがみられた一方, 除冷過程では殆ど同じ占有率を示した。この結果, 高温で内包された Tb^{3+} イオンが2つの安定サイト間を揺らいでいることが示唆された。そこで本研究では, 内包イオンの分子内動的効果が電気物性に及ぼす影響を評価した。また, 内包イオン種の違いによる物性変化についても検証した。

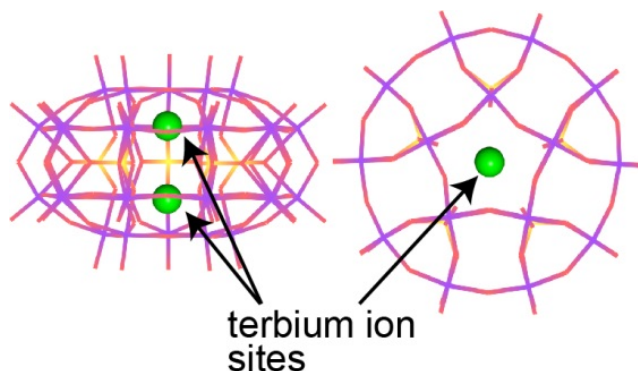


Figure 1. Molecular structures of $[Tb^{3+}P_5W_{30}O_{110}]$ (side and top view)

【実験方法】

Tb³⁺イオンを含んだ Preyssler 型ポリオキソメタレートは既知の方法によって合成された^[2]。また、内包された金属イオンの交換も既に報告されている方法に従って行った^[2]。得られた単結晶は X 線構造解析によって組成を同定し、磁気測定や IR 測定などを用いて基礎的な物性を評価した。これらの結晶は結晶水を多く含むため、減圧下 400 K で完全に脱水を行った後、常温常圧でペレットを成型した。このペレットに電極を貼り、再び真空下 400 K で数時間放置した後、種々の電気測定を行った。

【結果・考察】

単結晶 X 線構造解析の結果、[Tb³⁺P₅W₃₀O₁₁₀]結晶は 100 K 以上で対象心のある空間群 Pmna に属していることが明らかになった。本系の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ところ、400 K 以下で明確な強誘電転移は観測されなかった。一方、誘電損失 (tanδ) の温度依存性から低温部と高温部にそれぞれ熱活性型の周波数分散が観測された (Figure 2)。アレニウスプロットから活性化エネルギーを見積もったところ、高温領域のものからは 0.96 eV、低温領域では 0.48 eV と算出された。我々は 2 種の周波数分散のどちらか一方が POM 分子に内包された Tb³⁺の分子内揺らぎに起因していると考え、イオン移動が停止する温度 (f = 0.1 Hz) を見積もったところ、高温部では 286 K、低温部では 163 K となった。次に分極電場依存性測定 (P-E) を行ったところ、室温で明確な分極ヒステリシスが観測された他、自発分極の存在も焦電電流測定から明らかになった。これらの結果から、我々は高温部での周波数分散が Tb³⁺イオンのイオン揺らぎに寄与しており、Tb³⁺イオンが停止する温度付近で分極ヒステリシスが発現すると考えた。

次段階として、Tb³⁺イオンを他のランタノイドイオンに置換して同様の測定を試みた。その結果、ディスプレイウムイオン (Dy³⁺) やホルミウムイオン (Ho³⁺) に置換した系においても同様の結果が得られた。当日は、これら内包イオンを交換した系の詳細な物性測定結果についても発表する。

【参考文献】

- [1] J. A. Fernández, X. López, C. Bo, C. de Graaf, E. J. Baerends, J. M. Poblet, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1244–12253.
- [2] I. Creaser, M. C. Heckel, R. J. Neitz, M. T. Pope, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1573–1578.

