

アルキルアミド置換ヘリセン誘導体の 二次元水素結合ネットワークを介した強誘電性

¹東北大院工, ²東北大多元研, ³東北大院薬

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

Ferroelectricity of alkylamide substituted helicene derivatives through 2D hydrogen-bonding network

○Hayato Anetai¹, Takashi Takeda^{1,2}, Norihisa Hoshino^{1,2}, Higashi Kobayashi³, Nozomi Saito³, Masanori Shigeno³, Masahiko Yamaguchi³, Tomoyuki Akutagawa^{1,2}

¹ Graduate School of Engineering, Tohoku University, Japan

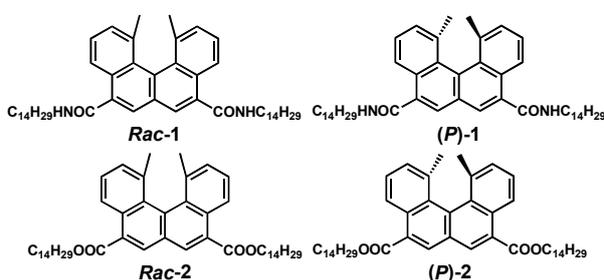
² Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials (IMRAM), Tohoku University, Japan

³ Graduate School of Pharmaceutical Sciences, Tohoku University, Japan

【Abstract】 Alkylamide-substituted π -planar arene derivatives show the columnar liquid crystal (LC) phase through the intermolecular hydrogen-bonding interaction. In the LC phase, the application of A.C. voltage changed the direction of hydrogen-bonding amide-chains, showing the hysteresis loop in electric field – polarization curve. On the other hand, non π -planar helicene has the permanent dipole moment, which can be also modulated by the electric field. Herein, we focused on physical properties of non π -planar helicene derivatives bearing two alkylamide chains (*Rac-1* and (*P*)-1) or alkylester chains (*Rac-2* and (*P*)-2). From the DSC measurements, only the *Rac-1* showed the LC phase from 330 to 420 K. The application of A.C. voltage for *Rac-1* at 413 K appeared the hysteresis loop. Only the *Rac-1* can form the dynamic hydrogen-bonding chains and ferroelectricity at LC phase.

【序】 ベンゼンやピレンの非隣接位にアルキルアミド基を導入した誘導体は、^[1,2]アミド基間の分子間水素結合と π 相互作用により一次元カラムナー液晶相を形成する。我々は、これらの化合物が、電場一分極(*P-E*)測定において、カラム方向に形成したアミド基の分子間水素結合の分

極反転による強誘電性を示す事を報告してきた。一方、ヘリセンなどの非平面 π 共役化合物は、永久双極子モーメントを有し、電圧に応答した分子運動を示す事が報告されている。^[3] 本研究では、非平面 π 電子化合物であるヘリセンに着目し、液晶性と強誘電性の発現を目的に、2本のアルキルアミド鎖を導入したラセミヘリセン誘導体 *Rac-1* とキラル誘導体 (*P*)-1 を合成し、強誘電性に発現に関する検討を試みた。また、アミド基の分子間水素結合様式を検証するため、アルキルエステル誘導体である *Rac-2* と(*P*)-2 も比較検討した。さらに、プロピルアミド誘導体 *Rac-3* を合成し、その



単結晶 X 線構造解析から、*Rac-1* の分子配列様式をと優れた強誘電性の相関を明らかにしたので報告する。

【実験】各誘導体は、既報を参考に合成した。^[4] DSC 測定・偏光顕微鏡(POM)観察・PXRD 測定から、相転移挙動を評価した。単結晶作製が得られた *Rac-3* では、単結晶 X 線構造解析を行った。サンドイッチ型の ITO 基板を用いた電場一分極 (*P-E*) 測定から、強誘電性の評価を試みた。

