

令和 6 年 6 月 21 日現在

機関番号：34315

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2023

課題番号：20K05655

研究課題名(和文)ダイマー型イオン液体と多価アルコールによる水素結合型イオン液晶複合体の構築と評価

研究課題名(英文)Preparation and Characterization of Hydrogen-Bonded Ionic Liquid Crystals with Dimeric Ionic Liquids and Polyols

研究代表者

花崎 知則 (HANASAKI, Tomonori)

立命館大学・生命科学部・教授

研究者番号：80278217

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：独自に設計したダイマー型イオン液体に多価アルコールを添加することで、水素結合型のイオン液晶複合体を構築することをおもな目的として、分子構造の一部を変更した7種類の化合物を合成し、これらとエチレングリコール等の多価アルコールとを混合した系について、様々な検討を行った。その結果、イオン液体分子のみでは液晶性を示さないにもかかわらず、またイオン液体分子に液晶相の発現に必要な剛直な部分がないにもかかわらず、多価アルコールと混合することにより液晶相が発現することを見出した。さらに、本研究ではこの液晶相の構造をX線回折実験等の結果から決定し、その中で溶媒分子の位置を特定することにも成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で得られた水素結合型イオン液晶複合体は、液晶相発現に必要な剛直部位を持たずに液晶相を発現し、イオン伝導性も示した。これは芳香環を含まないため、電極近傍での分解が起きにくく、液晶性を持つゆえに、イオン伝導性に方向性を持つ新たな電解質材料と成り得る。さらに同様の分子設計でキラリティーの導入ができれば、キラリ反応場としてキラリ化合物の合成等への応用も可能である。また、研究過程で得られたダイマー型イオン液体と多価アルコールとの混合系における液晶構造、さらに多価アルコールの種類やカウンターアニオンの種類と、液晶性やイオン伝導性等との相関に関する知見は今後の同分野における分子設計の指針と成り得る。

研究成果の概要(英文)：The main purpose of this research is to obtain the hydrogen-bonded ionic liquid crystals complexes by adding polyols. The objective dimer-type ionic liquid compounds are originally designed, and seven compounds of which structure is partially modified have been synthesized and various investigations were carried out on the systems in which the dimer ionic liquids were mixed with polyols such as ethylene glycol. The results showed that the complexes showed a liquid crystalline phase, whereas the ionic liquid compounds without polyols did not show a liquid crystalline phase and the molecules of ionic liquid compounds have no rigid part which is commonly needed to show liquid crystallinity. Furthermore, the structure of this liquid crystalline phase was determined from the results of X-ray diffraction experiments, etc., and the position of the solvent molecules in the liquid crystalline phase was also successfully identified in this study.

研究分野：有機材料化学

キーワード：イオン液体 第4級アンモニウム塩型 ダイマー型 溶媒添加効果 液晶性 水素結合

1. 研究開始当初の背景

イオン液体はその種類と応用分野がきわめて多岐にわたるため、様々な分野で研究が行われてきており、イオン液体に液晶性を付与する研究例も多い。この種の研究では芳香環を持つイミダゾリウム系イオン液体を用いた例が中心である。しかし芳香環を持つ場合、還元側での電気化学的安定性に劣り、充放電にともない分解するという問題点がある。一方、芳香環を持たない第四級アンモニウム系イオン液体は還元分解に強く、代表的な *N,N*-diethyl-*N*-methyl-*N*-(2-methoxyethyl)ammonium (以下 **DEME** と略記) カチオンを有するイオン液体は低融点、高イオン密度、広い電位窓を示し、リチウムイオン二次電池などの電解質としての応用が期待されている。申請者は、**DEME** 類似カチオンを有する新規なダイマー型イオン液体を合成し、これに水を添加すると液晶相が発現すること、およびその主な要因が水分子とイオン液体分子との水素結合によりイオン間相互作用を低下させることにあることを見出した。本研究では、この知見をもとにダイマー型イオン液体に、水よりも揮発性の低い多価アルコールを用いて水素結合型のイオン液晶複合体を構築することとし、その配向制御による低次元伝導性の発現と配向構造の固定化、さらにキラリティーの導入によりらせん構造を持つ液晶相を発現させることまでを視野に入れた研究を計画した。予想しうる応用分野は低次元伝導性を持つ電解質であり、キラリティーを導入した系についてはキラル反応場としてらせん高分子や低分子量のキラル化合物の合成などへの応用も可能である。これらの研究過程で得られるダイマー型イオン液体の構造、その多価アルコール添加系における構造、さらに多価アルコールの種類と量、カウンターアニオンの種類などと、それらが示す相転移やイオン伝導性などとの相関に関する知見は今後の同分野における分子設計の指針と成り得る。