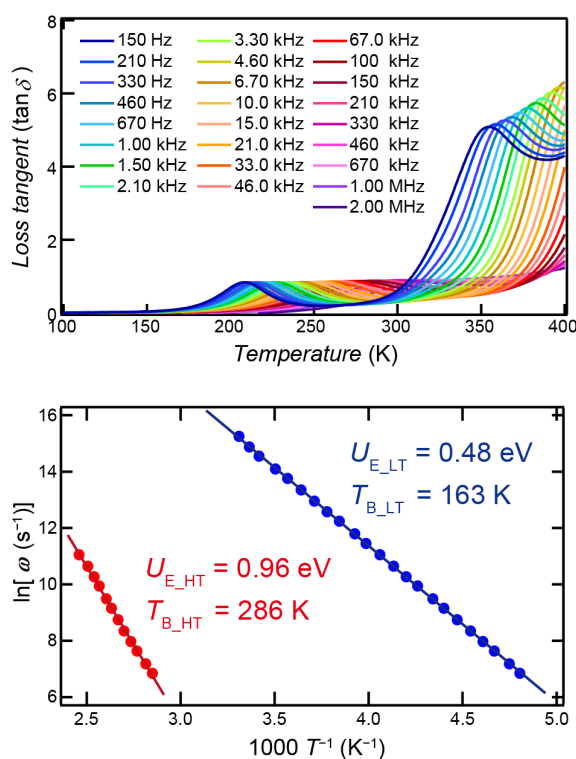


Figure 2. The temperature and frequency dependence of [Tb³⁺P₅W₃₀O₁₁₀], and Arrhenius plots.

柔粘性/強誘電性結晶の開発

¹北大院理, ²北大院総化

○原田潤^{1,2}, 米山奈帆², 横倉聖也¹, 高橋幸裕^{1,2}, 稲辺保^{1,2}

Development of Plastic/Ferroelectric Crystals

○Jun Harada^{1,2}, Naho Yoneyama², Seiya Yokokura¹, Yukihiro Takahashi^{1,2}, Tamotsu Inabe^{1,2}

¹ Faculty of Science, Hokkaido University, Japan

² Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University, Japan

【Abstract】 Ferroelectrics are materials that have spontaneous electric polarization, the direction of which can be reversed by inverting the external electric field. Molecular ferroelectric crystals have recently attracted growing interest as potential alternatives to or complements of conventional ceramic ferroelectrics, especially due to their non-toxicity and solution processability. We have recently developed a new type of molecular ferroelectric crystals, *i.e.*, plastic/ferroelectric crystals, which have a plastic crystal phase at high temperature and ferroelectric phases at lower temperatures. Because of the cubic crystal symmetry in the high-temperature plastic crystal phase, which is the paraelectric phase, the ferroelectric crystals exhibited multiaxial ferroelectricity, which is unique relative to conventional molecular crystals. The plastic/ferroelectric crystals showed ferroelectric polarization switching in the form of polycrystalline powder pellets. Free-standing films (thickness ~50 nm) can be easily prepared by pressing powdered samples of these compounds owing to the malleability of the plastic crystals. The obtained films exhibited relatively large piezoelectric responses.

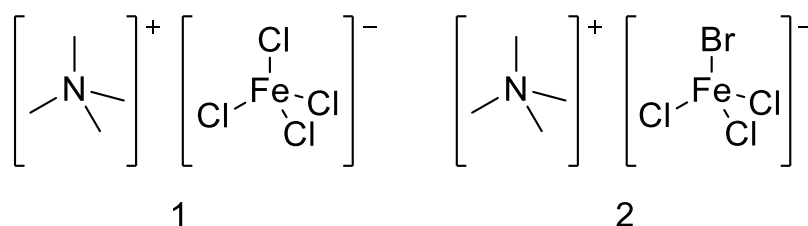
【序】 強誘電体は外部電場がなくても自発的な電気分極を持ち、外部電場の印加により分極の向きが反転する物質である。このスイッチ可能な分極は不揮発性メモリなどに応用されている。また、強誘電体は大きな誘電率、圧電性(圧力による分極量の変化)、焦電性(温度による分極量の変化)を示し、それぞれの機能を利用した幅広い産業活用がなされている。これまで研究開発されている強誘電体のほとんどはチタン酸バリウム、チタン酸ジルコン酸鉛などの無機酸化物であるが、高性能な材料の多くは有毒な鉛や希少元素を含むため、その代替材料の開発が強く求められている。近年、これらの問題を解決可能な材料として分子性結晶の強誘電体が大いに注目されている。

我々は最近、イオン性分子からなる柔粘性結晶に注目して分子性強誘電体の開発を行っている。柔粘性結晶はプラスチック結晶とも呼ばれ、固相と液相の両方の性質を持つ中間相であり、加圧によりワックスのように伸展する。柔粘性結晶中で分子は等方的に回転し、分子配向は完全に乱れているが、分子の重心は並進の周期性を保って結晶格子を形成している。また、柔粘性結晶は温度低下に伴い相転移して、分子配向が秩序化する。我々は、柔粘性結晶が対称性が高い立方晶系の結晶構造をとることが多いという、これまで余り注目されていなかった性質を、多軸性の強誘電体開発につなげることに成功した。従来の分子性強誘電結晶のほとんどは結晶構造の対称性が低いため、結晶の分極方向を電場により 180°反転することは出来るものの、分極軸の方向を三次元的に変更することは出来ない一軸性強誘電体である。従って、材料として