【結果と考察】各誘導体の相転移挙動を DSC から評価したところ、*Rac-1*, (*P*)-*1*, *Rac-2* および (*P*)-*2* の融点は、それぞれ 424, 411, 336 および 324 K であり、アミド体の方がエステル体よりも約 100 K 融点が上昇していた。これは、アルキルアミド基間の分子間水素結合が、液体状態に新たな秩序を発生させた結果と考えられる。また、ラセミ体とキラル体は、融点が約 10 K 異なっており、これは分子集合体構造が異なるためである。300 K における XRD 測定では、ラセミ体とキラル体では異なる回折パターンを与え、両者が異なるパッキング構造を有している事が支持された。

POM 観察では、*Rac-1* のみが 330~420 K の温度域で中間相を示し、他の誘導体は固相—液相転移のみを示した。分子集合体構造の同定を行うため、*Rac-1* の単結晶の作製を試みたが困難であったため、アルキル鎖長の短い *Rac-3* の単結晶を作製し、X 線結晶構造解析を行った。*Rac-3* の *P* 体と *M* 体は、分子間水素結合によってダイマーを形成し、ダイマー間水素結合によってレンガ状にスタックしたバイレイヤー構造を形成していた。*Rac-3* は、2 次元水素結合ネットワークを形成していた。結晶構造解析から算出される PXRD パターンは、400 K の *Rac-1* のパターンに類似していた。*Rac-1* の 2 次元レイヤー間距離は 25.7 Å であり、これは最大分子長である 25.7 Å と一致していた。

次に、*P-E* 測定による強誘電性の評価を行ったところ、*Rac-1* は強誘電体に特徴的なヒステリシスを示し、413 K の P_r および E_c は、それぞれ $10.7 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ と $10.8 \text{ V}/\mu\text{m}$ であった。*Rac-1* の P_r 値は非常に大きく、アルキルアミド基置換ピレン誘導体の 413 K における $P_r=0.923 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ よりも約 10 倍増加していた。これは、*Rac-1* の高い水素結合密度、バイレイヤー構造による二次元ネットワーク、永久双極子をもつヘリセン部位の運動が、その起源であると考えられる。二次元水素結合ネットワークを有する有機強誘電体は、有機強誘電体メモリの創製に性能指数の観点から有利と考えられる。

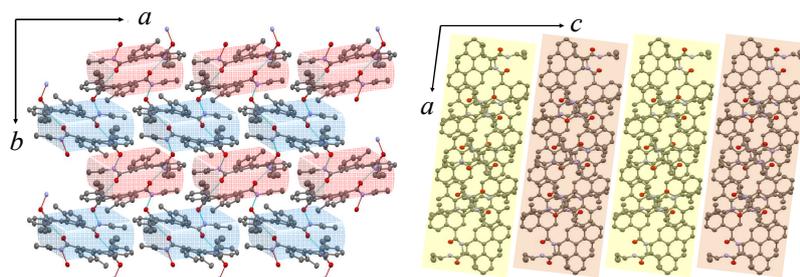


Fig.1 *Rac-3* の結晶構造

左図：レイヤー内のダイマー配列の *c* 軸投影図

右図：レイヤー間に相当する *b* 軸投影図

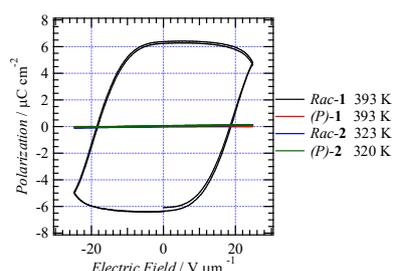


Fig.2 *Rac-1*, (*P*)-*1*, *Rac-2*, および(*P*)-*2* の *P-E* 曲線 ($f=0.5 \text{ Hz}$)

【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). [4] M. Shigeno, M. Yamaguchi *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **104**, 013308 (2014). [5] M. Yamaguchi, T. Miyashita *et al.* *Tetrahedron* **55**, 14855 (1999).