2. 研究の目的

上述の通り本研究の目的は、ダイマー型イオン液体への多価アルコール添加による水素結合型イオン液晶複合体の構築であり、さらに配向制御による低次元伝導性の発現、その配向構造の固定化、さらにキラリティーの導入によりらせん構造を持つ液晶相の発現と、新規な機能性材料としての応用分野の開拓である。目的化合物は、一般の液晶分子に求められる、芳香環などからなるメソゲン基を持たないイオン液体であり、多価アルコールとの水素結合によりイオン間相互作用を低下させることで液晶相を発現させようとするものである。また、ダイマー型イオン液体の構造ならびに添加する多価アルコールの種類により発現する液晶相を制御しようとするものである。これらは従来とはまったく異なる発想による分子設計である。

3. 研究の方法

本研究は以下のステップにより遂行することとした。

- (1) 第四級アンモニウム系ダイマー型イオン液体の合成と物性評価
- (2) ダイマー型イオン液体への多価アルコール添加による液晶性の付与と各種物性評価
- (3) 相転移挙動におよぼすカウンターアニオンの影響の検討
- (4) ゲル化などによる液晶構造の固定化と各種物性評価
- (5) キラル部位を導入したダイマー型イオン液体の合成と物性評価

以下に、具体的な内容を述べる。

- (1) 第四級アンモニウム系ダイマー型イオン液体の合成と物性評価

本研究で目的とした第四級アンモニウム系ダイマー型イオン液体の構造を図 1 に示す。本化合物はエーテル結合部位を分子中央部の 2 カ所に配した構造であり、予備実験の段階ですでに合成に成功し、末端アルキル鎖長が比較的短い系に水を 10% 程度添加すると液晶相が発現することを見出したものである。一般にメソゲン基と呼ばれる剛直部位が必要とされる液晶分子に対し、これはベンゼン環などの剛直部位を持たない系である点で大変興味深いものであった。さらに、イオン液体 1 分子に約 4 分子の水を添加することで安定な液晶相が発現する点も、通常のリオトロピック液晶系とは異なり水素結合による複合体を形成することで液晶性を発現している点で大変興味深いと考えられた。そこで本研究の第一段階として、**diDEMEin-I-n** の末端アルキル鎖炭素数 **n** を系統的に変化させた化合物を合成した。得られた化合物について、それぞれ **DSC** 測定および **POM** 観察を行い、それらの相転移挙動を検討した。

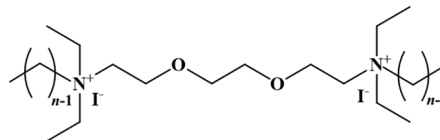


図 1 目的化合物 **diDEMEin-I-n** の分子構造

- (2) ダイマー型イオン液体への多価アルコール添加による液晶性の付与と各種物性評価

(1) で得られた化合物について、それぞれ多価アルコールを添加した系を調製し、それらの相転移挙動を検討した。その際、多価アルコールとしてエチレングリコール、グリセリン、1,3-プロパンジオールなどを用い、それらの添加量を系統的に変化させた。また、液晶相を発現した混合系の一部については X 線回折実験および二次元 **NMR** 測定を行い、その構造を検討した。また、得られた系の代表的なものについて、その液体状態 (三次元イ

オン伝導)および液晶状態におけるイオン伝導性の測定を、交流インピーダンス法を用いて行った。

(3) 相転移挙動におよぼすカウンターアニオンの影響の検討

(2)で検討した系のうち、液晶相を示す代表的な系について、カウンターアニオンを変化させた系を調製し、それらの相転移挙動の検討を同様の方法で行った。

なお、研究開始前に目的とした上述の「(4) ゲル化などによる液晶構造の固定化と各種物性評価」および「(5) キラル部位を導入したダイマーイオン液体の合成と物性評価」についても、研究機関後半段階において種々の検討を行ってきたが、現段階で有意な成果としては得られていないことから、本報告では詳細は省略する。

