

4P144

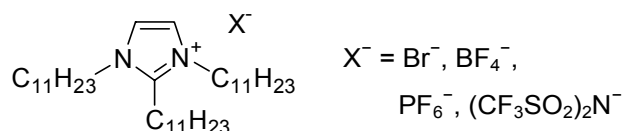
1,2,3 位に長鎖アルキル基を有するイミダゾリウム塩の

相転移挙動に及ぼすアニオン種の効果

(千葉大院融合, ¹農工大院工, ²東大院工)万代俊彦, 向井知大, 大野弘幸¹, 吉尾正史², 加藤隆史², 西川恵子

【緒言】 イオン液体はイオンのみからなる液体であり、難揮発性、難燃性、高いイオン伝導度など多くの優れた性質を示す。イオン液体は有機塩で構成されているため、イオンへの化学修飾による物性改善や機能化に関する研究が注目されている。これまでに我々は、代表的なイオン液体であるイミダゾリウム塩に長鎖アルキル基、パーフルオロアルキル基、トリアルコキシフェニル基などの非極性基を導入した液晶性イオン液体を設計し、特徴あるイオン伝導挙動を示す分子集合体を構築してきた¹。その他にも多くの液晶性イオン液体が報告されているが、そのほとんどは、非極性基がイミダゾリウム環 1,3 位に導入されたものである。一方、イミダゾリウム環 2 位への置換基導入は、融点だけでなく液晶性に劇的な変化をもたらすことが知られている。そこで本研究では、分子集合構造および相転移挙動におよぼす、1,2,3 位への長鎖アルキル基の導入とカウンターアニオン種の効果について検討した。

【実験】 2-ウンデシルイミダゾールを出発物質として、1,2,3-トリウンデシルイミダゾリウム塩 (**a-x**) を合成した。¹H NMRで構造確認を行い、元素分析により純度を確認した。示差熱測定 (DTA) とホットステージ上での偏光顕微鏡観察を行い、相転移挙動を評価した。DTAは 10K min⁻¹の昇温速度で室温から 400°Cまで行った。CuK 線 (λ = 1.54 Å) をX線源としてX線回折測定 (XRD) をを行い、液晶相における分子集合構造を確認した。

Chart 1. 1,2,3-トリウンデシルイミダゾリウム塩 (**a-X**) の構造式

【結果と考察】 種々のイミダゾリウム塩**a-x**の相転移挙動をTable 1、DTA曲線をFig. 1 に示す。その結果**a-Br**、**a-BF₄**、**a-PF₆**は結晶の融点よりも高温側に吸熱ピークを示した。偏光顕微鏡観察の結果、結晶の融解後に複屈折と流動性を示し、液晶相であることがわかった。**a-Br**の 100 °CにおけるX線回折結果をFig. 2 に示す。その結果、小角側に 3 本の鋭いピーク、広角側にブロードなピークを示した。Braggの式から *d* 値を算出した結果、小角側のピークはそれぞれ 43 Å, 22 Å, 15 Åであった。これは 1 次元の秩序構造であることを示している。

Table 1 **a-X** の相転移挙動

Sample	Phase transition temperature (°C)						
	Cr	S _A	S _X	Iso			
a-Br	○	60.9	○	110.6	○	119.8	○
a-BF₄	○	58.3	○	77.5	○	85.3	○
a-PF₆	○	50.7	○	75.9			○
a-(CF₃SO₂)₂N	○	41.8					○

