

水素結合ネットワークを有する新規有機誘電体の作製、構造及び物性

物質系専攻 学籍番号 76111 大知 弘典

指導教員：森 初果（准教授）

キーワード：水素結合、誘電体、プロトン移動、一次元、超分子

I 序論

近年、分子性結晶内でのプロトン移動現象は強誘電体やプロトン伝導体などの機能性物質への応用の可能性から大きな注目を集めている。

これまでに我々は [ca][1,2-daH]₂ において 300K で N-H…O であった水素結合が 90K 以下

で N…H-O に平衡移動する分子間プロトン移動を起源とした誘電応答を報告してきた^[1] [H₂ca = クロラニル酸、1,2-da = 1,2-ジアジン (図1)]。しかし、構造異性体である 1,3-da や 1,4-da と H₂ca との共結晶は同系の結晶構造ではあるが、このようなプロトンの平衡移動現象は起きない。これは p*K*_a が 2.3 と大きい 1,2-da に対し、1,3-da と 1,4-da の p*K*_a は 1.3、0.7 と小さいことが原因であると考えられる。また、1,2-da は二価のプロトンアクセプターであるにもかかわらず立体障害のため、水素結合が [ca][1,2-daH]₂ ユニット内で孤立した零次元的な配置となりブロードな誘電応答しか引き出すことができなかった。

そこで、協同的なプロトン移動系の導出を目的として、水素結合ネットワークによるより高い次元性を持つ物質の作製を目指した。プロトンアクセプターの p*K*_a と分子構造を考慮し、p*K*_a が 2.7 である 4,6-ジメチルピリミジン[4,6-dmp (図1)]をプロトンアクセプターとして、プロトンドナーとして 2,5-ジヒドロキシ-*p*-ベンゾキノン[H₂xa, xa = ca, ba, ia]を選び (図1)、共結晶を作製したところ、一次元鎖水素結合を有する新規有機誘電体[4,6-dmpH][Hxa]を得ることができた。特に、[4,6-dmpH][Hca]の誘電率測定からプロトンキンクに基づく誘電異常を示すことが明らかとなった。さらに、プロトンダイナミクスを観測するプローブとして高温誘電率測定装置、圧力下誘電率装置の立ち上げを行った。

II 実験

[4,6-dmpH][Hxa]はアセトニトリル溶液を混合することで黒色ブロック状結晶として得た。X線回折のデータは四軸 X線結晶回折計 RIGAKU AFC7R を用いて収集した。結晶構造解析は直接法 SIR92 を用い、最小二乗法を用いて精密化した。異方性パラメータは水素原子以外のすべてに適用し精密化した結果、*R* 値と *R*_w 値は 0.0468 と 0.1112 となった。

複素誘電率の測定は単結晶の面に銀ペーストを塗布することによってコンデンサーを作製し、インピーダンスアナライザー(Agilent 4294A)を用いて 1kHz から 10MHz までの周波数領域を測定した。温度依存性は 4 K から室温の温度変化は液体クライオスタットを用い、室温以上の温度変化は温度コントローラー付きオーブンを用いて測定した。

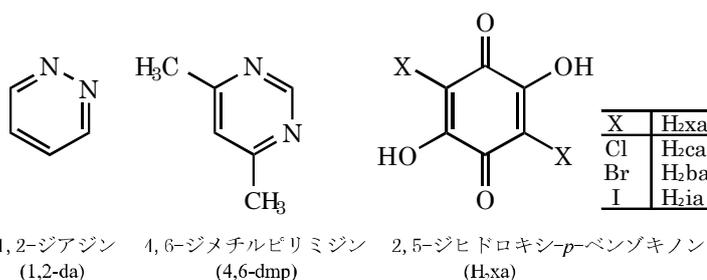


図1 プロトンドナーとアクセプターの分子構造

III 結果・考察

[4,6-dmpH][Hca]の空間群は $P2_1/c$ であり結晶学的に独立な二つの 4,6-dmp 分子と二つの H₂ca 分子を含んでいた。4,6-dmp 分子と H₂ca 分子は交互に二種類の短い水素結合でつながり、ジグザグ水素結合一次元鎖を形成していた。プロトンの位置をクロラニル酸の OH の付け根の CO 結合長により判断した (C-OH: 1.324 Å, C-O: 1.252 Å) と同様、図 2 のように H₂ca 分子から 4,6-dmp 分子へひとつプロトン移動が起きており、一次元鎖内でプロトン移動の方向は揃っている事が明らかとなった。このジグザグ一次元鎖は (103̄) 方向に二次元シート状に並んでいるが、そのプロトン移動の方向は反平行であった (図 3)。また、一次元鎖間に π スタックや水素結合のような相互作用は認められなかった。

