

広角X線回折によるイオン性ディスコティック液晶の構造解析 および相変化挙動

Structural analysis and phase transition behaviors of ionic discotic liquid crystals by wide-angle X-ray diffraction

山本 洋平^a, モハマド アクタルル アラム^a, 山口 章久^a,

金 廷恩^b, 加藤 健一^c, 相田 卓三^{a,d}

Yohei Yamamoto^a, Md. Aktarul Alam^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20種類の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にした。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にした。

We investigated liquid-crystalline behaviors of 20 triphenylene derivatives carrying imidazolium-appended alkoxy side chains. Some of these derivatives exhibited a bicontinuous cubic (Cub_{bi}) mesophase, found by synchrotron radiation X-ray diffraction studies on 02B2 beamline at SPring-8. 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 and 200 °C by changing the length of the alkyl chain from C_{10} to C_{12} and C_{14} . We clarified the relationship of the LC behaviors with counter anions, alkyl chain length, and structure of the imidazolium 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 **1**₁₀ (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) である事を明らかにした²。

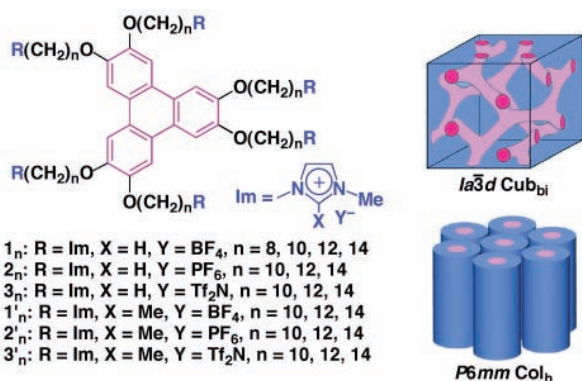


Fig. 1. Molecular structures of triphenylene derivatives 1–3, and schematic representations of bicontinuous cubic ($Ia3d$) and hexagonal columnar ($P6mm$) structures.

実験： トリフェニレン誘導体 1–3 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）。

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 ($2\theta \sim 14^\circ$) 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になった（格子定数 $a = 78.8$ Å, 単位格子内の分子数 $Z = 135$ ）。

続いて、どのような場合に Cub_{bi} 相が発現するかについて検討するため、アルキル側鎖長 ($n = 8, 10, 12, 14$)、カウンターアニオン ($Y = \text{BF}_4^-$, PF_6^- , $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^- (= \text{Tf}_2\text{N}^-)$)、およびイミダゾリウム部位の構造が異なる誘導体 ($X = \text{H}, \text{Me}$) を合成し、相挙動およびそれぞれの相における構造を調べた。その結果、[1] アルキル鎖長を伸ばすと、Cub_{bi} 相が安定化し、 1_{14} においては 200 °C を超えても Cub_{bi} 相が持続した。[2] カウンターアニオンを BF_4^- よ

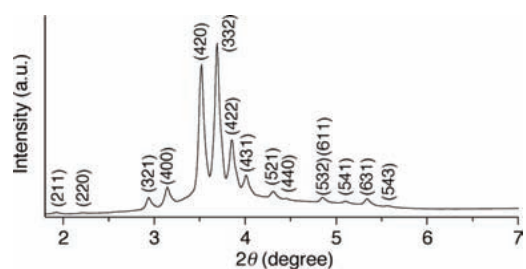


Fig. 2. XRD pattern of 1_{10} at 30 °C. Parentheses indicate Miller indices.

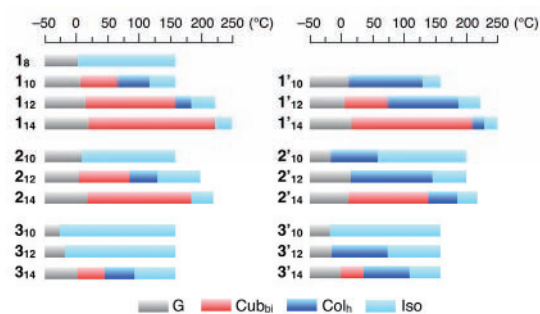


Fig. 3. Phase diagrams of the TP derivatives 1–3.

り大きな PF_6^- (2)、さらに大きな $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ (3) へと交換することにより、Cub_{bi} 相の発現温度は低下した。[3] イミダゾリウム部位の 2 位にメチル基を導入することにより、Cub_{bi} 相は発現しにくくなった。以上の結果から、Cub_{bi} 相の発現のためには、長いアルキル鎖とより小さなカウンターアニオンおよびイミダゾリウム部位が有利であると結論できる。

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、このような等方的な液晶を用いた電子・光電子機能の応用が期待できる。

参考文献

- 1) J. Motoyanagi, T. Fukushima, T. Aida, *Chem. Commun.* 101–103 (2005).
- 2) M. A. Alam *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* in press.