4. 研究成果

(1) 第四級アンモニウム系ダイマー型イオン液体の合成と物性評価

本研究開始に先立ち行っていた予備実験の段階において確立した合成経路の例として、**diDEMEin-I-14**の合成経路を図2に示す。同様の方法により、予備実験の段階で一定数の目的化合物を得ていたが、本研究開始後、合成段階で生成する $I^3\cdot$ などのポリヨウ素イオンが相転移挙動に大きな影響を及ぼすことが明らかとなったため、その除去の検討を行った。その結果、最も効果があったのは再結晶法を多数回繰り返し行う単純な方法であり、これにより生成物の可視紫外吸収スペクトルにおいて $I^3\cdot$ イオンに由来する吸収がほぼ消失することを確認した。例として**diDEMEin-I-14**の測定結果を図3に示す。図中、*を付したスペクトルが精製後のものである。

以上の精製法と評価法とを確立した後、**diDEMEin-I-n**の合成および精製(予備実験において得られていたものについてもすべて再合成および精製)を、系統的に多数行った。それらのうち、本研究期間内に系統的な物性検討を行えた化合物は**diDEMEin-I-12, 14~18, および 20**である。他の化合物についても目的化合物は得られているが、物性等の測定で系統的、かつ再現性のある有意な結果が得られた**diDEMEin-I-12, 14~18, および 20**の結果を中心に以下に述べる。

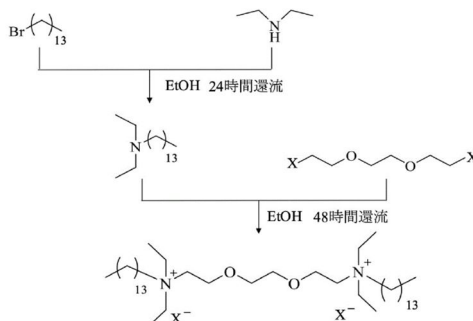


図2 diDEMEin-I-14の合成経路

(2) ダイマー型イオン液体への多価アルコール添加による液晶性の付与と各種物性評価

diDEMEin-I-12, 14~18, および 20はいずれも単一化合物では液晶相は発現しなかった。しかし、これらに多価アルコールを混合した場合、液晶相の発現が認められた。例として図4に、**diDEMEin-I-n**に対してエチレングリコール、1,3-プロパンジオール、グリセリン、およびジグリセリンを1:1および1:2(モル比)で添加した場合の結果を示す。図中、偏光顕微鏡写真が掲載してある試料は液晶相を発現したことを示しており、灰色もしくは白色で示した混合物については未検討である。図からわかるように、検討した混合系のいずれにおいても液晶相の発現が認められた。一般にイオン結合は強い結合を持つ結合として知られており、本目的化合物も単一化合物ではいずれも液晶相を示さず結晶相を示していた。しかし、溶媒添加により、そのイオン間の距離が広がり分子間相互作用が低下するが、溶媒分子とイオン液体分子中央部に配したエーテル酸素との水素結合により、一定程度の構造が維持されることとなり、結果として液晶相を発現したものと考えられる。さらに液晶相の構造を検討するため、いくつかの混合系において、X線回折実験を行った。例として、**diDEMEin-I-15**にエチレングリコールを1:2(モル比)で添加した系のX線回折測定の結果を、偏光顕微鏡観察の結果および示差走査熱量測定(DSC測定)の結果とともに図5に示す。本測定の結果、この混合系が示す液晶相はヘキサゴナルカルムナー相であることが明らかとなった。

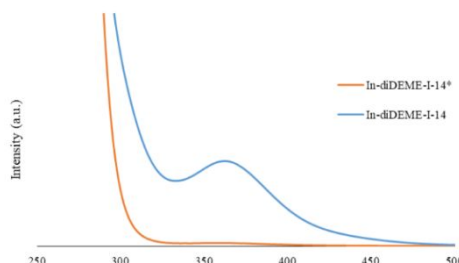


図3 diDEMEin-I-14における $I^3\cdot$ の紫外可視吸収スペクトル

In-diDEMEin-I-n	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Ethylene glycol 1:1									
Ethylene glycol 1:2									
1,3-Propanediol 1:1									
1,3-Propanediol 1:2									
Glycerin 1:1									
Glycerin 1:2									
Diglycerin 1:1									
Diglycerin 1:2									

