

整理番号	2023-J-031	報告者氏名	武田 貴志
------	------------	-------	-------

研究課題名 運動性アミド水素結合鎖の高密度集積による有機強誘電体の物性向上

<代表研究者> 機関名：信州大学 職名：准教授 氏名：武田 貴志

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

電子運動など有機分子の特徴を生かした強誘電性発現が達成されている。しかし、有機強誘電体の報告例はいまだに限定的であり、その性能も無機/高分子強誘電体と比較すると改善が求められている。我々はアレーンカルボキサミドを基盤とした有機強誘電体の開発を行ってきた。外部電場に応じた一次元アミド水素結合鎖の反転により、強誘電性が実現される。この知見を出発として、より優れた強誘電体材料の探索を行うことを本研究の目的とした。

有機強誘電体で優れた分極値を実現するためには、反転可能な分極ユニットを高密度に配置する必要がある。しかし、これまでに研究をしてきたアレーンカルボキサミドは高密度に配置すると水素結合鎖の反転が困難となり、強誘電性を示さない。この問題を克服するため、アミドの結合方向を反転し回転運動性を向上させたベンゼンアルキルアミドを合成しその物性を調査した。本研究遂行の過程で、ヘキサデヒドロトリベンゾ[12]アヌレンにアミド基を導入した化合物が超分子多形を与えることを見出した。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

[論文発表]

Supramolecular Polymorphism of the Hydrogen-Bonded C_3 -Symmetrical Hexadehydrotribenzo-[12]annulene Derivative, *Journal of the American Chemical Society*, **2025**, *147*, 18783-18795.

[口頭発表]

複数のアルキルアミド基を有するベンゼン誘導体の分子集合構造と物性、日本化学会第 104 春季年会、2024 年 3 月、船橋

アルキルアミド置換ヘキサデヒドロトリベンゾ[12]アヌレン誘導体の形成する分子集合体の溶媒依存性、日本化学会第 104 春季年会、2024 年 3 月、船橋

テトラデシルアミド基を有するヘキサデヒドロトリベンゾ[12]アヌレン誘導体を示す分子集合体構造の溶媒依存性、第 34 回基礎有機化学討論会、2024 年 9 月、札幌

テトラデシルアミド置換ヘキサデヒドロトリベンゾ[12]アヌレン誘導体の分子集合構造における溶媒依存性と物性の相関、第 18 回分子科学討論会 2024 年 9 月、京都

オリゴエチレングリコールアミド基が導入されたテトラフェニルエチレンの合成と物性、日本化学会第 105 春季年会、2025 年 3 月、吹田

<研究の目的、経過、結果、考察（5000字程度、中間報告は2000字程度）>

近年、有機電子デバイス開発への応用の観点から有機強誘電体の開発が行われている。プロトン移動、電荷移動相互作用、分子運動など有機分子の特徴を生かした強誘電性発現が達成されている。しかし、有機強誘電体の報告例はいまだに限定的であり、その性能も無機/高分子強誘電体と比較すると改善が求められている。我々はアレーンカルボキサミドを基盤とした有機強誘電体の開発を行ってきた。図1にその例を示す。ベンゼントリカルボキサミド**3BA**はヘキサゴナルカラムナー液晶相を形成する。そこで形成される一次元アミド水素結合鎖が電場により共同的に反転することにより、強誘電性が実現される。この知見を出発として、適切な分子設計により分極値を向上させることを目的とした。

