

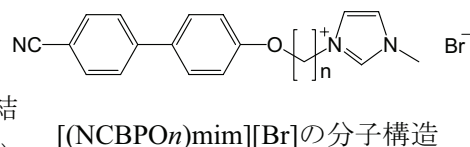
1P053

## 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とその相転移

(愛知教育大<sup>1</sup>, 千葉大院融合<sup>2</sup>) ○日野和之<sup>1</sup>, 新谷理恵<sup>1</sup>, 森田剛<sup>1</sup>, 中野博文<sup>1</sup>, 中島清彦<sup>1</sup>, 向井知大<sup>2</sup>, 西川恵子<sup>2</sup>

**【序】** 極性の高いイオン対領域と極性の低いアルキル鎖部分とがナノスケールで相分離し、液晶特性を示すようなイオン液体の中には、低次元のイオン伝導を示すものが報告されている。本研究では、液晶性を導入するためにシアノビフェニル系液晶分子を結合させたイミダゾリウム塩を対象とした。高いイオン伝導性を示すイオン液体と自己組織化的に分子配列する液晶分子を組み合わせれば、低次元のイオン伝導を実現できる。また、液晶分子は電場応答性が高いため、生じるイオン伝導を外場によって制御することも考えられる。今回は昨年度に引き続き、アルキル鎖長を系統的に変えて合成したイミダゾリウム塩の結晶構造と液晶性および相転移の相関について調べた。

**【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、プロモアルキルオキシシアノビフェニルBr<sub>n</sub>OBPCN (炭素原子数:  $n=3\sim 10$ ) を合成した。続いて、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[(NCBPO<sub>n</sub>)mim][Br] 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、示差走査熱量 (DSC) 測定、X線回折 (XRD) 測定を行った。



**【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。DSC 測定から、結晶を加熱すると融解して等方性液体になり、それから冷却すると結晶ではなくガラスに転移することが分かった。 $n=4$  では結晶格子中の独立な分子に *gauche-trans-gauche* 型と *trans-trans-gauche* 型が共存しているためか、結晶を加熱すると別の結晶相に転移してから融解する。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。隣接分子間の配置は、 $n=5$  だけがカチオンの向きをそろえたパラレル配置で、それ以外はアンチパラレル配置である。

$n=5$  では、DSC 測定から図 1 のような相転移が考えられる。未知の相を同定するために XRD 測定を行った。相 A の測定を試みたが、一様に相転移が起こらなかったため同定できなかった。相 B を確認するために、等方性液体を 40 °C に冷却して XRD 測定を行った。図 2 に示すように、小角部 ( $2\theta = 3\sim 5^\circ$ ) に弱いブロードなピークと、広角部 ( $2\theta = 22.14^\circ$ ) に強いブロードなピークが現れ、また白濁液体であったことからネマチック液晶相であると考えられる。このネマチック液晶を -27 °C まで冷却し、その後室温まで急速に加熱すると相 C を観測することができた。図 3 の XRD パターンから、相 B と同様にネマチック液晶であると考えられる。この状態から加熱を続けると 62 °C で透明液体になり、一度融解したことが確認できた。したがって、相 C から相 D への転移はネマチック液晶-等方性液体相転移と考えられる。この等方性液体を引き続き加熱し、90 °C で XRD 測定を行うと、結晶へ相転移することが確認できた (図 4)。この結晶 (2) は再結晶から得

られた結晶(1) (図 5) と結晶構造が異なる。以上の相転移挙動は、DSC 測定の加熱冷却速度 10 °C/min 程度で温度変化させた際に現れるものであり、速度を遅くすると異なる相転移が観測された。

まず、等方性液体から冷却する速度を遅くすると、ネマチック液晶ではなく結晶のブラッグピークが現れた (図 6)。この結晶(3)は、結晶(1), (2)とも構造が異なる。また、ネマチック液晶に相転移しても時間が経過するにつれて結晶化することが分かった (図 7)。ブラッグパターンを比較すると、結晶(2)と同じ構造であることが分かる。加熱過程で現れるネマチック液晶も 40 °C で結晶化した (図 8)。この結晶も結晶(2)と同じ構造であった。加熱、冷却速度を踏まえた上で、図 1 に相転移をまとめる。

