

水素結合ダイナミクスを有する分子集合体の物性制御

東北大学多元物質科学研究所 芥川智行

有機分子の設計自由度に着目し、分子集合体の構造制御と多重機能化に関する研究が活発に試みられている。導電性・磁性・強誘電性・強弾性などの機能発現の観点から、分子性材料の集合状態を制御する事で、マルチファンクショナルな分子性材料の開発が可能となる。電子活性な π 共役系低分子の水素結合相互作用、電荷移動相互作用や疎水性相互作用から、導電性・発光性・強誘電性を示す一次元分子集合体を開発したので、最近の研究成果を紹介する。

π -電子が拡張したピレンは、エキシマー発光として知られる濃度に依存した蛍光変化を示す。そこで本研究では、ピレンにテトラデシルアミド基を導入した化合物 **1** の合成を行い、液晶性・誘電物性・溶液中での会合挙動・光物性・ゲル化能に関する検討を行った。結果、分子 **1** の高い分子会合能と多重機能性が明らかとなった。

DSC の結果から 300 K 付近でピークが出現し、また POM 観測および XRD 測定から、これが固相-Col_h相転移である事が確認され、アルキルアミド基間の分子間水素結合によるカラムナー構造の形成が考えられる。誘電率の温度一周波数依存では、固相-Col_h相転移付近に大きな変化は見られなかった。一方、電場一分極 (P - E) 曲線では、393 K 以上の温度域でヒステリシスが出現し、強誘電性が確認された(図 1)。

分子 **1** は、拡張された π 電子系とアミド基による分子間水素結合を駆動力とした π スタックを形成し、特徴的な一次元分子集合体構造を形成する。一つの一次元カラム内では、アミド型間の分子間 N-H \cdots O=水素結合は互いの方向を揃える事で、カラム軸方向に双極子モーメント (μ) を発生させている (図 2)。 μ の方向は、上向き (青矢印) と下向き (赤矢印) が可能であり、両者のエネルギーは等しいことから双安定状態が実現する。これは、外部電場 E を印加する事で反転し (赤配向 \rightarrow 青配向、またはその逆)、カラム全体の分極方向を反転させる事で、強誘電体に特徴的な P - E ヒステリシス曲線を与える。この様な一次元の分子集合体の形成は、オルガノゲル、Col_h液晶相やナノファイバーの形成とも整合性がある (図 2)。

強誘電体の内部電場を反映した特異な電流-電圧特性が出現した。液晶セルにサンプルを挟み込んだサンドイッチ電極を用いて、最初に ± 10 V の電圧を印加しカラム内の水素結合の配向が揃った強誘電体状態にし、その後、外部電場を 0 V とし-0.1~0.1 V の電圧域で電流-電圧特性を評価すると図 3 の結果が得られる。オームの法則に従う一般的な電気伝導体とは異なり、 $E = 0$ V で原点を通らない直線が出現し、これは、アミド基の配向により内部電場(V_{int})、すなわち、強誘電体に由来する分極由来の電場の発生による結果と考えられる。強誘電体の分極由来の V_{int} と外部電場の和により電流-電圧特性が支配されている。

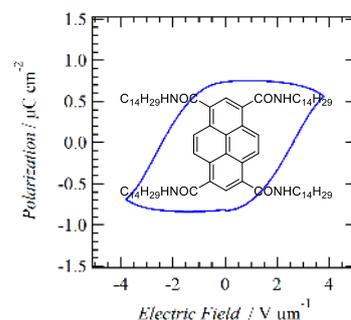


図 1 強誘電体 **1** の分子構造と電場一分極 (P - E) ヒステリシス曲線。

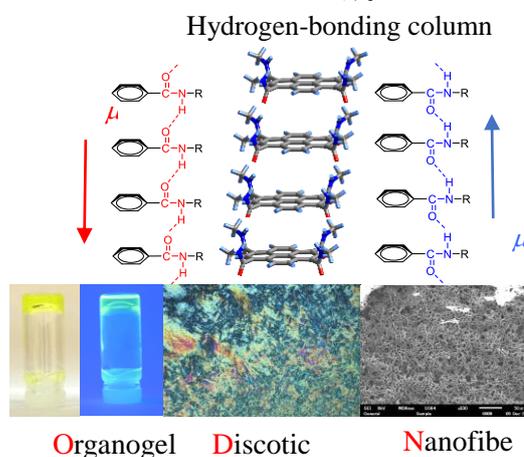


図 2 分子 **1** の一次元水素結合鎖の分極反転 (上) と様々な分子集合体構造の形成 (下)。

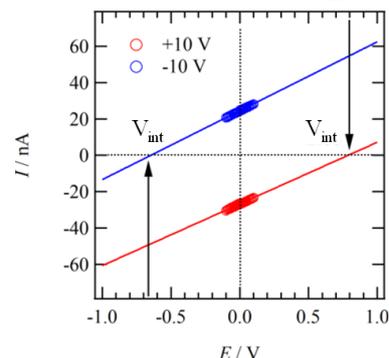


図 3 内部電場の発生による分子 **1** の電流スイッチング現象。

- 1) Y. Shishido, H. Anetai, T. Akutagawa, et al., *J. Phys. Chem. C*. **2014**, *118*, 21204–21214.
- 2) H. Anetai, T. Akutagawa, et al., *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 1813–1818.
- 3) Hayato Anetai, Tomoyuki Akutagawa, et al., *J. Phys. Chem. C*. **2018**, *122*, 6323–6331.