

4P035

シアノビフェニル系液晶分子が結合したイミダゾリウム塩の結晶構造

(愛教大¹, 分子研²) ○新谷理恵¹, 日野和之¹, 赤平晃治¹, 粕谷勇太¹, 中野博文¹, 中島清彦¹, 西信之²

【序】 イオン液体は、常温で液体の塩であり、蒸気圧がほとんどなく、イオンの組み合わせにより、溶解性や粘性を制御できるため、有機溶媒に代わる環境調和型反応溶媒への応用や、イオンから構成されていて、高いイオン伝導性を示すために電気化学的デバイスへの応用が期待されている。我々はその高いイオン伝導性を外場によって制御するために、外場応答性の高い液晶分子と組み合わせることを着想した。これまでに、東京農工大の大野らや東京大学の加藤らが液晶をイオン液体と組み合わせて、イオンが流れる通り道を整列させることにより次元性をもった高い伝導性のイオン液体を開発している。我々は、シアノビフェニル系液晶分子が結合したイミダゾリウムを対象とし、そのブロマイド塩の結晶構造を詳細に検討することにより、高いイオン伝導性の起源を明らかにすることを目的としている。

【実験】 ジブロモアルカンとシアノビフェニルオールを加熱還流し、ブロモアルキルオキシシアノビフェニルBr n OBPCN (炭素原子数: $n=3\sim 10$) を合成した。引き続き、1-メチルイミダゾールと反応させると、アルキルオキシシアノビフェニルが結合したメチルイミダゾリウムブロマイド(NCBPOn)mimBrが生成した。再結晶により得られた単結晶に対して、X線結晶構造解析および融点測定を行った。

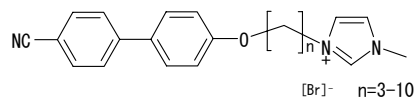


図 1. (NCBPOn)mimBr の構造

【結果と考察】 アルキル鎖の立体配座は、その炭素原子数 n に依存して大きく異なる。 $n=3, 4$ では、trans 配置と gauche 配置が混在している。シアノビフェニル側から、 $n=3$ は gauche-trans 型であり、 $n=4$ には結晶格子中の独立な分子に gauche-trans-gauche 型と trans-trans-gauche 型が共存している。炭素原子数が大きくなると trans 配置をとりやすくなり、 $n=5\sim 8$ ではすべて trans 配置をとる。しかしながら、 $n=9$ ではイミダゾリウム末端でのみ gauche 配置となる。イミダゾリウムの 2 位の炭素原子、1 位の窒素原子、それに結合するメチレン炭素原子、および、2 位の水素原子に最