図 4 は [4,6-dmpH][Hca] の複素誘電率の実部 ϵ' と虚部 ϵ'' の温度依存性である。 ϵ' と ϵ'' に周波数依存したピークが 352 K で観測され、酸と塩基の間でプロトンが動いていることが示唆された。しかし、このピークは最初の昇温時のみに観測され、アニールした結晶と結晶作製後 3 ヶ月経過した結晶についてはピークを示すことは無かった。TG の測定から分解温度は 364 K でありサンプル状態の違いによる誘電応答の有無はよく再現されるため、結晶化してすぐのサンプルは準安定状態にあることが示唆される。

誘電緩和過程の評価をするために 350 K で Cole-Cole プロットをしたところ (図 5)、通常のデバイ緩和型誘電体に見られるような半円とは異なり、直線に近く単純な単一緩和過程ではないことがわかった。同様な曲線は一次元鎖水素結合ネットワークを持つビス四角酸ビフェニル (BSQB) 含水結晶で報告されており^[3]、その誘電率ピークの起源は孤立波のようにプロトンが玉突き的な移動をするプロトニックソリトンと呼ばれるモデルによって理解されている。

そこで [4,6-dmpH][Hca] の準安定状態として一次元鎖の中にキックとして少数の二価の陽イオン 4,6-dmpH₂⁺ が存在するモデルを提案する。プロトン移動は水素結合を形成するプロトンドナーとアクセプター間の距離に深く関係していると考えられ、[4,6-dmpH][Hca] の水素結合にかかわる窒素酸素間距離 (2.704 Å) はプロトン移動による反強誘電相転移をおこす物質である [H-55DMBP][Hca]^[4] の距離 (= 2.68 Å) よりも少し長く、プロトン移動は起こらないものと考えられる。しかし、二価の陽イオン 4,6-dmpH₂⁺

