

ジヒドロキシ-*p*-ベンゾキノン類を用いた酸 塩基型 分子誘電体の物性と超分子構造

(産総研 強相関電子技術 RC*、東大工**) 堀内 佐智雄*、熊井 玲児*、十倉 好紀***

【序】従来の有機強誘電体の設計は、ポリフッ化ビニリデンやチオ尿素などのように個々の分子自身に極性（永久極性子）をもたせかつ双極子が結晶中で打ち消し合わないよう分子を配列させる手法が一般的であった。そのうち低分子系の強誘電体は僅か数例でありしかもほとんどがその特性も芳しくない。そこで我々は、それに代わる新たなアプローチとして、NI 転移系などの電荷移動錯体 [1] といった、ドナー(D)-アクセプター(A)型の有機誘電体の開発を行ってきた[1,2]。特に近年、プロトン D、A 分子間の水素結合を用いた一種の超分子化学的手法（図 1）により、強誘電性やプロトンのダイナミクスによる大きな誘電性の発現に成功した。昨年度は、非極性のプロトン D、

A 分子であるクロラニル酸とフェナジンの共晶から常温常圧での強誘電性を見だし報告した[3]。我々は引き続き、2,5-ジヒドロキシ-*p*-ベンゾキノン類と電子系塩基分子を組み合わせた水素結合性分子化合物の誘電体探索を行っており、今回は新たに得た分子化合物について誘電転移の有無、結晶構造、誘電性、及び置換基効果や同位体効果について報告する。

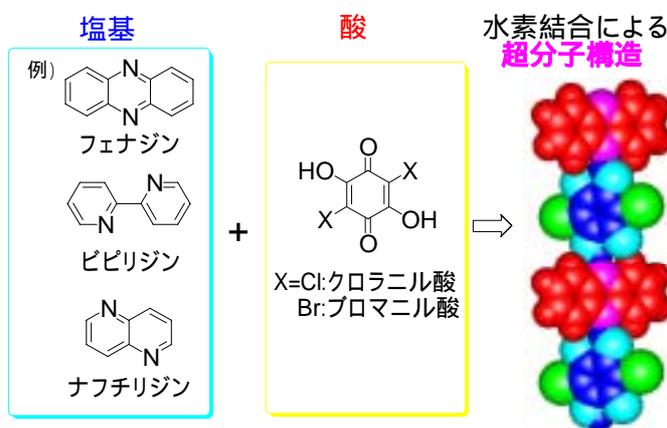


図 1 プロトン D-A 分子による水素結合鎖の形成

【実験】クロラニル酸などの一連のジヒドロキシ-*p*-ベンゾキノン類を酸として、フェナジンやビピリジン類、ナフチリジンを塩基とする化合物の単結晶試料は、成分を昇華または再結晶で精製した後、自然蒸発法や拡散法により作成した。相転移温度は、示差走査熱量測定(DSC)や単結晶の誘電率の温度変化により決定した。CCD を備えた X 線回折装置を用いて、単結晶の結晶構造解析を行った。また、赤外スペクトルの測定は KBr ペレットで行った。

【結果と考察】フェナジン(Phz)、ビピリミジン(BPM)、4,4'-ジメチル-2,2'-ビピリジン(44DMBP)、1,5-ナフチリジン(NPD)は、ジヒドロキシ-*p*-ベンゾキノン類 [H₂fa (X=F), H₂ca (X=Cl), H₂ba (X=Br), H₂ia (X=I), 構造式は図 1 参照] に対して、いずれも酸 塩基分子が水素結合により交互に連なる一次元鎖ネットワークを構築した。赤外スペクトルや結晶構造解析の結果、Phz と BPM は OH...N 型水素結合のみの中性分子の付加物であった。一方、44DMBP と NPD では酸分子から 1 プロトンが移動した一価の塩であり、OH...N 型と NH⁺...O 型の両方のタイプの水素結合をもつことが明らかとなった。これらの違いは後者 2 つの塩基が前者に比べ pKa

