

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、他の誘導体は固相一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。

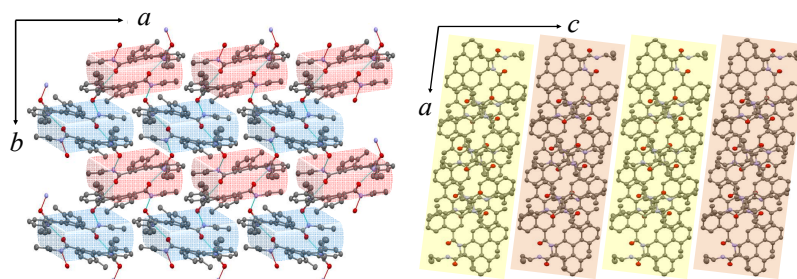


Fig.1 *Rac-3* の結晶構造

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

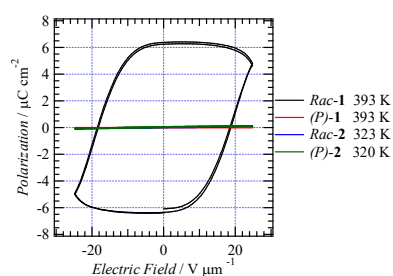


Fig.2 *Rac-1*, (*P*)-*1*, *Rac-2*, および(*P*)-*2* の *P-E* 曲線 ($f = 0.5 \text{ Hz}$)

【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).