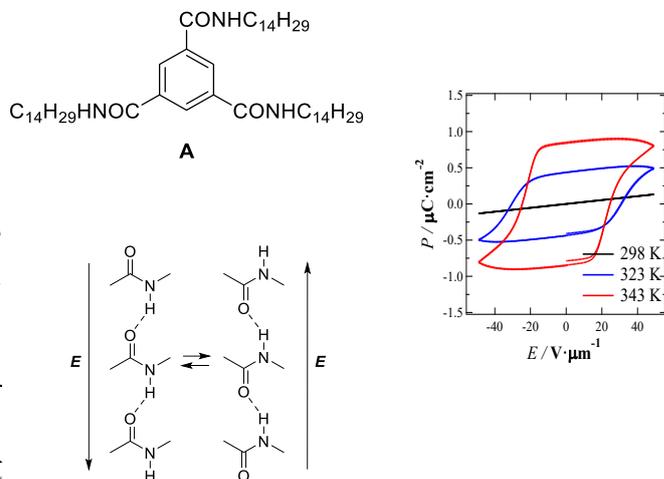


図1 ベンゼントリカルボキサミド**3BA**の水素結合鎖反転による強誘電性

有機強誘電体で優れた分極値を実現するためには、反転可能な分極ユニットを高密度に配置する必要がある。しかし、これまでに研究をしてきたアレーンカルボキサミドは高密度に配置すると水素結合鎖の反転が困難となり、強誘電性を示さない(図2右)。この問題を克服するために、分子構造を見直し、アミドの結合方向を反転し、回転運動性を向上させたベンゼンアルキルアミド(図3)を合成し、その物性を調査した。

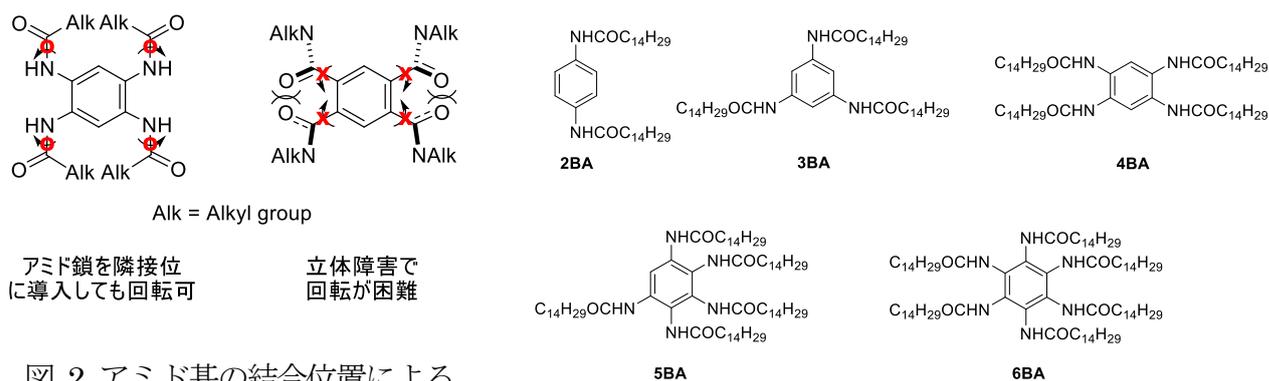


図2 アミド基の結合位置による回転運動性の差

図3 本研究で検討するベンゼンアルキルアミド**2BA-6BA**の化学構造

2BA-4BA は対応するアミンとペンタデカン酸塩化物との反応により合成した(図4)。合成した**2BA-4BA**の熱安定性、相転移挙動、分子集合状態を熱重量分析(TG)、偏光顕微鏡観察、示差走査熱