活用するためには配向を揃えた結晶を基板上に作製する必要があった。これに対して、この柔粘性/強誘電性結晶では、分極方向を三次元的に変調できる多軸性強誘電体であり、結晶の配向制御が不要で、単結晶を作製する必要がない。実際に、過レニウム酸キヌクリジニウムの結晶は、高温の柔粘性結晶相が立方晶系(空間群: $Pm\bar{3}m$)の構造となり、粉末試料からなるディスクを電場印加により分極処理すると、試料全体の分極は著しく増大し、単結晶と同程度の値を示した^[1]。この結晶では、極性分子であるキヌクリジニウムイオンが強誘電相で配向が揃い、その向きが電場で反転することが強誘電性の起源となっていた。本研究では、ほぼ無極性のイオン性分子からなる柔粘性/強誘電性イオン結晶を開発した。そして、柔粘性/強誘電性結晶の展性を利用して粉末試料を加圧して半透明の多結晶自立膜を作製し、その結晶膜が強誘電性および大きな圧電性を示すことを明らかにした。

【結果・考察】 正四面体に近い構造を持つ陽イオンおよび陰イオンからなる四塩化鉄(III)テトラメチルアンモニウム(1)および一臭化三塩化鉄(III)テトラメチルアンモニウム(2)を合成した。この2つの化合物は同形結晶であり、温度変化による相転移を示し、5つの異なる固相をとることがわかった。いずれの化合物においても、多結晶粉末を加圧することで、膜厚数十 μm 程度の半透明な自立多結晶膜を容易に形成することが出来た。この自立多結晶膜は室温付近のIII相およびIV相において強誘電性を示した。この結晶はI相において、立方晶系(空間群: $Pm\bar{3}m$)の塩化セシウム型構造をとっているが、III相およびIV相では、陽イオンと陰イオンが対称的な配置からずれた結晶構造をとるため自発分極が生じている。III相とIV相では異なる大きさの自発分極が観測されたが、これは結晶構造における陽イオンと陰イオンのずれの大きさの違いにより説明できた。

また、1と2の多結晶膜は高い圧電性を示し(1: 80 pC/N, 2: 110 pC/N)、市販の圧電ポリマー(30 pC/N程度)よりも大きな d_{33} 値が得られた。このことは、柔粘性/強誘電性イオン結晶が圧電材料の有望な開発対象であることを示している^[2]。



【参考文献】

- [1] J. Harada, T. Shimojo, H. Oyamaguchi, H. Hasegawa, Y. Takahashi, K. Satomi, Y. Suzuki, J. Kawamata, and T. Inabe, *Nature Chem.*, 8, 946-952 (2016).
 [2] J. Harada, N. Yoneyama, S. Yokokura, Y. Takahashi, A. Miura, N. Kitamura, and T. Inabe, *J. Am. Chem. Soc.*, 140, 346-354 (2018).

ボウル状トリチアスマネン誘導体の強誘電性

¹東北大院工, ²東北大多元研, ³埼玉大院理工
 ○呉寛篤¹, 武田貴志^{1,2}, 星野哲久^{1,2}, 甲山雅也³,
 古川俊輔³, 斎藤雅一³, 芥川智行^{1,2}

Ferroelectricity of bowl-shaped trithiasumanene derivatives

○Jianyun Wu¹, Takashi Takeda^{1,2}, Norihisa Hoshino^{1,2}, Masaya Koyama³,
 Shunsuke Furukawa³, Masaichi Saito³, Tomoyuki Akutagawa^{1,2}

¹ Graduate School of Engineering, Tohoku University, Japan

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

³ Graduate School of Science and Engineering, Saitama University, Japan

[Abstract] Organic ferroelectric materials have been widely used in the fields of sensors, nonvolatile memory storage, and intelligent information technology.^[1] In this work, a new concept for the organic ferroelectricity was pointed in a bowl-shaped non-planar π -functional molecule. Four kinds of alkoxy-substituted trithiasumanene derivatives (CnTSS) with $n = 6, 8, 10,$ and 16 were examined in terms of thermal stability, phase transition behavior, crystal structure, dielectric properties, and electric field–polarization curve. The ferroelectricity due to bowl-inversion was firstly observed in the solid state.