値が大きいことを反映しているものと考えられる。一価塩の構造の例として、図2にはNPDとプロマニル酸(H₂ba)との水素結合鎖を示す。分子内でのC-O結合長など水素結合近傍の局所的な幾何学的構造にはOH...N型とNH⁺...O型とで明瞭な違いが現れており、プロトンの脱着により電子系が影響を受けていることを示している。

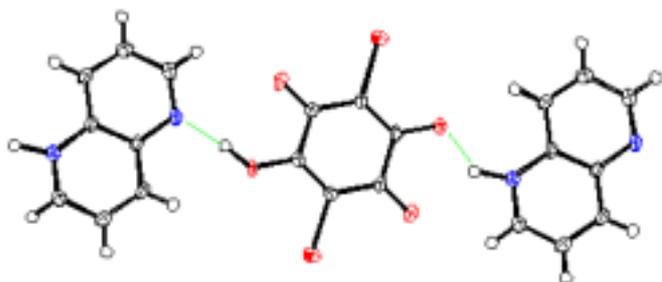


図2 NPD 塩における H-NPD⁺と Hba⁻分子間水素結合

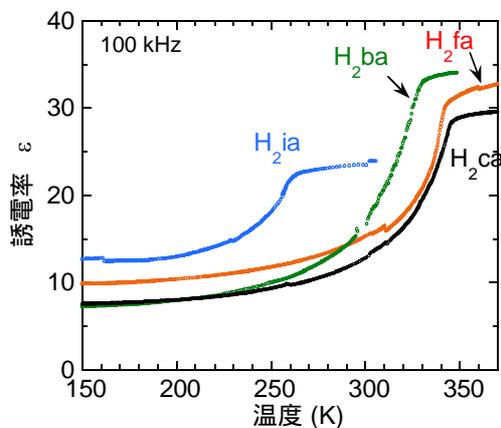


図3 NPD 塩の誘電率の温度変化

なお、NPD との一連の塩では図3のように誘電率に反強誘電相転移特有のキックが現れる。ヨードニル酸(H₂ia)以外は、室温以上に転移温度を有し、室温結晶構造では図2のようにプロトンが秩序化して鎖間の極性を互いに打ち消しあう反強誘電的な構造をもつ。転移温度が室温以下であるNPD-H₂iaではNPD-H₂ca, H₂ba塩と同型構造をもちながらも室温では高温相の構造を取る。単位胞は低温相構造の半分であり、分子中心にも反転中心をもつ。図4に示すように全ての水素結合部分は結晶学的に等価であり電子密度はOH...N型とNH⁺...O型構造がほぼ1:1で無秩序化している。したがって低温相同様一価状態をもつことが明らかとなった。誘電率は水素結合鎖方向でのみ大きく異方的であること、重水素置換によって約70Kも相転移温度が上昇することからも、水素結合中でのプロトンのダイナミクスが顕著な誘電異常に呼応しているものと結論できる。

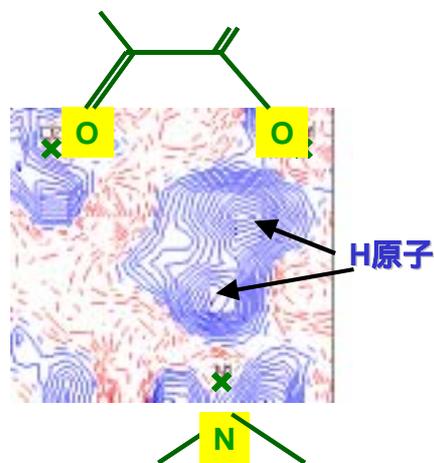


図4 NPD-H₂iaの室温構造(差フーリエ図)によるプロトンの無秩序状態

【参考文献】

- [1] S. Horiuchi, R. Kumai, Y. Okimoto, Y. Tokura, *Chem. Phys.* **325** (2006) 78.
- [2] S. Horiuchi, T. Hasegawa, Y. Tokura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **75** (2006) 051016.
- [3] S. Horiuchi, R. Kumai, Y. Tokura, *J. Am. Chem. Soc.* **127** (2005) 5010.