

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 23 日現在

機関番号：10101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24655110

研究課題名(和文)円盤状非対称中心型分子の面内回転運動による強誘電性誘起の試み

研究課題名(英文)Design of ferroelectricity induced by rotational motion of disc-like polar molecules

研究代表者

稲辺 保 (Inabe, Tamotsu)

北海道大学・理学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：20168412

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、双極子モーメントをもつ分子の動的運動の自由度を与える電荷移動相互作用の弱い交互積層型構造の結晶を対象に、極性分子がフリップフロップ運動をすることで誘電応答を示す物質の開発を目的とした。

円盤状の極性アクセプタ、TCPA (tetrachlorophthalic anhydride)および類似化合物について、いくつか電荷移動錯体を作製し、相転移で分子運動が段階的に停止し、低温相では極性空間群となる錯体を見出した。また、極性ドナーの錯体結晶の作製も平行して行った。

研究成果の概要(英文)： In this study, mixed-stacked charge-transfer (CT) complex crystals in which polar components have a certain degree of freedom of dynamic rotation were targeted. In such crystals, dielectric response is expected to appear due to flip-flop motion of the polar molecules.

We prepared several CT complexes with disc-like polar acceptors such as TCPA (tetrachlorophthalic anhydride). In some of the crystals, rotational motion of the acceptor in the high-temperature phase was ceased step-wise at the phase transitions with decreasing temperature, and in the low-temperature phase the crystal symmetry was found to change to a polar space group. Some new CT complexes were also prepared using polar donor components.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物性化学

キーワード：電荷移動錯体 分子運動 極性反転 極性アクセプタ 相転移 極性ドナー 強誘電体

1. 研究開始当初の背景

強誘電体は強誘電メモリを構成する次世代エレクトロニクスにとって重要な電子材料の一つである。現在はイオンの変位で自発分極を示す無機材料が主流であるが、加工性に優れた有機材料で強誘電性を実現しようとする研究も最近行われ、大きな誘電率をもつ物質も水素結合を利用して開発されているが(例えば、S. Horiuchi, et al., *Nature* **2010**, 463, 789)、水素結合部位が特定の共役構造と連結している必要があり、分子設計の自由度は限られている。

一方、有機結晶中で分子回転が起こることは良く知られており、球状分子からなる柔粘性結晶では等方的な回転が起こっている。また、芳香族炭化水素の様な円盤状の分子の場合、二次元面内に限定された回転運動が起こり得るが、単成分結晶では密なパッキングのために回転運動は起こりにくい。しかしこの状況は二成分結晶、特に弱い電荷移動相互作用しか働かない場合には大きく異なり、ドナーとアクセプタが交互に積層したカラム構造を形成するため、空間的に回転の自由度を与える物質設計が可能である。特に回転可能な成分に双極子モーメントをもつ分子を用いると、電場によって極性が応答する誘電性を生み出すことができる。さらに運動がポテンシャル極小間のフリップフロップ運動になると自発分極が発生する強誘電体となる可能性がある。

2. 研究の目的

本研究では、上記背景のもと双極子モーメントの動的な極性反転運動の自由度を与える構造として電荷移動相互作用の弱い交互積層型構造の結晶を利用し、円盤状非対称中心型で双極子モーメントを持つアクセプタまたはドナー分子がフリップフロップ運動をすることで強誘電性が発現する機構を提唱し、極性アクセプタ分子の「動的な」機能性を明らかにすることを目的とする。

3. 研究の方法

強誘電的な物性を設計するために考慮しなければならないのは結晶全体の極性の実現であるが、本計画では以下の2点について独自のアイデアを提唱する。

i) 回転の自由度を与える空間的設計

ii) 極性を生み出す分子の対称性の条件

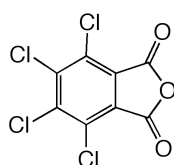
i) については相互作用が弱い電荷移動錯体結晶での交互積層型の構造を利用する。

ii) については、分子面に平行に双極子モーメントを持ち、平面性の保持を条件として考える。そのような分子がポテンシャル極小間をフリップフロップ運動すると、極性の反転が起こる。また、そのような成分が交互積層一次元カラム構造を形成した場合、カラム内には対称中心は生じないため、一次元カラムは極性を自動的に持つことになる。カラム間に双極子モーメントを相殺するような対

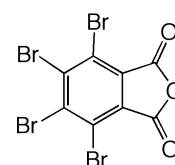
称要素が存在しても、分子に回転の自由度があると結晶全体で極性が揃った状況が実現できる。

このような条件を満たす電荷移動錯体の構成要素は、ドナー性またはアクセプタ性が弱く、円盤状に近い形状であり、極性を持つこととなる。そのような成分分子の候補は図1に示すアクセプタ、ドナーとなり、それぞれ適切な対成分と電荷移動錯体を作製し、結晶構造と対称性、相転移の有無等を調べ、分子運動と誘電特性を調べ、本研究の提案の妥当性を検討することとする。

