

固体 NMR による

イミダゾール分子のダイナミクスとプロトン伝導性の研究

(金沢大院 自然) ○海山 剛史, 大橋 竜太郎, 井田 朋智, 水野 元博

【序】

近年、イミダゾールを用いた高プロトン伝導物質が数多く開発されている。その一つにイミダゾールとジカルボン酸の塩があり、室温付近から 473 K にかけて高い電気伝導率 (10^{-7} - 10^{-3} S cm $^{-1}$) [1]を示すことが知られている。Fig. 1 にその塩の一つであるコハク酸水素イミダゾリウムの結晶構造を示す。この結晶は a 軸方向に平坦な層を形成する。層内でコハク酸イオン同士は、強い水素結合 (O-H \cdots O) で繋がっており、イミダゾールイオンとコハク酸イオンは、弱い水素結合 (N-H \cdots O) を形成している。高プロトン伝導性は、イミダゾール分子の五員環の回転による Grotthus 型プロトン伝導によるものと考えられているが、詳しいメカニズムは未だ分かっていない。

そこで本研究では、コハク酸水素イミダゾリウムについて固体 ^2H NMR のスペクトルとスピン - 格子緩和時間 T_1 を測定し、イミダゾール分子のダイナミクスを調べ、高プロトン伝導のメカニズムを考察した。

【実験】

固体 ^2H NMR の測定は JEOL ECA-300 分光器を用い、 ^2H の共鳴周波数 45.828 MHz で行った。固体 ^2H NMR スペクトルは四極子エコー法で測定した。 T_1 は飽和回復法で測定した。測定試料は重水素化したイミダゾール (CIL 社製, 98%) を軽水で再結晶し窒素部分を軽水素で置換したものとコハク酸 (Wako 社製, 99.5%) を用いて合成し再結晶した。

【結果・考察】

Fig. 2 にイミダゾール分子の固体 ^2H NMR スペクトルの温度変化を示す。368 K 以下ではリジッドな線形を示した。398 K ではリジッドな成分に加え 0 kHz 付近にシャープな成分が観測され、温度上昇に伴いその強度が増大した。

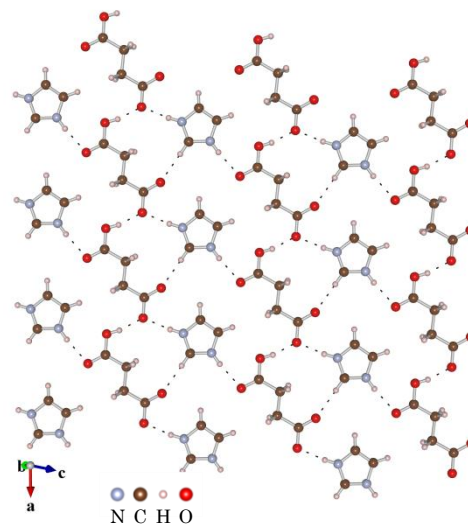


Fig. 1 コハク酸水素イミダゾリウムの結晶構造 [1], [2]

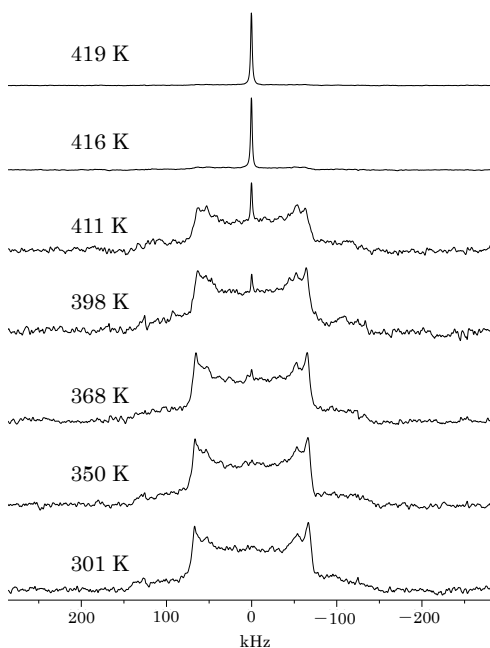


Fig. 2 固体 ^2H NMR スペクトルの温度変化

Fig. 3 に 301 K と 411 K での ^2H NMR スペクトルとその線形シミュレーションを示す。リジッドな成分のスペクトルから四極子結合定数 e^2qQ/h と非対称パラメータ η をそれぞれ見積もると 301 K と 411 K とともに 170 kHz と 0 となった。また、411K でのシャープな成分とリジッドな成分の面積強度は 0.03 : 0.97 となった。