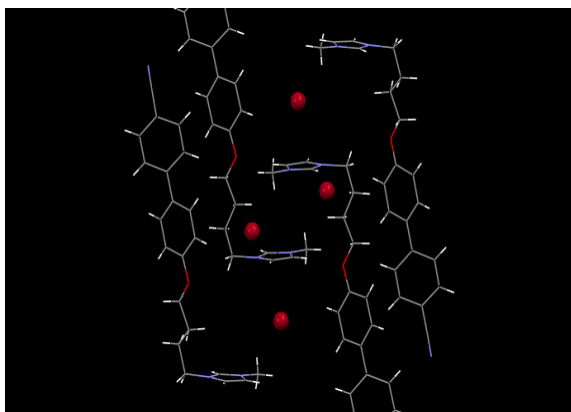


図 2. $n=4$ の結晶構造

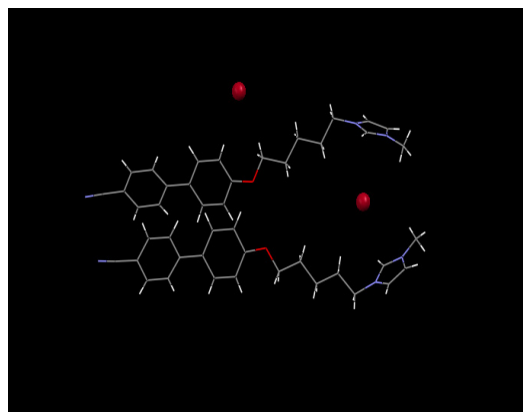


図 3. $n=5$ の結晶構造

近接するメチレン水素原子の4つの原子がなす二面角を表1に示す。メチレン鎖がすべて trans 配置をとる $n=5\sim 8$ のうち、 $n=5$ の二面角は他のものと比べて大きく、イミダゾリウム環がアルキル鎖に対してねじれていることが分かる。 $n=4, 9$ のようにイミダゾリウム末端で gauche 配置をとるものは二面角が大きい。 $n=5$ は末端で trans 配置をとるにもかかわらず二面角が大きい。イミダゾリウムと近接するブロモイオンの立体配置については、 $n=3, 4, 7, 9$ では2位の水素原子と面内で水素結合する配置にあり、 $n=5$ では4位または5位の水素原子と面内で水素結合する配置、さらに2位の水素原子と面外で水素結合する配置をとる。 $n=6, 8$ は単位格子中に水分子が含まれ、イミダゾリウムと強く水素結合するために、単純にイミダゾリウムとブロモイオンの間の相互作用だけではあらず、ブロモイオンが面内にも面外にも配置した関係となっている。結晶構造を決定する要因として、オキシシアノビフェニルの水素原子とブロモイオンの間の水素結合相互作用が挙げられる。 $n=3, 6\sim 9$ では、シアノ基に隣接

したビフェニル水素原子と水素結合を形成しており、 $n=4$ では酸素原子に隣接したビフェニル水素原子と水素結合を形成している。 $n=5$ については、その両方の水素原子と水素結合を形成している。炭素原子数が大きくなると、ビフェニル環のねじれ角度は小さくなり、平面性が高くなる(表2)。特に、 $n=4$ から5、 $n=6$ から7、 $n=8$ から9の間で急激に小さくなっている。バルクの結晶形は、 $n=3, 4$ では板状結晶であるが、 $n=5$ 以上では針状結晶となる。結晶格子中のビフェニル環の平面性が高くなることによって、分子間のスタッキング相互作用が強くなり、それがバルクの結晶形に反映した可能性が考えられる。 $n=7$ の場合に最も特徴的な結晶構造が観測されている。

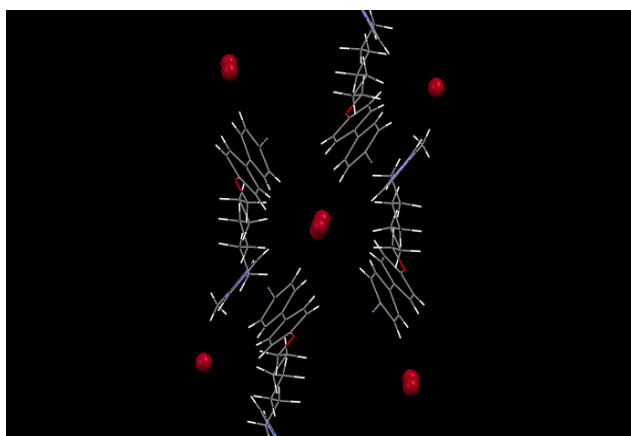


図4. $n=7$ の結晶構造

表1. イミダゾリウム環とアルキル鎖のねじれ角度

炭素原子数	角度			
3	7.02			
4	42.27	20.45	23.58	41.20
5	35.08	43.98		
6	0.98	24.97		
7	7.00			
8	8.37			
9	42.04			

表2. ビフェニル環のねじれ角度

炭素原子数	角度			
3	47.84			
4	42.66	47.99	48.23	42.36
5	25.67	20.08		
6	25.45	24.55		
7	9.64			
8	9.77			
9	1.87			

カチオンのケージの中にブロモイオンが一次元に配列している(図4)。この系では、イオンが流れる通り道が整列され、高いイオン伝導度を示すことが期待される。 $n=7$ については、融点測定においてブロードな相変化を示していることから、複数の液晶相の存在が示唆される。結晶構造が一次元の層構造となっているために複数の液晶相が出現するのかもしれない。相転移に関しては熱測定により調査する予定である。