[Introduction] Recent progress in organic synthesis expands a variation of new bowl-shaped π -molecular system such as sumanene and corannulene. However, physical functions of these π -curvature molecules have been insufficiently examined from the viewpoint of electrical conductivity, magnetism, optical, and ferroelectric properties, due to the limitation of synthetic difficulty. Herein, we focused on the bowl-shaped π -electronic system of trithiasumanene derivative to design ferroelectric response in the solid state. The ferroelectricity of trithiasumanene derivatives bearing six $-\text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$ chains (**CnTSS**) was successfully observed, which became a candidate to form new class of organic ferroelectric nonvolatile and ultra-high density memory application.

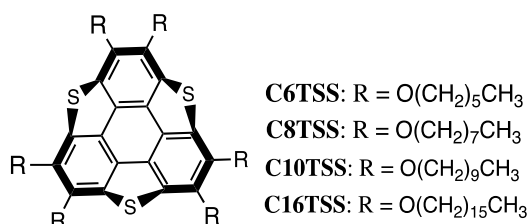


Fig. 1 TTS derivatives in this study.

[Experimental] Four kinds of alkoxy-substituted TTS derivatives of C6TSS, C8TSS, C10TSS, and C16TSS were synthesized. Thermodynamic responses, dielectric properties, phase transition behaviors, and molecular assembly structures were evaluated by TG, DSC, and PXRD experiments, and the electric field – polarization (P - E) curves were examined in all CnTSS derivatives bearing different alkoxy chain length at $-\text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$ with $n = 2, 6, 8, 10,$ and 16 (Fig. 1). Single crystals of short-chain derivative C2TSS were obtained to clarify the bowl-shaped molecular and packing structure.^[2]

[Results and Discussion] Three derivatives of C6TSS, C8TSS, and C10TSS indicated one reversible solid-solid (S1-S2) phase transition at 400, 373, and 363 K, respectively, whereas the longest alkyl chain derivative of C16TSS showed the liquid crystalline M1 phase

before the melting. The PXRD pattern at M1 phase of **C16TSS** was consistent with the formation of discotic hexagonal columnar (Col_h) phase.

Single crystal X-ray structural analysis of **C2TSS** (Figs. 2b and 2c) indicated the formation of columnar π -stacking structure of each bowl-shaped molecule. The space group of acentric $P3c1$ generated a polar axis along the c axis, corresponding to the π -stacking direction. Each π -stack has a permanent dipole moment, and the number of polar π -stacks (A and B) was observed at 2:1 ration with a net dipole moment, which was consistent with the ferroelectric ground state. Temperature-dependent PXRD patterns of **C10TSS** indicated the melting state of $-\text{OC}_{10}\text{H}_{21}$ chains and same packing structure of all **CnTSS** derivatives to that of **C2TSS** (Fig. 2a).

The frequency (f) and temperature (T) dependent dielectric constants showed the anomalies around the S1-S2 and S2-M2 phase transitions. Both ϵ_1 and ϵ_2 values of all **CnTSS** crystals were enhanced at higher T and lower f conditions, suggesting slow molecular motions in solid or M1 phases were thermally activated due to the melting of alkoxy chains surrounding the π -stacking bowl columns. E Ferroelectric hysteresis in the P - E curves swere confirmed in S2 phase of **C6TSS**, **C8TSS**, and **C10TSS** (Fig. 3), whereas **C16TSS** also showed the ferroelectricity at liquid crystalline Col_h phase. The hysteresis loops of **C6TSS**, **C8TSS**, and **C10TSS** were clearly confirmed at f range from 100 to 200 Hz, whereas that of liquid crystalline **C16SS** was observed at much lower f range from 10 to 100 Hz.