Fig. 4 にスペクトルの全面積強度、及び各成分の面積強度の温度変化を示す。ここで 332 K でのスペクトルの全面積を 1 とした。温度上昇に伴いリジッドな成分が減少するに対し、等方回転運動状態のシャープな成分が増加した。また、高温では全面積強度の値が減少しており、リジッドな成分の強度が分子運動によって減衰していると考えられる。

Fig. 5 にリジッドな成分の ^2H NMR の T_1 の温度変化を示す。室温付近では T_1 は 100 s 程度の非常に長い値となったが、温度上昇に伴い指数関数的に減少し 411 K では 1.2 s となった。 T_1 の温度変化の傾きから活性化エネルギーを見積もると 42 kJ/mol となった。リジッドな成分の緩和がイミダゾールの 180° フリップで支配されていると仮定し、411 K での T_1 の値から相関時間を見積もると 10^4 Hz 程度となる。このような速さの分子運動はスペクトルの線形には影響しないが強度の減衰を引き起こす。このことは、Fig. 4 での全面積強度の減少と一致する。

Fig. 6 にシャープな成分の ^2H NMR の T_1 の温度変化を示す。 T_1 は温度上昇に伴い指数関数的に増大していることが分かった。また、 T_1 の温度変化の傾きから活性化エネルギーを見積もると 59 kJ/mol となった。

以上のことから、コハク酸水素イミダゾリウムの高プロトン伝導性は、イミダゾール分子の遅い 180° フリップ運動と速い等方回転運動の二つが関与していると考えられる。

【参考文献】

- [1] K. Pogorzelec-Glaser, Cz. Pawlaczyk, A. Pietraszko, E. Markiewicz, J. Pow. Sou., 173 (2007), 800-805.
- [2] K. Momma and F. Izumi, J. Appl. Crystallogr., 41 (2008), 653-658.

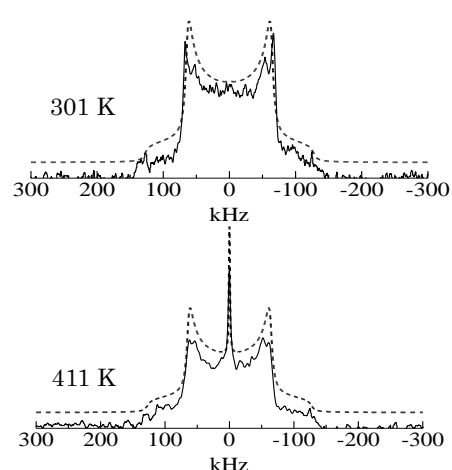


Fig. 3 ^2H NMR スペクトルとその線形シミュレーション

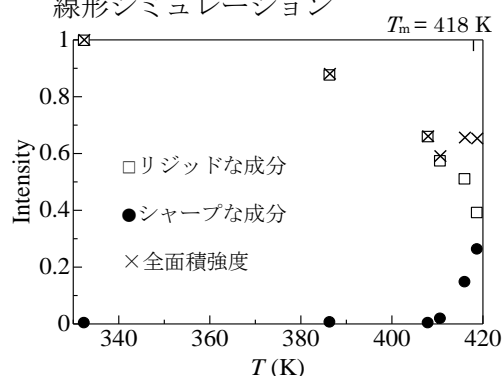


Fig. 4 面積強度の温度変化

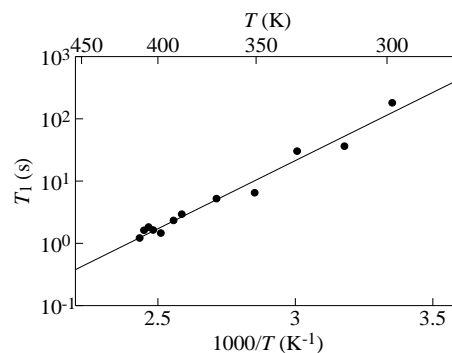


Fig. 5 リジッドな成分の T_1 の温度依存性

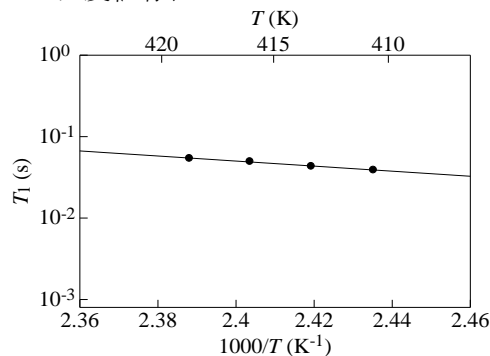


Fig. 6 シャープな成分の T_1 の温度依存性