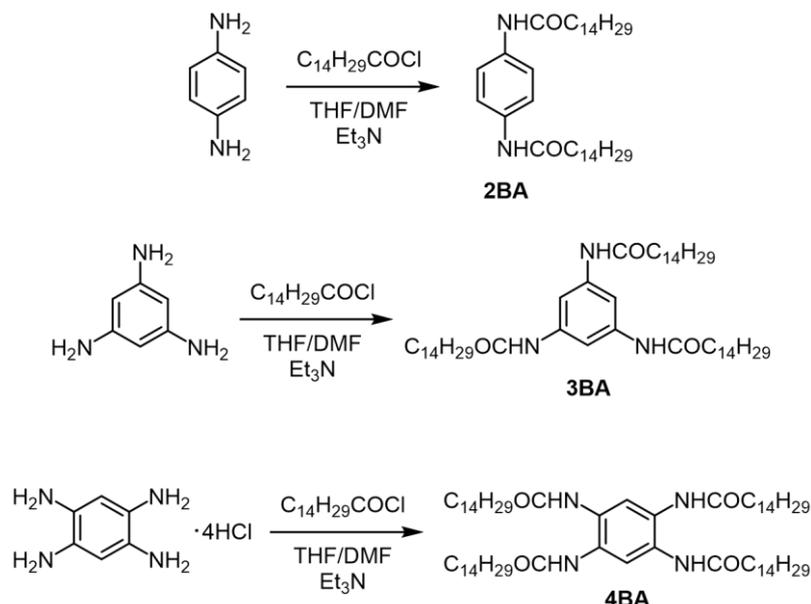


図4 2BA-4BA の合成

量測定(DSC)、温度可変粉末 XRD 測定から評価した。**2BA-4BA** は 500 K 以上まで分解を示さず、比較的良好な熱安定性を有していた。偏光顕微鏡観察および DSC 測定において、**2BA-3BA** は固相—固相相転移および固相—等方性液体相転移を示す一方、**4BA** は固相—液晶相転移を示すことが確かめられた(図 5a)。温度可変 XRD 測定から、**2BA** ではレクタングラーカラムナー構造(S1)、**3BA** ではラメラカラムナー構造(S2)、**4BA** ではヘキサゴナルカラムナー構造(M)を形成することが確かめられた(図 5b)。このことは、ヘキサゴナルカラムナー構造の形成を好むベンゼンカルボキサミド類とは対照的であり、アミド基の配向が分子集合体構造の形成に大きな影響を与えることが確かめられた。固体および溶液の IR スペクトル測定において、**4BA** は **2BA**, **3BA** と比較して、N-H 伸縮振動が大きく低波数側に観測され、強い分子間アミド水素結合がヘキサゴナルカラムナー液晶形成に寄与したと考えられる。

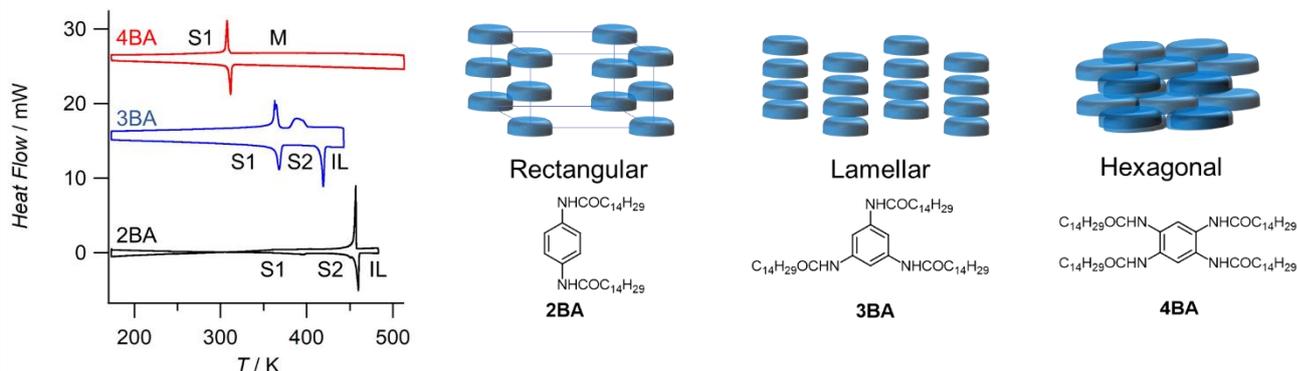


図5 (a) 2BA-4BA の DSC チャート (b) 2BA-4BA の分子集合構造

2BA-4BA の温度および周波数依存誘電率測定を行ったところ、それぞれの相転移温度に対応する温度域で誘電異常が観測された。この誘電異常はアミド基の分極応答に対応するものと考えられる。これらの電場一分極測定を行ったところ、強誘電体に特徴的なヒステリシスは観測されなかった。

3BA が高い運動性を示す液晶状態で強誘電性を示した一方で、**2BA**, **3BA** は液晶相・強誘電性を示さなかった。このことから **2BA**, **3BA** が固相状態でアミド基の共同的な反転ができないため強誘電性を示さなかったと考えられる。この結果を踏まえ、液晶性を有する **2BA**, **3BA** 誘導体を設計・合成し、その分子集合構造及び強誘電性を調査する予定である。