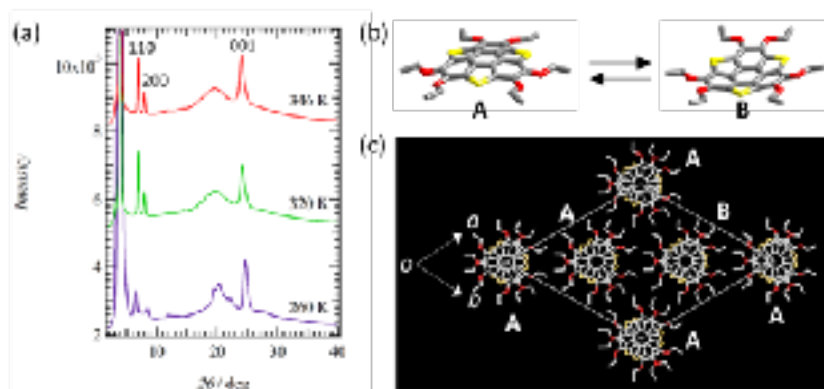


Fig.2 Molecular assembly structures of **CnTSS** derivative. (a) Temperature dependent PXRD patterns of **C10TSS**. (b) Bowl-to-bowl inversion from down **A** to up **B** conformation. (c) Unit cell of **C2TSS** viewed along the c axis.

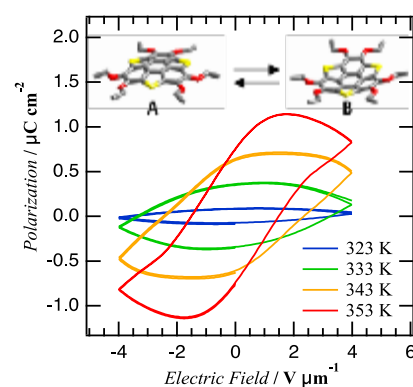


Fig.3 T -dependent P - E hysteresis curves of **C10TSS** at $f = 100$ Hz.

【References】

- [1] Akutagawa, T. *et al.*, *Nature Mater.* **8**, 342-347 (2009).
- [2] Xuexiang, L. *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **53**, 535-538 (2014).

スピン-電荷結合系二核金属錯体 $[\text{Fe}(\text{RR-cth})(\text{Co}(\text{SS-cth})(\text{dhbq}))](\text{PF}_6)_3$ における自発電気分極の焦電観測

¹岡山理大理, ²九大先導研, ³神戸大院理
○山本 薫¹, 立古 佳与¹, 金川 慎治², 高橋 一志³, 佐藤 治²

Pyroelectric detection of spontaneous electric polarization in dinuclear metal-complex $[\text{Fe}(\text{RR-cth})(\text{Co}(\text{SS-cth})(\text{dhbq}))](\text{PF}_6)_3$ associated with spin-charge coupling

○Kaoru Yamamoto¹, Kayo Ryugo¹, Shinji Kanegawa², Kazuyuki Takahashi³, Osamu Sato²
¹*Department of Applied Physics, Okayama University of Science, Japan*
²*Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University, Japan*
³*Department of Chemistry, Kobe Univ., Japan*

【Abstract】 Possibility of spontaneous generation of electric polarization in a dinuclear transition-metal complex $[\text{Fe}(\text{RR-cth})(\text{Co}(\text{SS-cth})(\text{dhbq}))](\text{PF}_6)_3$ [cth = hexamethyl-tetraazacyclotetradecane, dhbq = dihydroxybenzoquinone] is investigated by measuring the pyroelectricity. The metal complex has multiple mixed-valency sites in the molecule, i.e., the two transition-metal ions and the bridging organic ligand. For the rich charge freedoms with the magnetism associated with the d-spins, the complex is viewed as a potential candidate of a building block for a new functional dielectrics. The magnetic susceptibility measurement has shown that the complex has a magnetic transition around 95 K. The pyroelectricity observed in the present study reveals that the transition is accompanied by a displacive current in the bulk crystal. The finding indicates that the metal complex forms a macroscopic electric polarization due to the electron polarization as the result of the charge hopping between the mixed-valency sites, instead of the ionic polarization in conventional dielectrics.

【序】我々は、電子分極によって巨視的に電気分極する電子型の焦電体・強誘電体の開拓を目指し、物質探索を行っている[1]。このような物質では、電子分極の起源として電荷自由度、すなわち複数のイオンや分子間での電荷移動が利用されるため、物質探索の対象として混合原子価化合物が主要な候補となる。特に、混合原子価物質の代表である遷移金属イオンを含み、分子設計の自由度をもつ金属錯体は、基礎的な研究対象としても重要と考えられる。

本研究では、こうした金属錯体のうち、2つの遷移金属イオンを、自らも混合原子価となりやすいキノン分子が架橋した、二核金属錯体（挿入図）に注目し、電荷移動と電気分極発生の可能性について検討した。電気分極発生のかなめは、分子レベルで発生する電気双極子のベクトルが、結晶中において打ち消されずに残存できるかどうかを決める結晶構造の対称性にある。表題物質は、分子末端に施された立体構造の工

