

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。

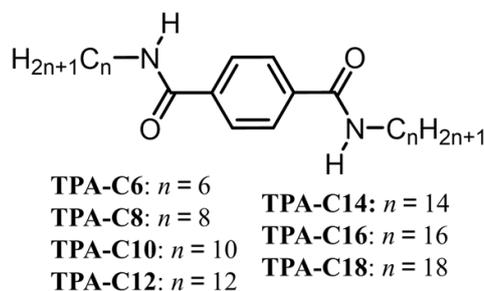


Fig. 1 TPA-Cn 誘導体

【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.

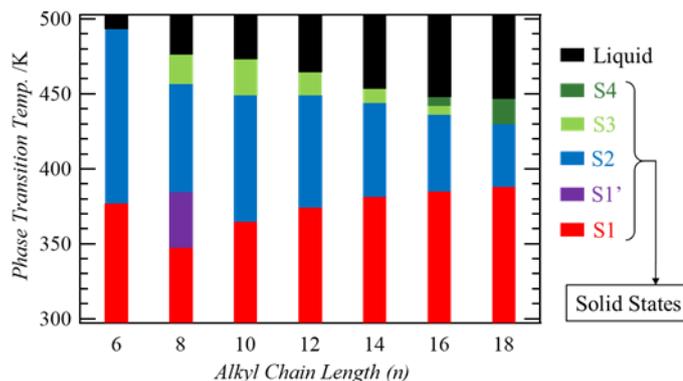


Fig.2 TPA-Cn 誘導体の転移温度

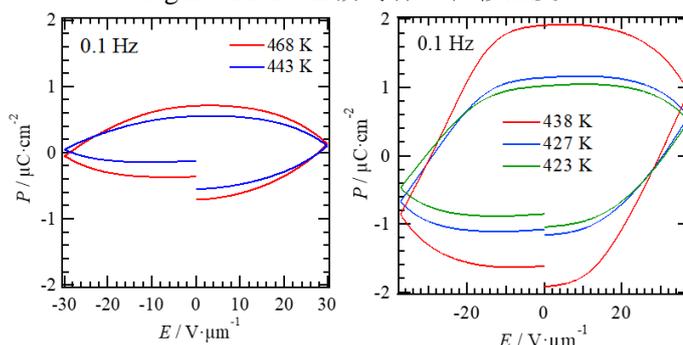
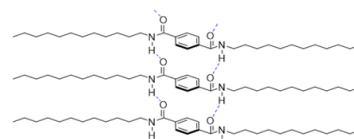
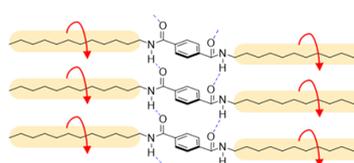


Fig. 3 P - E 曲線 (左)TPA-C8、(右)TPA-C18

Phase S1



Phase S2 ($T < 423$ K)



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

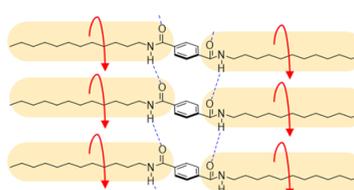


Fig. 4 強誘電性発現メカニズム