<アクセプタ>

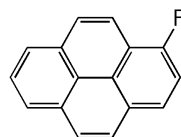


TCPA



TBPA

<ドナー>



1-FP

図1 本研究で取り扱う主な極性アクセプタ、ドナー

4. 研究成果

(1) 極性アクセプタを用いた電荷移動錯体

目的の交互積層型電荷移動錯体のアクセプタ成分には、極性を持ちアクセプタ性が弱く、平板円形に近い形状を持つ、という条件が課されるが、そのようなアクセプタ分子としてまず TCPA、TBPA に注目し、ドナー成分として pyrene, fluoranthene, perylene, hexamethylbenzene, chrysene, coronene との電荷移動錯体を作製した。いずれの錯体も交互積層型構造となり、錯体によってはアクセプタ成分の回転運動を示唆する配向の乱れの存在が確認された。pyrene-TCPA の場合、室温の結晶中では pyrene 及び TCPA の両方が激しい熱振動に対応する配向の disorder が観測され、冷却すると 290 K と 170 K で相転移を示すことが見出された。

これらの相転移で分子運動は段階的に押さえられる。293 K での空間群は $P2_1/c$ で pyrene は2つの配向、TCPA は6つの配向の乱れを示している(図2)。185 K でも空間群が変わらないが単位格子のサイズが倍になり、そのため2種類の pyrene が生じ、そのうちの一方の配向の乱れはなくなる。一方、TCPA は1種類で、配向の乱れは2方向に減少する(図3)。さらに 165 K では分子運動が示す disorder は消滅し、配向が揃った構造

となる(図4)。

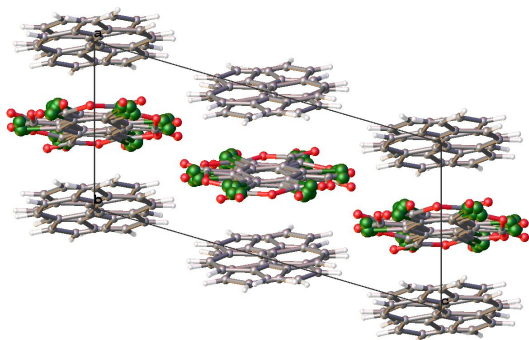


図2 293 Kでのpyrene-TCPAの構造

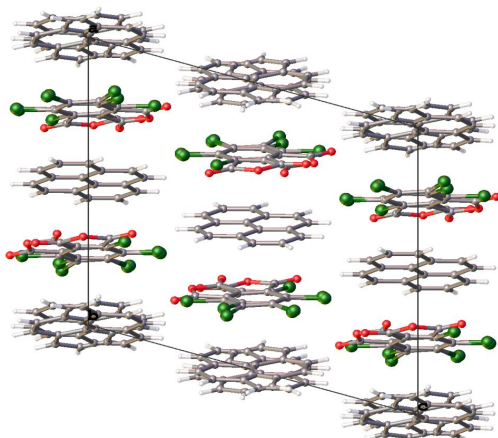


図3 185 Kでのpyrene-TCPAの構造

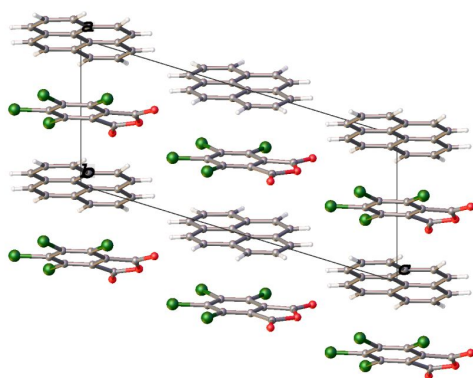


図4 165 Kで1日放置して測定した回折データから得られたpyrene-TCPAの構造

これらの過程で結晶の対称性は低下しているが、温度履歴によって擬対称が現れることが見出された。つまり、90 Kまで急冷した場合、 $P2_1/c$ の空間群で分子配向が凍結される(TCPAはお互いに逆向き2種類の配向)が、165 Kで1日放置してその後回折測定を行うと、空間群が Pc となり、TCPAの配向が一方に揃うことが分かった。分子配向の変化によって極性が生まれるという状況は強誘電性に直接繋がるが、運動のタイムスケールがかなり長いため、通常の周波数の誘電率の測定では強誘電体への転移の検出は難し

いことが分かった。同様に pyrene-TBPA、perylene-TBPA 等においても分子運動を伴う相転移が観測されており、pyrene-TCPA を含めいくつかの錯体については誘電率の周波数および温度依存性の測定によって、アクセプター分子の運動の活性化エネルギーを求めることにも成功している。