夫により、ヘテロな金属イオンが一軸配向するよう構造設計されており[2], 混合原子価サイト間の電荷移動によって巨視的に電気分極する資格を有している。

これまでの研究により, 金属イオンが Cr と Co イオンからなる[CrCo]錯体では, Co イオンとキノン配位子間の電荷移動を伴う散漫な相変化が確認されており[2], この物質群が電子型の焦電体となる可能性が期待されている。本研究では, このような電気分極を確認するために, 磁化率測定でより鋭い転移の発生が示唆されている[FeCo]錯体を対象に選び, 以下の焦電流測定を行った。

【方法 (実験・理論)】 微小な単結晶試料からの微弱な焦電流を検出するため, 試料温度を微弱変調させ, 変調に同期する電流を計測する交流法を採用した。焦電流信号は温度変調速度に比例するので高周波での温度変調が求められるが, 試料が脆弱なためヒーターによる温度変調は困難である。そこで本研究では, 試料を熱交換ガス中に吊し, 外部から正弦波変調光を照射する, 非接触の温度変調を行った。発生した微弱信号は多段階の周波数フィルターでノイズ除去した後, 低インピーダンスの電流-電圧変換器で電圧変換し, ロックインアンプで検出した。

【結果・考察】 図は, 観測された熱誘起電流の温度依存性である。試料の平衡温度を 77~300 K で変化させると, 磁気転移が観測されている約 95 K において, ヒステリシスを伴う鋭いピーク構造の発現が観測された。熱誘起電流にはゼーベック効果が含まれる可能性もあり, 区別が必要であるが, 熱誘起電流が示す変調周波数依存性の解析により, このピークは焦電流であると結論した。[FeCo]錯体では, 磁性の変化の存在は観測されているものの, 原子価の変化を示す実験事実は得られていないが, 今回の研究結果から, 磁化率測定において観測されていた約 95 K の転移は, 巨視的電気分極を発現する電荷移動型の焦電性転移であることが明らかになった。

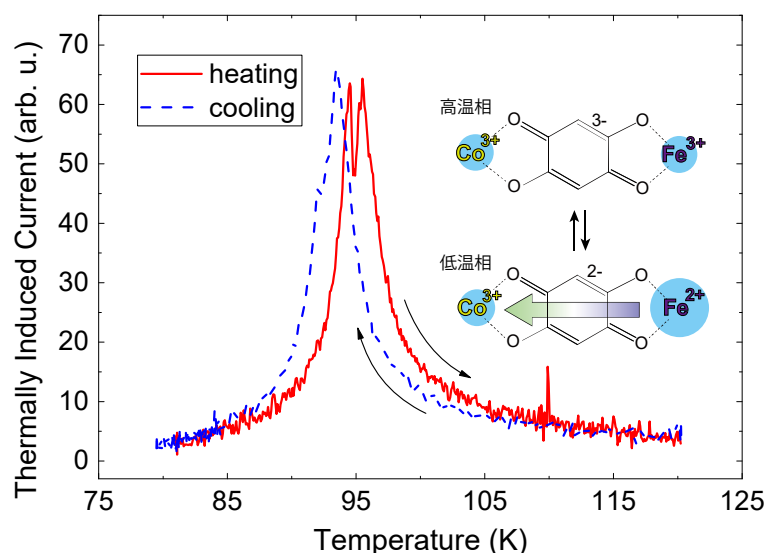


図 [(Fe(RR-cth)(Co(SS-cth)-(dhbq))](PF₆)₃ における熱誘起電流の温度依存性と分子内電荷移動の模式図

【参考文献】

- [1] K. Yamamoto *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **77**, 074709 (2008).
- [2] S. Kanegawa *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 14170 (2016).

