

1P064

アルキルアンモニウムーピリジンおよび ベンゼンスルホン酸塩の結晶構造と相転移挙動

(東北大院工,¹ 東北大・多元物質科学研究所²)

舟田敦司¹, 星野哲久^{1,2}, 武田貴志^{1,2}, 芥川智行^{1,2}

Crystal Structures and Physical Properties of Alkylammonium / Pyridine Sulfonate and
Benzene Sulfonate

¹ Graduate School of Engineering, Tohoku University and ² IMRAM, Tohoku University
Atsushi Funada,¹ Norihisa Hoshino,^{1,2} Takashi Takeda,^{1,2} and Tomoyuki Akutagawa^{1,2}

【序】1:1の組成を有するアルキルアンモニウムーピリジン
スルホン酸塩の液晶性が報告されているが、これら
の結晶構造や相転移物性についての詳細な研究は行
われていない。¹我々は、分子集合体における多様な
運動自由度に由来する動的物性や相転移挙動に関す
る研究に着目している。本研究では、カチオンとして

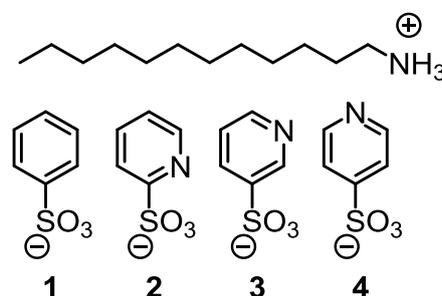


図1 本研究で用いた分子

n-ドデシルアンモニウム、アニオンとして2-, 3-および4-位に窒素原子を導入したピリジンスルホン酸およびベンゼンスルホン酸を用いた1:1のイオン性結晶を作製し、これら塩に対して、示差走査熱量計 (DSC)、単結晶X線結晶構造解析、誘電率測定から、結晶中の分子運動と相転移挙動の相関について検討を行った。

【実験】結晶1~4は既報に従って合成し、¹ 蒸発法により単結晶の作製を行った。DSCは全ての化合物において掃引速度5 Kmin⁻¹で測定を行い、さらに単結晶X線結晶構造解析および粉末X線回折から、温度変化にともなう相転移挙動を評価した。単結晶X線結晶構造解析では、結晶内における分子配列様式の変化についての検討もあわせて実施した。また、誘電率の温度一周波数依存性は液晶セルおよび単結晶を用いて測定し、掃引速度2 Kmin⁻¹、1 kHz ~ 1 MHzの周波数領域で測定を行った。液晶セルを用いた誘電率と温度可変偏光顕微鏡観察では、セルギャップ5 μmの市販の液晶セルに加熱融解させた試料を電極ギャップに導入した。

【結果・考察】結晶3のDSC測定 (図2) より、370 Kで固相からSmAへ、380 KでSmA相から等方性液体への相転移挙動が観測され、これは既報と同等の結果であった。¹

さらに、245 Kに可逆的な固相-固相転移が出現したことから、この転移ピーク前後における結晶構造の評価を行った(図3)。低温相は空間群が $P-1$ であり、高温相では $P2_1/m$ に変化し対称性の増加が確認された。両者の相違は、ピリジン環の ac 平面に対する配向であり、昇温により $C-SO_3$ 軸周りにおけるピリジン環の分子運動が熱励起され、分子揺らぎに対する平均構造が観測されたと考えられる。一方、結晶2では330 K付近に固相-固相転移が確認され、ユニットセルの b 軸方向が2倍周期に変化した。

結晶3について、単結晶および液晶セルを用いた誘電率の温度一周波数依存性の検討を行った(図4上が $\epsilon_1 - T$ 、図4下が $\epsilon_2 - T$)。245 Kの分子配向の変化を伴う固相-固相転移では、誘電率に大きな変化が見られなかったことから、ピリジン環同士の双極子モーメントを打ち消し合う形で分子運動が生じていると考えられる。一方、単結晶を用いた b 軸方向の誘電率測定では、 a 軸および c 軸方向の値よりも高い値を示した。これは b 軸方向に伸びている一次元的な $N-H \cdots O$ 水素結合に起因すると考えられる。さらに、液晶セルを用いた測定では、液晶転移に伴い ϵ_1 と ϵ_2 の値が飛躍的に上昇した。大きな誘電損失が生じたことから、液晶状態におけるプロトン伝導性の存在が示唆される。誘電率の増加は、低周波数ほど顕著に観測され、分子集合体中の遅い分子運動の存在が示唆される。当日は、結晶1~4の結果について、分子集合体中の分子運動と物性の相関について系統的に比較検討を行う。

1) Y. Matsunaga *et al.* *Bull.Chem. Soc. Jpn.*, **62**, 3919 (1989).

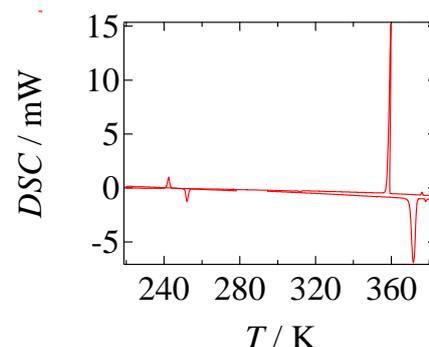


図2 結晶3のDSCチャート

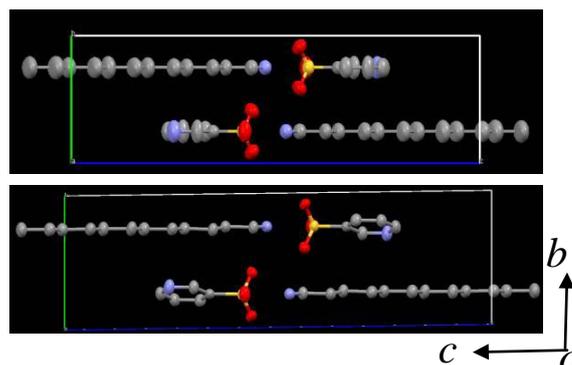


図3 結晶3のユニットセルの a 軸投影図(上200 K,下298 K)

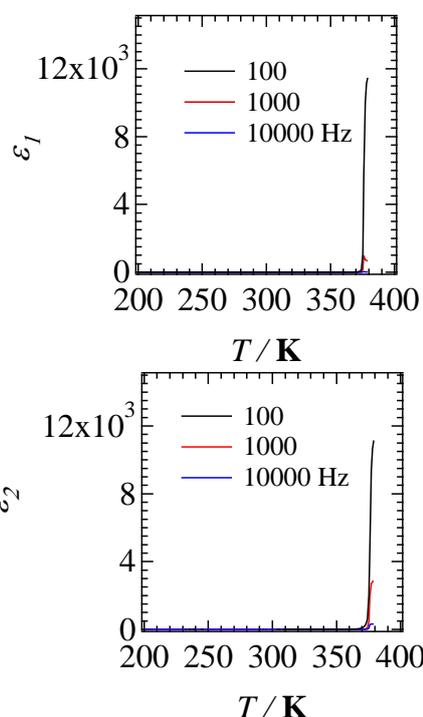


図4 結晶3の誘電率の温度一周波数依存性(上図 $\epsilon_1 - T$ 、下図 $\epsilon_2 - T$)