図4 diDEMEin-I-nの多価アルコール混合系における液晶発現

混合系が示すヘキサゴナルカラムナー相における添加溶媒の位置を特定するため、混合系が液晶相を示す温度範囲において、二次元 NMR 測定を行った。これについても、例として **diDEMEin-I-15** にエチレングリコールを **1:2** (モル比) で添加した系における測定結果を、**図 6** に示す。本測定の結果、添加溶媒であるエチレングリコールは、イオン液体分子の中央部(图中、**5** で示した部分の近傍)に存在していることが明らかとなった。

以上の測定実験により得られた結果から推定した、本混合系におけるヘキサゴナルカラムナー相の構造モデルを**図 7** に示す。図からわかるように、本混合系のヘキサゴナルカラムナー相は、イオン液体 **2** 分子で一つのディスクを形成し、これが約 **3.9** の間隔で積層してカラムを形成し、これらがヘキサゴナルに配置した構造となり、ディスク中央部に溶媒分子が存在する構造であると予想される。今回調製した混合系における液晶相はその大部分において、上で例示した系と同様の偏光顕微鏡組織が観察され **X** 線回折実験を実施した系はいずれも同様の結果であったことから、上に例示したものと同様にヘキサゴナルカラムナー相が発現したと予想されるが、一部の混合系(例は以下の**(3)**において示す)において、層構造を有する液晶相であるスメクチック相の発現が認められた。すなわち、添加溶媒の種類と量、およびイオン液体の末端アルキル鎖長との組み合わせにより、液晶相の構造が異なることが明らかとなった。ただし、一定の傾向は認められたものの、発現する液晶相を特定する主たる要因は特定できておらず、自在に制御する段階まで至ることはできなかった。しかし、以下の**(3)**で述べる結果も含め、これらの実験結果は、添加溶媒とイオン液体分子との水素結合形成が液晶相の構造形成に大きな影響を与えていることを示すもので、今後の分子、ならびに混合系の設計指針に大きな影響を与えるものである。

次に、混合系におけるイオン伝導度を交流インピーダンス法により測定した、これについても、例として **diDEMEin-I-15** にエチレングリコールを **1:2** で添加した系における測定結果を、**図 8** に示す。得られた結果から、本混合系において最も高いイオン伝導度を示したのは液晶状態であり、その伝導度は **60** において $2.7 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ であった。他の混合系における測定結果においてもおおむね同様の傾向が認められ、添加溶媒による有

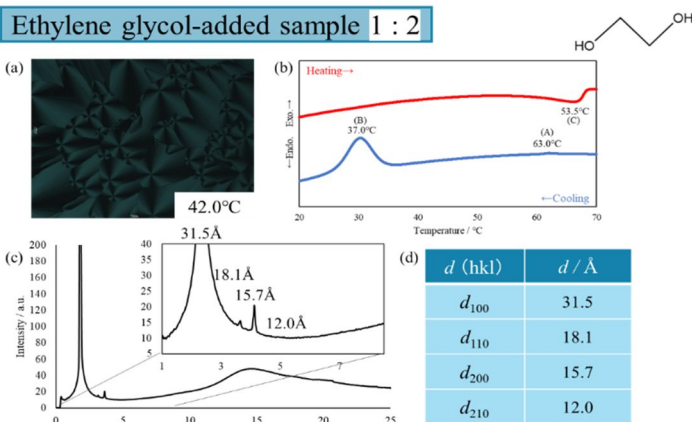


図 5 diDEMEin-I-15 にエチレングリコールを **1:2** で添加した系における**(a)**偏光顕微鏡組織、**(b)**DSC 曲線、**(c)**X 線回折パターン、および**(d)**面間隔