ジアルキルテレフタルアミド誘導体の強誘電性

¹東北大院工, ²東北大多元研○川名萌枝子¹, 武田貴志^{1,2}, 星野哲久^{1,2}, 芥川智行^{1,2}

Ferroelectric Properties of Dialkylterephthalamide Derivatives

○Moeko Kawana¹, Takashi Takeda^{1,2}, Norihisa Hoshino^{1,2}, Tomoyuki Akutagawa^{1,2}¹ Graduate School of Engineering, Tohoku University, Japan² IMRAM, Tohoku University, Japan

【Abstract】 *N, N'*-Dialkyl-terephthalamide derivatives with $n = 14$ (TPA-C14) showed the ferroelectricity in the polarization – electric field (P - E) hysteresis curve.¹ However, a correlation between the molecular assembly structure and ferroelectricity has been insufficiently examined. In this study, *N, N'*-dialkyl-terephthalamide derivatives (TPA-Cn) were evaluated in the different number of alkyl chains length with $n = 6, 8, 10, 12, 14, 16,$ and 18 , which dielectric properties were examined to clarify the origin of ferroelectricity. High temperature solid phase of TPA-Cn ($n \geq 10$) indicated the P - E hysteresis, corresponding to the ferroelectric ground state (Fig. 2). On the contrary, the paraelectric linear P - E dependence was observed in solid state TPA-C6 and TPA-C8. Temperature-dependent IR spectra showed a discontinuous peak shift for N-H stretching vibrational band around 423 K, which corresponded to the paraelectric-ferroelectric phase transition. The molecular motions were thermally activated in the high temperature solid phase due to the motional freedom of alkyl chains, where the ferroelectric dipole inversion occurred by the inversion of intermolecular N-H...O= hydrogen-bonding interaction.

【序】直鎖アルキル置換のテレフタルアミド誘導体(TPA-Cn)は、アルキル鎖数が $n=14$ のとき、シンプルな分子構造を有するにもかかわらず、興味深い相転移挙動と誘電応答を示す。^[1] 特に、固相における電場一分極 (P - E) 曲線で強誘電体に特徴的なヒステリシスを示す事が明らかであるが、その分子集合体構造と物性の相関については明らかではない。本研究では、炭素鎖数 n の異なる誘導体 TPA-Cn ($n=6, 8, 10, 12, 14, 16, 18$)を合成し、それぞれの分子集合体構造と強誘電特性に関する考察を行った。

【実験】アルキル鎖長の異なる直鎖アミンとテレフタル酸ジクロリドを無水 THF 中で縮合させ、析出固体を toluene : isopropanol = 1:1 の混合溶媒から再結晶することで、7種類の異なるジアルキルテレフタルアミド誘導体(TPA-C6, TPA-C8, TPA-C10, TPA-C12, TPA-C14, TPA-C16, TPA-C18)を合成した。^[1] 得られた TPA-Cn の熱物性と相転移挙動は、TG-DTA 測定および示差走査熱量測定(DSC)測定から評価した。単結晶 X 線構造解析および温度可変 PXRD 測定から、分子集合体構造の検討を行った。誘電物性は、誘電率の温度一周波数依存性および P - E 測定から評価した。また、温度可変 FT-IR スペクトルにより、N-H 伸縮振動エネルギーの変化を確認した。

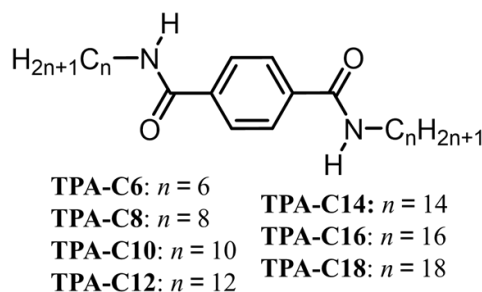


Fig. 1 TPA-Cn 誘導体

【結果・考察】DSC 測定より、TPA-Cn 誘導体のアルキル鎖長が増大するにつれて融点が低下し、多段階の固相-固相転移が出現する事が示された。固相-固相転移の転移温度は、アルキル鎖長の増加に伴い単調減少するのに対して、転移エンタルピー変化は、アルキル鎖長が 10 以上でアルキル鎖長の増加に対して規則的に単調増加していた。TPA-C6 の単結晶 X 線構造解析から、アミド基の分子間水素結合とベンゼン環の π - π 相互作用による自己組織化が見られ、二次元的なレイヤー構造を形成していることが明らかになった。他の誘導体の PXRD パターンより、この集合体構造はアルキル鎖長が増大しても保持される事が示された。温度可変 PXRD 測定から、いずれの誘導体においても S2 相でアルキル鎖の融解が確認され、アルキル鎖長が増大するにつれて、融解挙動がより顕著になった。