ベンゼンアルキルアミドのベンゼン環を異なる芳香環に置き換えることで、多重機能性強誘電体を設計できることを明らかにしている。本研究遂行の過程で、ヘキサデヒドロトリベンゾ[12]アヌレン([12]DBA)に三つのテトラデシルアミド基を導入した三回対称性分子(**1a**)が超分子多形を与えることを見出した(図 6,7)。

この分子は溶媒条件に応じて異なる超分子集合体を形成し、熱によってその構造間の変換が可能であった。トルエン中では、三つのアルキルアミド基による水素結合ネットワークを形成し、一次元構造を形成した。この一元ナノファイバー構造(NF 構造)は、分子の三回対称性を反映した六方晶系の配列を示した。一方、クロロホルム-アセトニトリル混合溶媒からは、二つのアルキルアミド基が水素結合に関与する二次元のラメラ構造(LM 構造)が得られた。NF 構造は 440 K で LM 構造へ相転移を示した。DSC 測定から 2.2 kJ/mol 程度のエネルギー差であると見積もられ、熱力学的に準安定な NF 構造がより安定な LM 構造に相転移していることが確かめられた。この構造変換に伴い、光学特性を有する[12]DBA の集積構造が変化することに対応し、光学特性も変化した。

XRD 測定および分子動力学シミュレーションから、これらの構造形成メカニズムを詳細に解析した結果、以下の知見が得られた。NF 構造では、三つのアルキルアミド基による強い分子間水素結合ネットワークが形成され、一次元的な分子配列が形成する。一方、LM 構造では二つのアルキルアミド基による分子間水素結合と分子のパッキング効果のバランスにより、より密な分子配列が実現される。水素結合と van der Waals 相互作用がバランスをとることで超分子多形現象を示したことが明らかとなった。

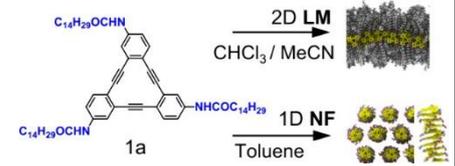


図 6 **1a** が形成する超分子多形

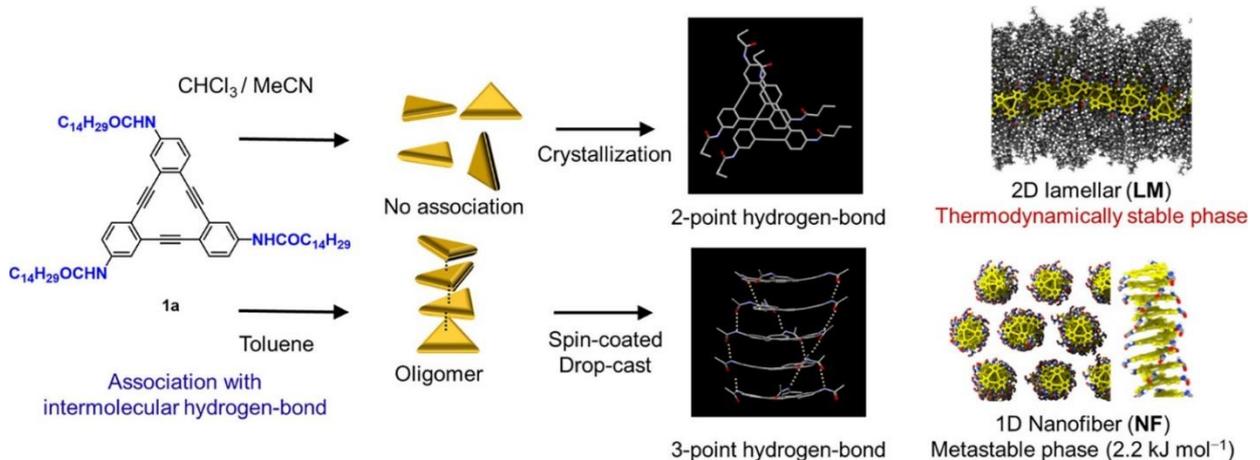


図 7 **1a** の分子集合と超分子多形