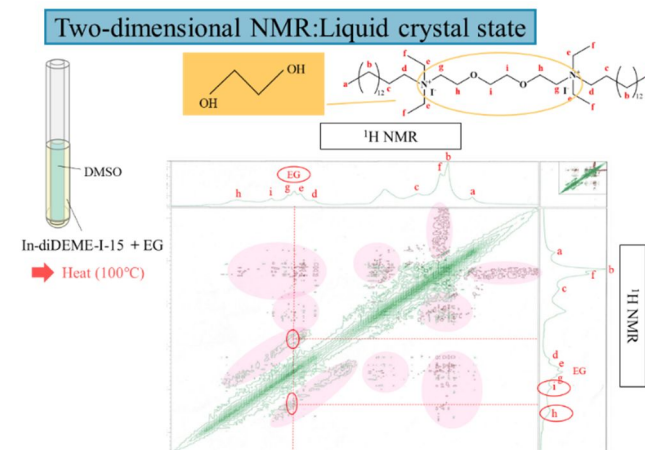


図 6 diDEMEin-I-15 にエチレングリコールを **1:2** で添加した系における二次元 NMR 測定の結果

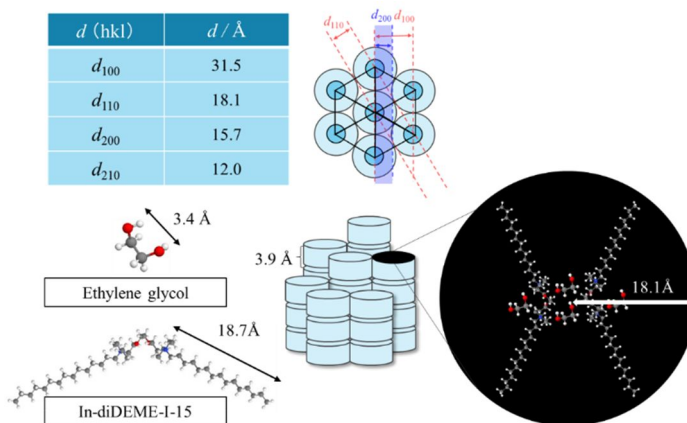


図 7 diDEMEin-I-15 にエチレングリコールを **1:2** で添加した系が示すヘキサゴナルカラムナー相の推定構造モデル

次に、混合系におけるイオン伝導度を交流インピーダンス法により測定した、これについても、例として **diDEMEin-I-15** にエチレングリコールを **1:2** で添加した系における測定結果を、**図 8** に示す。得られた結果から、本混合系において最も高いイオン伝導度を示したのは液晶状態であり、その伝導度は **60** において $2.7 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ であった。他の混合系における測定結果においてもおおむね同様の傾向が認められ、添加溶媒による有

意な差は認められなかった。なお、本測定は、配向制御は行わずに実施したため、ポリドメインの状態での値であり、液晶構造の方向によるイオン伝導性の差異を検討することはできなかった。また、一部の混合系においては液晶状態よりも液体状態において高いイオン伝導性を示すものも存在したが、これも上と同様に、配向制御なしでの測定であったため、明確な理由を特定することは困難であった。

