

### 3P137 液晶性を有するイミダゾリウム塩誘導体の相転移挙動と分子集合構造の解析

(<sup>1</sup>千葉大院自然, <sup>2</sup>東大院工, <sup>3</sup>東農工大工)

○向井知大<sup>1</sup>, 吉尾正史<sup>2</sup>, 加藤隆史<sup>2</sup>, 大野弘幸<sup>3</sup>, 西川恵子<sup>1</sup>

【序】イミダゾリウム、ピリジニウムのような有機カチオンと特定の対アニオンを組み合わせることで、室温で液体状態を示す「イオン液体」が得られる。イオン液体は不揮発性、不燃性、高いイオン伝導度などの多くの優れた性質を示すため、イオニクスデバイスやグリーンな反応・抽出溶媒などへの応用が注目されている<sup>1</sup>。また、様々な官能基の化学修飾が可能な有機イオンから構成されているため、物性値のチューニングや、新しい機能の付与が可能である。これまでに我々は、イオン液体への機能導入の一環として、液晶の自己組織性を利用したイオン液体の次元制御を目指して研究を進めてきた<sup>2</sup>。イオン液体への液晶性の付与は、極性、非極性成分の相分離を利用する<sup>3</sup>。代表的なイオン液体であるイミダゾリウム塩構造を極性部位とした両親媒性化合物を合成し、適切に分子を設計することで、イオン部位が柱状、層状、球状に集合したドメインを構築することができる。

一方、フッ素化アルキル基は撥水性、撥油性を示す非極性基である。長鎖のフッ素化アルキル基を有するアニオンと炭化水素鎖を有するカチオンを組み合わせた場合、新しい分子集合構造の形成が期待できる。本報告では、ペルフルオロオクタンスルホン酸アニオンと *N*-メチル-*N'*-アルキルイミダゾリウムカチオンを組み合わせた種々の両親媒性イミダゾリウム塩を合成し、相転移挙動や分子集合状態に及ぼす炭化水素鎖長の効果について検討した。

【実験】化合物 **a-n**、**b-n** は種々のイミダゾリウムハライドとヘプタデカフルオロオクタンスルホン酸を水中でイオン交換反応させ、白色沈殿として得た。目的物をジクロロメタンで抽出した後、有機相を水で三回洗浄した。ジクロロメタン/ヘキサン混合溶媒、またはアセトニトリルで再結晶した。<sup>1</sup>H NMR と元素分析を用いて構造確認した。DSC 測定、偏光顕微鏡観察を行うことで相転移挙動を評価した。DSC 測定は加熱、冷却過程ともに 10 °Cmin<sup>-1</sup>で行った。小角、広角 X 線回折測定を行うことで分子集合状態を評価した。

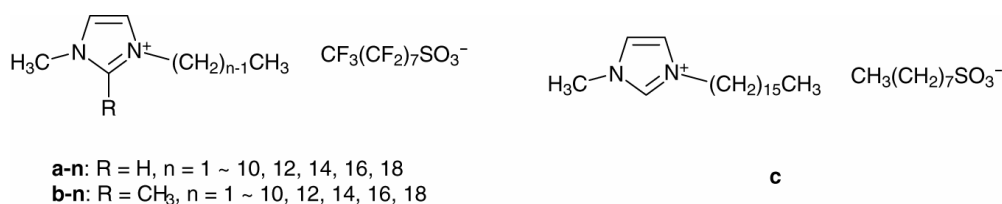


Chart 1 Chemical structure of amphiphilic imidazolium salts **a-n**, **b-n**, and **c**.

【結果と考察】**a-n**、**b-n** の冷却過程における相転移温度に及ぼすアルキル鎖長の効果をそれぞれ Figure 1, 2 に示す。その結果、**a-n**、**b-n** (n ≥ 4) はスメクチック A 液晶相を示し、イオン部位と非極性基が層状に相分離した分子集合構造を形成していることがわかった。一方、**b-n** は炭素数 3 以下の系は液晶相を示さず、液体-結晶相転移温度のみを示した。これは、イミダゾリウムカチオン 2 位の水素原子とアニオンの水素結合で形成される立体規則性が液晶相発現に重要であることを示している。これは、ドデシルスルホン酸アニオンを用いた系と同様の傾向<sup>4</sup>である。

**a-n** の相転移挙動に及ぼすアルキル鎖長の効果について検討した。炭素数 4 以下ではアルキル鎖長の増大に伴って液晶相の熱安定性は低下した。これは、イミダゾリウムカチオン *N* 位の短鎖アルキル鎖の運動によって液晶形成が抑制されることを示している。また、炭素数 4 以上の系で