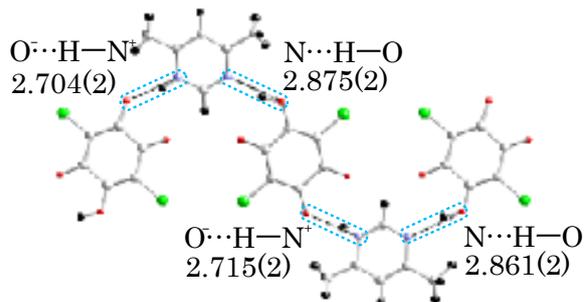


図2 [4,6-dmpH][Hca] の二種類の水素結合距離

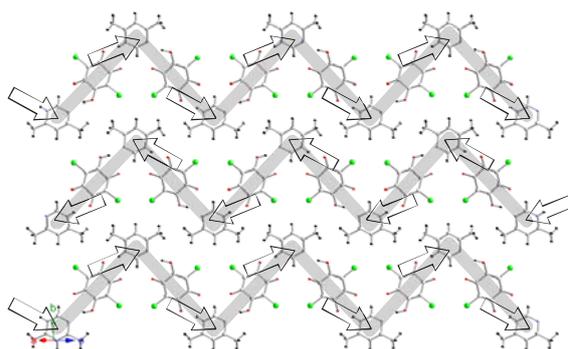


図3 [4,6-dmpH][Hca] の一次元鎖水素結合

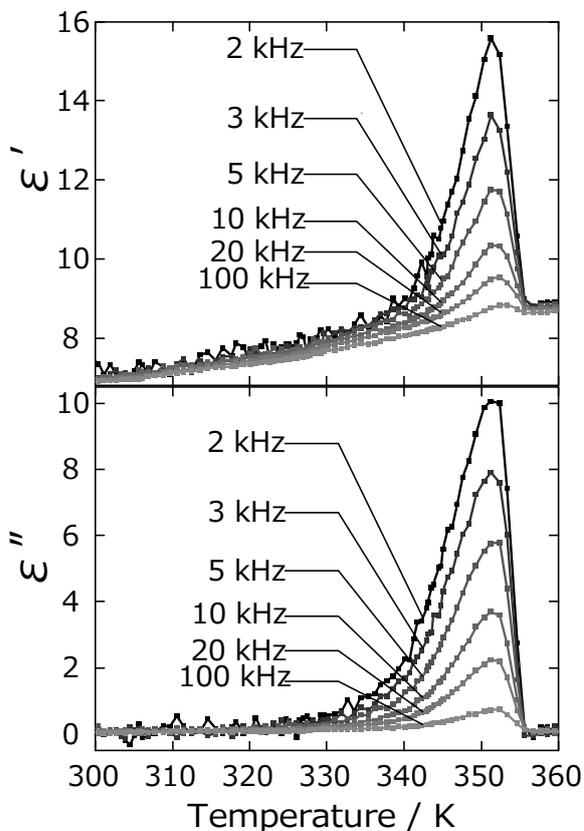


図4 [4,6-dmpH][Hca] の複素誘電率の実部 ϵ' と虚部 ϵ'' の温度依存性

存在部ではクーロン反発により窒素原子近傍のエネルギーミニマムが不安定化し、相対的に窒素原子から酸素原子へのプロトン移動の活性化エネルギーが下がることでプロトンは酸素原子と窒素原子の間を動くことができようになる。以上のようなプロトンキックが水素結合の一次元鎖内で玉突きのような連続的に動くことが誘電応答の起源であり、 ϵ'' も低周波側に大きな吸収が現れていると考えられる。さらに、加熱や経時変化によって一度キックがなくなった安定状態では、プロトン移動ができなくなり誘電応答が観測されなくなることも説明される。このように、[4,6-dmpH][Hca]の水素結合長は一次元鎖水素結合内でプロトンが移動できない限界の距離であり、そこにプロトンキックが形成されることによってプロトン移動が可能となったために誘電応答が観測されたものと解釈することができる。

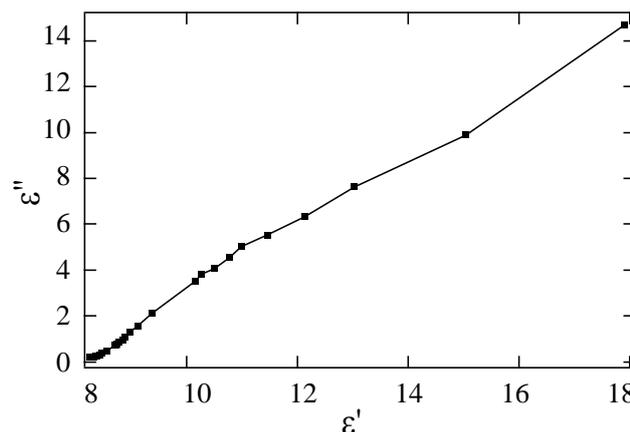


図5 [Hca][4,6-dmpH]のCole-Coleプロット (350.4K)

IV 圧力下での誘電率測定

プロトン移動と水素結合長の関係についてより詳細な知見を得るため、圧力下での誘電率測定を検討した。通常の圧力クランプセルではリード線がプラグ部分を通るため、非常に大きな浮遊容量を持ち誘電率測定は難しい。そこで、圧力セル内部まで通常のリード線を銀ペーストでコーティングして作製した自作同軸ケーブルを通した結果、圧力下での誘電率測定が可能となることがわかった(図6)。この手法によれば様々な環境の下で誘電率測定が行えるようになり、水素結合距離とプロトンダイナミクスの関係についてより詳細な実験が行われることが期待できる。

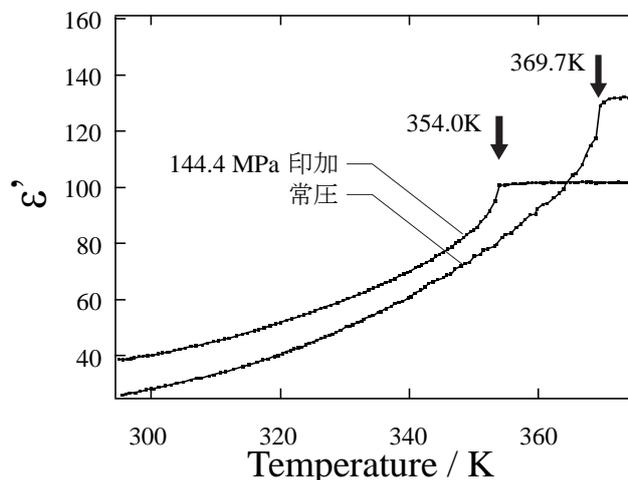


図6 四角酸の誘電率の圧力変化 (100kHz)

V 結論

水素結合の次元性の向上を目指し新規有機誘電体[4,6-dmpH][Hca]を作製したところ、期待される水素結合一次元鎖を持つ結晶構造を持つことが明らかとなった。結晶化してすぐの準安定状態にあるサンプルにおいて連続的なプロトンキックの移動に伴う周波数依存した誘電応答が観測された。この誘電応答は一次元水素結合の距離がプロトン移動の臨界の距離であることとプロトンキックによる不安定化に由来しているものと考えられる。

さらに圧力下での誘電率測定の立ち上げに成功し、今後の詳細な実験について展望を開くことが出来た。

【参考文献】

- [1] H. Suzuki et al., Chem. Lett., 36, 402 (2007).
- [2] R. Kumai et al., J.Chem. Phys., 125, 084715 (2006).
- [3] 菅原正 他 日本結晶学会誌 43, 13-20 (2001).

【論文・学会発表】

1. 大知 他「水素結合の一次元鎖構造を有する二成分結晶[4,6-dmpH][Hca]の誘電応答」日本化学会第88春季年会(2008)