$n=6$  の場合にも、加熱冷却速度を遅くすると異なる相転移が観測された。 $n=7$  については、結晶構造が一次元の層構造となっているために複雑な結晶相転移を示し、結晶を粉砕すると相転移挙動が変化した。 $n=8, 10$  は等方性液体とガラスの間にネマチック液晶相を示す加熱冷却過程を繰り返すが、 $n=9$  では等方性液体と結晶の間にネマチック液晶相を示す加熱冷却過程を繰り返す。

以上により、結晶構造と液晶性および相転移の相関をまとめる。アルキル鎖が短く、分子の直線性が低い  $n=3, 4$  では液晶相が現れず、等方性液体から冷却してもガラスに転移するのみであった。 $n=3, 4$  の結晶構造は複雑であるため、結晶化することなくガラスになったと考えられる。 $n=5, 6$  のようにアルキル鎖が長くなると液晶相が現れた。しかしながら、液晶相からすぐに結晶相に転移することから、液晶相よりも結晶相の方がより安定であると考えられる。 $n=9, 10$  では、アルキル鎖も長く分子の直線性も高くなるため、液晶相が安定に存在することができるようになると考えられる。

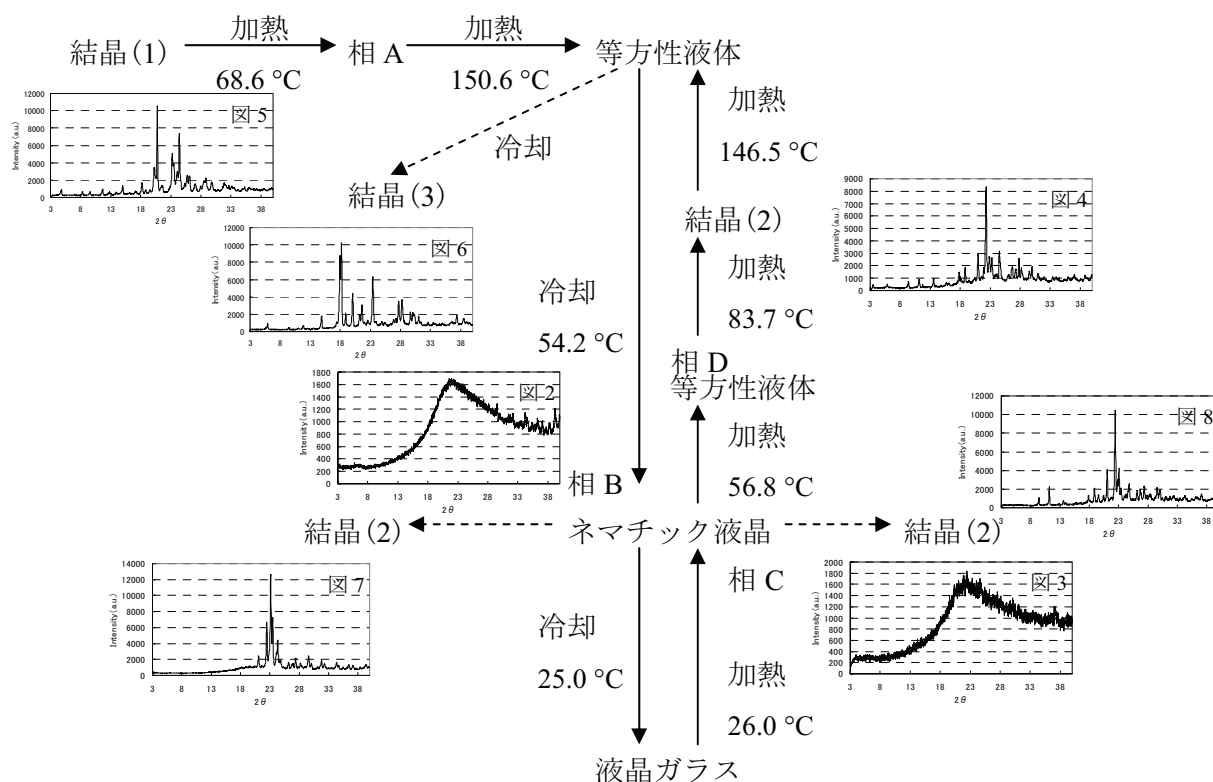


図 1. [(NCBPO5)mim][Br]の相転移挙動

実線は速い加熱、冷却過程を示し、点線は遅い加熱、冷却過程を示す。