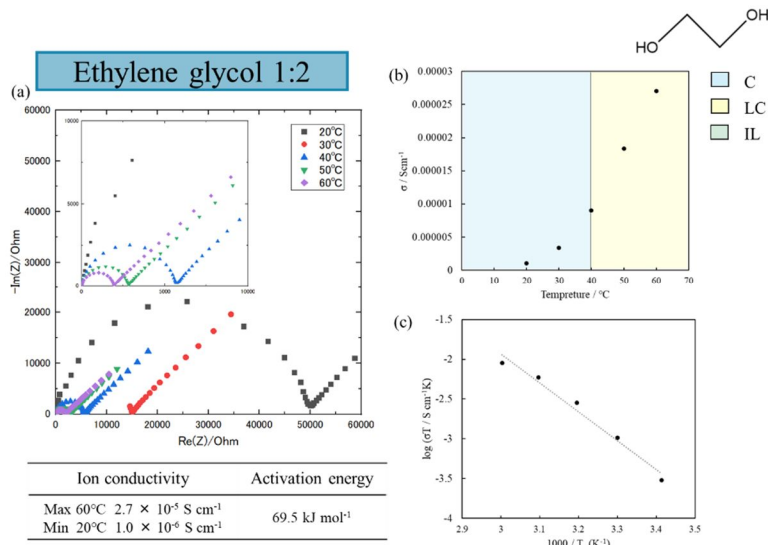


図 8 diDEMEin-I-15 にエチレングリコールを 1 : 2 で添加した系におけるイオン電導性測定の結果

(3) 相転移挙動におよぼすカウンターアニオンおよび塩添加の影響の検討

diDEMEin-I-14 について、そのカウンターアニオンを変化させた化合物を合成した。用いたカウンターアニオンは、 Br^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、および $(\text{FSO}_2)_2\text{N}$ イオン（以下 FSI と略記する）である。これらの化合物、すなわち diDEMEin-I-14、diDEMEin-Br-14、diDEMEin-Cl-14、diDEMEin-NO₃-14、および diDEMEin-FSI-14、およびこれらとエチレングリコールとの混合系について、(2)と同様の検討を行った。その結果、(2)において述べたものと同様に、いずれも単一化合物では液晶相は発現しなかった。しかし、エチレングリコールとの混合系の一部において、液晶相の発現が認められた。具体的には(2)で述べた diDEMEin-I-14 に加えて、diDEMEin-Br-14 とエチレングリコールとの混合系においても液晶相が発現した。しかし、diDEMEin-Cl-14、diDEMEin-NO₃-14、および diDEMEin-FSI-14 とエチレングリコールとの混合系では液晶相の発現は認められなかった。これは、イオン半径のみでは説明することはできず、イオンの形状および電荷分布とも密接に関連しているものと考えられる。

液晶相が発現した diDEMEin-I-14 および diDEMEin-Br-14 とエチレングリコールとの混合系において、X 線回折実験および二次元 NMR 測定を行い、これらがヘキサゴナルカラムナー相を示し、添加溶媒がイオン液体分子中央部に存在することを見出した。さらに興味深いことに、diDEMEin-Br-14 に 1,3 - プロパンジオールを 1 : 2 (モル比) で添加した系では、層構造を有する液晶相であるスメクチック相を発現することが明らかとなった。現段階ではスメクチック相を発現した系はきわめて限定的であったため、まったく構造の異なる液晶相であるヘキサゴナルカラムナー相とスメクチック相のいずれを示すかを決定する要因の特定には至らなかった。

なお、「3. 研究の方法」においても述べたように、研究開始前に目的とした上述の「(4) ゲル化などによる液晶構造の固定化と各種物性評価」および「(5) キラル部位を導入したダイマーイオン液体の合成と物性評価」についても、研究機関後半段階において種々の検討を行ってきた。具体的には前者は市販の種々のゲル化剤を diDEMEin-I-n と多価アルコールとの混合系に添加したが、これまでのところ、本混合系をゲル化させることができるゲル化剤を見出すことはできなかった。一方、後者については、今後の汎用性を考え、イオン液体分子そのものにキラリティーを導入するのではなく、添加溶媒にキラルな多価アルコールを用いて検討を行った。得られた混合系において、上で述べた結果と同様、液晶相の発現は認められたものの、その液晶相がらせん構造を持つものであることを示す確証を得ることはできなかった。以上のことから、これらの点については、今後も継続して検討していく予定であるが、本報告では詳細を省略した。

以上

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 泉依里, 高岡建成, 宮田翔平, 金子光佑, 金子喜三好, 吉村幸浩, 花崎知則
2. 発表標題 OH基を有する溶媒添加がDEME系カチオンを含むダイマー型イオン液体に及ぼす効果
3. 学会等名 化学工学会第54回秋季大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 高岡建成, 金子光佑, 金子喜三好, 吉村幸浩, 折笠有基, 花崎知則
2. 発表標題 Liquid crystalline and ionic conducting properties of dimeric DEME based ionic liquids doped with organic solvents containing hydroxy groups
3. 学会等名 第13回イオン液体討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 宮田翔平, 二ノ宮大知, 吉村幸浩, 金子和義, 清水昭夫, 金子光佑, 花崎知則
2. 発表標題 DEME系カチオンを有するダイマー型イオン液体の液晶挙動に対する溶媒添加効果
3. 学会等名 2020年日本液晶学会オンライン研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 武下明正, 堀桃子, 吉村幸浩, 金子光佑, 花崎知則
2. 発表標題 DEME系カチオンを有するイオン液体の合成と溶媒添加による液晶性の発現
3. 学会等名 2020年日本液晶学会オンライン研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Shohei MIYATA, Daichi NINOMIYA, Yukihiro YOSHIMURA, Kazuyoshi KANEKO, Akio SHIMIZU, Kosuke KANEKO, and Tomonori HANASAKI
2. 発表標題 Effect of solvent addition on liquid crystal behavior of DEME based dimeric ionic liquid
3. 学会等名 Pacifichem 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関