Cr: 結晶 S_A: スメクチックA液晶Iso: 等方性液体 S_X: 未確認液晶相

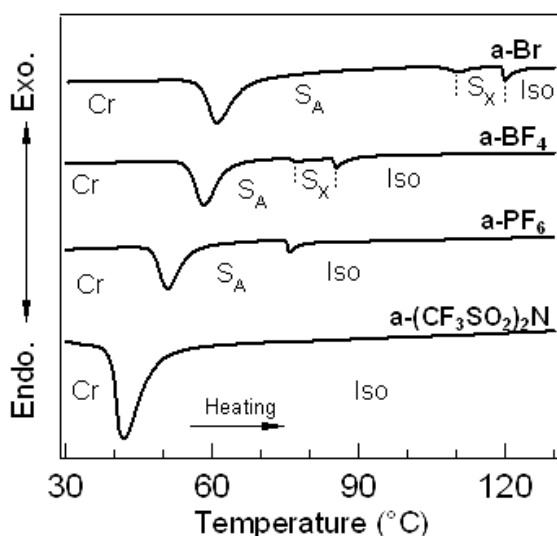


Fig. 1 a-X の DTA 曲線

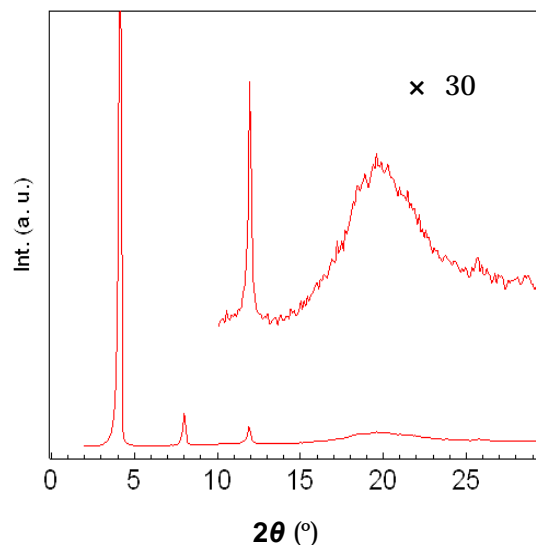


Fig. 2 a-Br の 100 °C における X 線回折パターン

a-Brは 100 °Cにおいてアルキル基とイオン部位がそれぞれ層状に集合し、積層したスメクチック A相を形成していることが明らかになった。一方、液晶相において 110.6 °Cにブロードな吸熱ピークが得られた。117 °CにおけるXRDの結果、100 °Cで得られたものと同じ回折パターンを示した。これは、分子集合構造変化のない相転移であることを示しており、分子の運動性や局所的な秩序性の変化に基づくものであると考えられる。スメクチック液晶において、最も小角側のピークである 1 次反射は層間距離を示す。**a-Br**は 43 Åの層間隔で集合しており、ウンデシル基の分子長 13.7 Åの 3 倍の値を示した。1,3-ドデシルイミダゾリウムブロマイドが形成するスメクチック相の層間隔は 16.8 Åであることから²、**a-Br**は特徴的な分子集合構造を形成していることが示唆された。

相転移挙動におよぼすアニオン種の効果について検討した。その結果、液晶相を示す温度範囲は、**a-Br** > **a-BF₄** > **a-PF₆** > **a-(CF₃SO₂)₂N** の順に広く、1-アルキル-3-メチルイミダゾリウム塩と同様の傾向を示した³。2 位置換イミダゾリウム塩においてもアニオンの形状と静電相互作用力が液晶相発現の重要な因子であることがわかった。

以上の結果から、1,2,3 位に長鎖アルキル基を有するイミダゾリウムカチオンは、電荷密度の高い球状アニオンと組み合わせることで、特徴的な集合構造のスメクチック液晶相を形成することが明らかになった。

【参考文献】

1. イオン液体 驚異的な進歩と多彩な近未来 , 大野弘幸監修, シーエムシー出版, 2006, **22**, 266-274
2. K. M. Lee, C. K. Lee, I. J. B. Lin, *Chem. Commun.*, 899 (1997)
3. A. E. Bradley, C. Hardacre, J. D. Holbrey, S. Johnson, S. E. McMath, M. Nieuwenhuyzen, *Chem. Mater.*, **14**, 629 (2002)