誘電率測定から、TPA-C6 と TPA-C8 および TPA-C10 から TPA-C18 において、S1-S2 相転移に相当する温度域の誘電率変化に相違が見られ、アルキル鎖長 $n=8$ と 10 の間で誘電特性に変化が生じることが確認された。上記の結果から、温度可変 P - E 測定を行うと、TPA-C6 および TPA-C8 では、いずれの温度域においてもヒステリシスは出現しないのに対して、よりアルキル鎖長の長い TPA-C18 では、423 K 以上の温度で強誘電体に特徴的なヒステリシスが出現した。同様な挙動は TPA-C10 から TPA-C18 でも確認され、アルキル鎖長 $n=10$ 以上の TPA-Cn 誘導体が強誘電性を示すことが明らかになった。これは、DSC 曲線から求めた転移温度および転移エンタルピー変化、誘電率測定の結果とも一致する。 P - E 曲線の周波数依存性を評価すると、423 K において 1、0.5、0.2 Hz では明確な応答が見られないのに対し、0.1 Hz では強誘電応答が確認された。従って、TPA-Cn 誘導体の固体中の双極子反転は遅いと考えられる。

温度可変 IR スペクトルでは、423 K 付近で不連続な N-H 伸縮振動エネルギーの変化が観測され、この温度は S1-S2 相転移温度とは一致しないが、 P - E 曲線においてヒステリシス挙動が出現する温度と一致した。従って、常誘電体—強誘電体転移に相当すると考えられる。高温相では、分子間アミド水素結合が弱くなりアミド基の分子回転運動が熱的に活性化され、分極反転による強誘電性が発現する。固相におけるアルキルアミド鎖の段階的な融解が、強誘電性の発現に重要な役割を担っている。

以上、TPA-Cn 誘導体における強誘電性発現のメカニズムを明らかにし、分子中のアルキルアミド鎖の役割の考察に成功した。

【参考文献】 [1] Y. Shishido *et al.*, *J. Phys. Chem. C*. **2014**, *118*, 21204-21214.

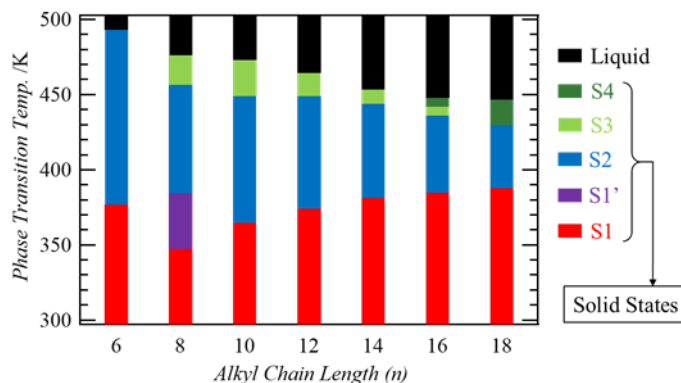


Fig. 2 TPA-Cn 誘導体の転移温度

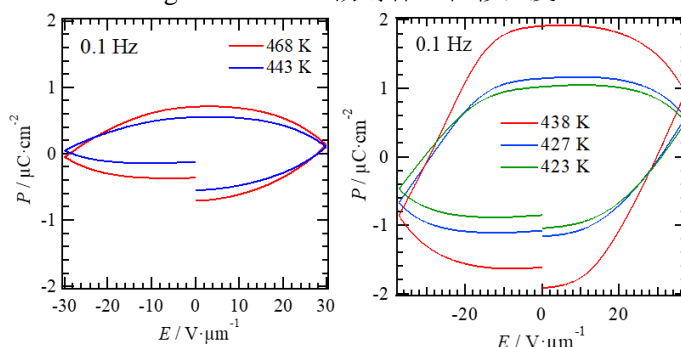
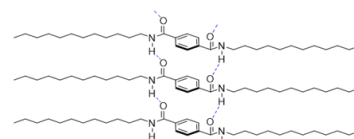
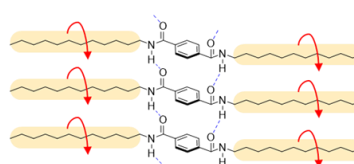


Fig. 3 P - E 曲線 (左)TPA-C8、(右)TPA-C18

Phase S1



Phase S2 ($T < 423$ K)



Phase S2 & S3 ($T > 423$ K)

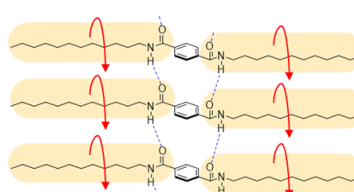


Fig. 4 強誘電性発現メカニズム