

広角 X 線回折による自己組織化ナノ構造体の構造解析および相変化挙動の解明

Structural analysis and the phase-transition behaviors of self-assembled nano-objects by wide-angle X-ray diffraction

山本 洋平^a, 本柳 仁^a, アラム モハマド アクタルル^a, 山口 章久^a,
金 廷恩^b, 加藤 健一^c, 相田 卓三^{a,d}

Yohei Yamamoto^a, Jin Motoyanagi^a, Alam Md. Aktarul^a, Akihisa Yamaguchi^a,
Jungeun Kim^b, Kenichi Kato^c, Takuzo Aida^{a,d}

^a 科学技術振興機構 ERATO-SORST, ^b 高輝度光科学研究センター, ^c 理化学研究所, ^d 東京大学

^aJST ERATO-SORST, ^b JASRI/SPring-8, ^cRIKEN, ^dThe University of Tokyo

6本のイミダゾリウムイオン置換アルコキシ基が付加したトリフェニレン誘導体について、02B2 ビームラインによる X 線回折測定を行い、液晶構造の解析を行った。その結果、アルキル鎖長が 10 でカウンターアニオンが BF_4^- の場合に、室温を含む温度範囲 (10–70 °C) において双連続立方相 (Cub_{bi}) を形成していることを明らかとした。また、アルキル鎖長を 12 とすると、 Cub_{bi} 相が 16–160 °C まで広がることを見出した。液晶相のカウンターアニオン、アルキル鎖長、およびイミダゾリウム部位の構造依存性について、X 線回折測定から詳細に検討し、それらの関係について明らかとした。

Here we report the first example of discotic liquid crystals (LCs) that exhibit a bicontinuous cubic mesophase (Cub_{bi}) at room temperature. This finding was made by synchrotron radiation X-ray diffraction studies (BL02B2) of the reported triphenylene derivative, carrying six alkoxy side chains terminated with an imidazolium ion functionality.¹ When BF_4^- was chosen as a counter anion, the resulting discotic ionic LC showed a phase transition from a Cub_{bi} (10–77 °C) to a hexagonal columnar (Col_{h}) phase (77–114 °C), followed by an isotropic phase (Iso). Of interest, a temperature range of the Cub_{bi} was largely enhanced up to 160 °C by changing the length of the alkyl chain from C_{10} to C_{12} . We clarified the relationship of the LC behaviors with counter anions, alkyl chain length, and structure of the Im^+ ion part.

キーワード：トリフェニレン、液晶、イミダゾリウム、X 線回折、シンクロトロン放射光

背景と研究目的： これまでに我々の研究グループでは、トリフェニレンの周辺に 6 本のイミダゾリウムイオン置換アルコキシ基を付与した誘導体 **1₁₀** (Fig 1a) の液晶挙動について報告している¹。この誘導体は昇温過程においてガラス-液晶-液晶-等方性液体への相転移を示すことが熱分析より示され、高温側の液晶相がヘキサゴナルカラムナー相 (Col_{h} , Fig. 1, 右) であることが、偏光顕微鏡および X 線回折より明らかとなっていたが、低温側

の液晶相がどのような構造をとっているかについては不明であった。今回、大型放射光施設 SPring-8 のシンクロトロン放射光を用いて X 線回折測定および解析を行い、この液晶相が双連続立方相 (Cub_{bi} , Fig. 1, 左) である事を明らかとした。

実験： トリフェニレン誘導体 **1-4** をガラスキャピラリー内に導入し、室温および、昇温、降温過程における X 線回折パターンを、BL02B2 にて測定した (X 線波長 1.08 Å)。

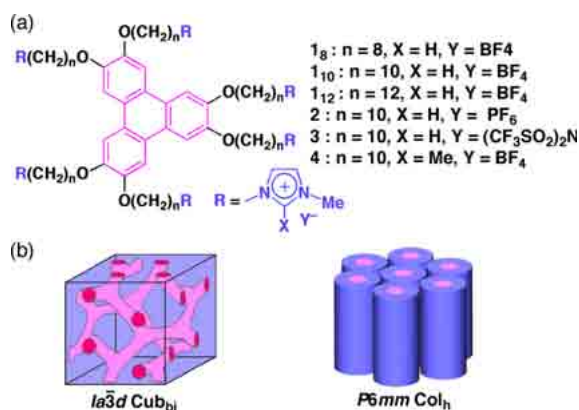


Fig. 1. (a) Molecular structures of triphenylene derivatives **1**–**4**. (b) Schematic representations of bicontinuous cubic ($Ia3d$, left) and hexagonal columnar ($P6mm$, right) structures.