(2)極性ドナー電荷移動錯体と有機イオン結晶

非対称中心型のドナー成分を用いればカラムは反転対称を持たないため、結晶全体の極性反転方向は結晶中の対称要素に関わらず一方に揃うことが期待され、実際 azulene をドナー成分とする結晶は極性空間群で結晶化することが見出された。また、極性ドナー成分として 1-fluoropyrene の合成も行い、TCNQ, TCNB, DDQ, PMDA との錯体結晶の作製に成功し、分子運動を示唆する配向の disorder を観測した。

極性カチオンである pyridinium, imidazolium, benzimidazolium, quinolinium, isoquinolinium, 7-azaindolinium, morpholinium, piperidinium と四面体型のアニオンとを組み合わせた有機イオン結晶の作製を行い、室温で極性空間群となる塩を見出した。加熱することで相転移を示すが、温度領域が現有装置での限界に近く、強誘電転移であるかどうかは明らかになっていない。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表](計13件)

大谷将基, 原田潤, 高橋幸裕, 稲辺保, 極性アクセプター分子からなる電荷移動錯体結晶の構造相転移、化学系学協会北海道支部 2014年冬季研究発表会、2014年1月28~29日、北海道大学(札幌市)

原田潤, 足達俊祐, 佐藤祥太, 大谷将基, 高橋幸裕, 稲辺保、電荷移動錯体結晶中での分子運動に由来する構造相転移、第22回有機結晶シンポジウム、2013年10月30日~11月1日、北海道大学(札幌市)

原田潤, 足達俊祐, 佐藤祥太, 大谷将基, 高橋幸裕, 稲辺保、電荷移動錯体結晶中での分子運動を利用した有機強誘電体の開発、第7回分子科学討論会、2013年9月24~27日、京都テルサ(京都市)

佐藤祥太, 原田潤, 高橋幸裕, 稲辺保, 極性分子からなる電荷移動錯体結晶の構造と誘電挙動、第7回分子科学討論会、2013年9月24~27日、京都テルサ(京都市)

足達俊祐, 原田潤, 高橋幸裕, 稲辺保, 弱い電荷移動相互作用をもつ分子錯体中の分子運動、第7回分子科学討論会、2013年9月24~27日、京都テルサ(京都市)

下条啓文, 高橋幸裕, 原田潤, 稲辺保, 強誘電体開発を指向した有機イオン結晶の設

計：結晶構造と相転移の相関、第7回分子科学
討論会、2013年9月24～27日、京都テルサ（京
都市）

S. Sato, J. Harada, Y. Takahashi, T. Inabe,
Synthesis and Structure Analysis of New
Charge-transfer Crystals of Polar Donor
Molecules, ICMAT2013, 2013年6月30日～7月5
日, Suntec Singapore (Singapore)

S. Ashidate, J. Harada, Y. Takahashi, T. Inabe,
In-plane Reorientation of Polar Acceptor
Molecules in Charge-transfer Crystals,
ICMAT2013, 2013年6月30日～7月5日, Suntec
Singapore (Singapore)

佐藤祥太, 原田潤, 高橋幸裕, 稲辺保、新規
極性ドナーを持つ電荷移動錯体結晶の構造と
物性、化学系学協会北海道支部2013年冬季研
究発表会、2013年1月29～30日、北海道大学（札
幌市）

下条啓文, 原田潤, 高橋幸裕, 稲辺保、有機
イオン結晶の構造と物性、化学系学協会北海
道支部2013年冬季研究発表会、2013年1月29
～30日、北海道大学（札幌市）

S. Ashidate, Y. Takahashi, H. Hasegawa, J.
Harada, T. Inabe, Molecular Motions in
Charge-Transfer Crystals and their Dielectric
Properties, MDF2012, 2012年12月1～4日, 宮崎
国際会議場（宮崎市）

足達俊祐, 高橋幸裕, 長谷川裕之, 原田潤、
稲辺保、弱い電荷移動相互作用をもつ分子錯
体中の分子運動、第6回分子科学討論会、2012
年9月18～21日、東京大学本郷キャンパス（東
京都）

足達俊祐, 高橋幸裕, 長谷川裕之, 原田潤、
稲辺保、新規交互積層型錯体
Benz[a]Anthracene-TXPA (X=Cl, Br) の構造相
転移、日本化学会北海道支部2012年夏季研究
発表会、2012年8月4日、旭川工業高等専門学
校（旭川市）

6. 研究組織

(1) 研究代表者

稲辺 保 (INABE, Tamotsu)
北海道大学大学院理学研究院・教授
研究者番号：20168412

(2) 連携研究者

原田 潤 (HARADA, Jun)
北海道大学大学院理学研究院・准教授
研究者番号：00313172

高橋 幸裕 (TAKAHASHI, Yukihiro)
北海道大学大学院理学研究院・助教
研究者番号：40443197