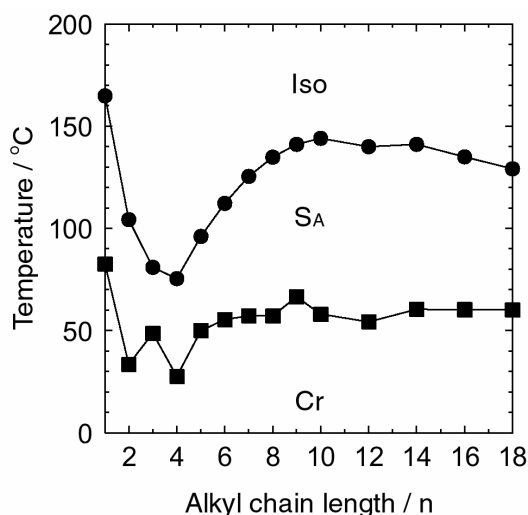


Figure 1 Phase diagram as a function of alkyl chain length of **a-n** on cooling cycle.  
Iso = Isotropic liquid, S<sub>A</sub> = Smectic A (Liquid crystal),  
Cr = Crystal

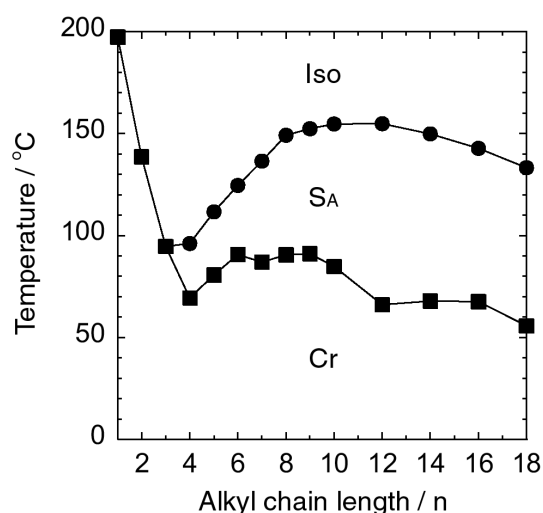


Figure 2 Phase diagram as a function of alkyl chain length of **b-n** on cooling cycle.

は鎖長の増大に伴って液晶相の熱安定性が向上した。この傾向は **b-n** においても同様であった。これは、炭素数 4 以上のアルキル鎖は非極性基としての性質が強く、イオンの層から相分離するためであると考えられる。

**a-16** と **c** の X 線回折測定を 100 °C (液晶相)で行い、液晶相における分子集合状態を検討した。最も小角側に現れる一次反射から得られる  $d$  値から層状構造の一層分の間隔を算出した。測定の結果を Figure 3 に示す、**a-16**、**c** いずれも 30 Å の値を示し、同様の分子集合状態であることがわかった。また、*N*-メチル-*N*<sup>2</sup>-ヘキサデシルイミダゾリウム トリフルオロメタンスルホネートが形成するスメクチック相の層間隔は 32 Å であることが報告されている<sup>5</sup>。以上の結果から、化合物 **a-n**、**b-n** は液晶相において炭化水素鎖とフッ素化アルキル鎖は相溶して層構造を安定化していることが示唆された。一方、広角領域においてはそれぞれ異なる回折パターンを示し、**a-16** は炭化水素鎖のみからなる層構造を形成していないことがわかった。

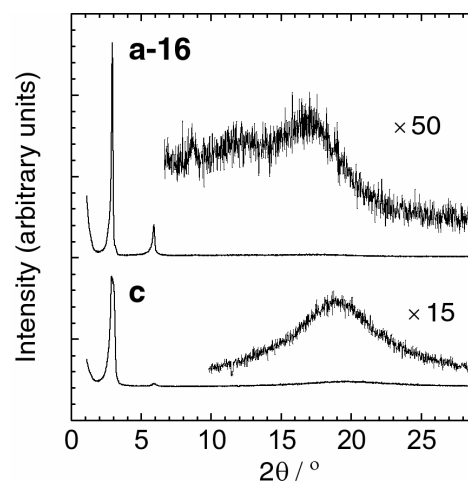


Figure 3 Small- and Wide-angle X-ray diffraction pattern for **a-16** and **c** at 100 °C (Smectic A phase)

以上の結果から、カチオン、アニオン席それぞれに炭化水素鎖、フッ素化アルキル鎖を導入したイミダゾリウム塩が形成する分子集合構造は、フッ素化アルキル鎖と炭化水素鎖は相溶し、イオン部位と相分離することで熱安定性の高い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 II - 驚異的な進歩と多彩な未来 - (監修: 大野弘幸), シーエムシー出版, 2006.
2. 向井知大, 吉尾正史, 加藤隆史, 大野弘幸: 未来材料, 2006, 6(2), 2.
3. T. Kato: *Science*, 2002, **295**, 2414.
4. T. Mukai, M. Yoshio, T. Kato, and H. Ohno: *Chem Lett.*, 2004, **33**, 1630.
5. A. E. Bradley, C. Hardacre, J. D. Holbrey, S. Johnston, S. E. J. McMath, and M. Nieuwenhuyzen: *Chem. Mater.*, 2002, **14**, 629.