結果・考察: Fig. 2 に、試料 **1**₁₀ の 30 °C における X 線回折パターンを示す。 $2\theta = 1.8\text{--}6^\circ$ に 14 本のシャープな回折ピークが観測された。また、高角領域 ($2\theta \sim 14^\circ$, Fig. 3) にメルトしたアルキル鎖に由来するブロードな回折が観測された。低角側に観測されたピークより d 値を算出したところ、その逆数の比が空間群 $Ia3d$ の Cub_{bi} に一致することが明らかとなった (格子定数 $a = 78.8 \text{ \AA}$, 単位格子内の分子数 $Z = 135$)。温度の上昇に伴い格子は収縮し、67 °C において $a = 77.9 \text{ \AA}$ となった。さらなる温度上昇により、87 °C において Col_h に特徴的な回折パターンが観測され、117 °C ではシャープな回折ピークはなくなり等方性液体への転移が示唆された (Fig. 3)。次に、アルキル側鎖の影響について検討するため、鎖長を C_{10} から C_{12} (**1**₁₂) へと伸ばしたところ、 Cub_{bi} 相の発現温度範囲が 16–160 °C へと大きく広がり、さらなる温度上昇で 160–180 °C にて Col_h 相、それ以上で液体相へ転移した。逆に、アルキル側鎖が C_8 (**1**₈) の場合には、液晶相は発現しなかった。また、カウンターアニオンの液晶相に与える

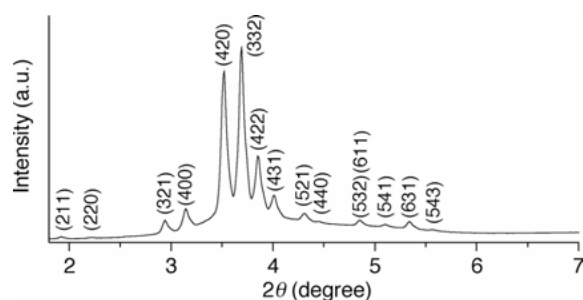


Fig. 2. XRD pattern of **1**₁₀ at 30 °C. Parentheses indicate Miller indices.

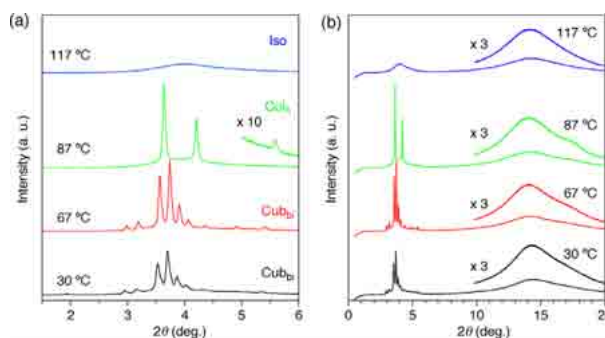


Fig. 3. Temperature dependent XRD patterns of **1**₁₀ on heating in 2θ ranges of (a) $1.5\text{--}6^\circ$ and (b) $0\text{--}20^\circ$.

影響について調べるため、 BF_4^- よりサイズが大きな PF_6^- (**2**), $(CF_3SO_2)_2N^-$ (**3**) 塩へとカウンターイオン交換を行った。しかしながら、いずれの場合も液晶相は発現せず、ガラスから液体相への転移が室温以下にて観測されるのみであった。一方、イミダゾリウムイオン部位の 2 位にメチル基を導入した **4** においては、10–126 °C の温度範囲で Col_h 液晶相は発現するものの Cub_{bi} 相は発現しなかった。**結論:** 放射光 X 線回折実験により、トリフェニレン誘導体が液晶相にて双連続立方晶を形成していることを見出した。これは、ディスコティック液晶が室温で双連続立方相を示す初めての例であり、今後、形成のメカニズムなどについて検討する。

参考文献

- 1) J. Motoyanagi, T. Fukushima, T. Aida, *Chem. Commun.* 101–103 (2005).