

新規柔粘性イオン結晶の物性

(横浜市大院・生命ナノシステム科学研究科)

○ 早崎 智之、本多 尚

【序】 柔粘性結晶は柔らかい性質を持った結晶である。分子レベルでは、固体相にみられる位置規則性と液体相にみられる配向の等方性を合わせ持っている結晶相である。柔粘性結晶はイオンの拡散運動が起こるため、新しいイオン伝導体材料として期待されている。これまで報告されている柔粘性イオン結晶は、球状イオンと平面に近いイオンの組み合わせが多く、球状イオン同士の組み合わせでの柔粘性イオン結晶の報告例は少ない。そこで、本研究では球状イオンからなる柔粘性イオン結晶の発見とその物性の解明を目的として行った。球状の大きいイオンは表面電荷密度を下げ、イオン結合を弱めることができる。そのため、本研究では図 1 に示すような化合物が柔粘性結晶相を持つと期待し、DSC 測定、 ^{13}C MAS NMR 測定を用いてこの化合物の物性を調べた。

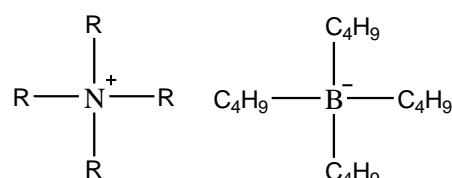
R= CH₃, C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉

図 1 本研究で扱った化合物
[NR₄][BBu₄]

【実験】 文献¹を参考にし[NR₄][B(Bu)₄]を合成した。DSC 測定は島津製作所社製 DSC-60 を用いて行った。 ^{13}C MAS NMR 測定は Bruker 社製 Avance 600 分光器を用い、共鳴周波数 150.92 MHz で測定を行った。MAS の回転速度は 1 kHz で測定した。また、Cross Polarization(CP)法と Dipole Decouple(DD)法を用い、CP のコンタクトタイムは 2 ms で行った。

【結果と考察】

DSC 測定の結果を図 2 に示す。柔粘性結晶相は固体間相転移で自由度を獲得しているため、一般に融解におけるエントロピー変化は低い値を示す。[NEt₄][BBu₄]に着目すると、融解におけるエントロピー変化 (383.3 K) は 27.8 J K⁻¹ mol⁻¹であった。この値は固体間相転移の 31.3 J K⁻¹ mol⁻¹ (268.3 K) と 17.6 J K⁻¹ mol⁻¹ (309.3 K) の合計値より低い値であった。これらの結果から、[NEt₄][BBu₄]は高い運動性を結晶中で獲得していることが明らかになった。一方、イオン半径が小さな[NMe₄]⁺や、[NEt₄]⁺より大きな[NPr₄]⁺や[NBu₄]⁺の塩では融解のエントロピー変化の方が大きかった。そこで、[NEt₄][BBu₄]に焦点を絞り、NMR 測定を行った。

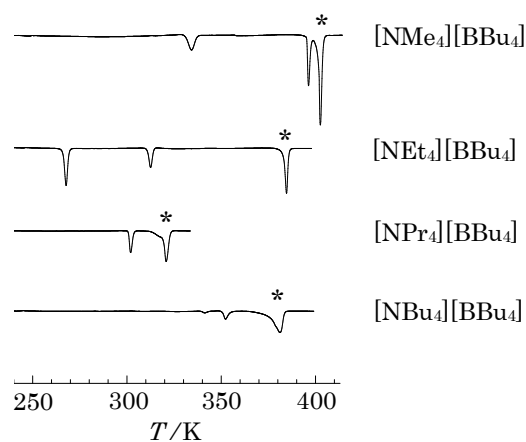


図 2 [NR₄][BBu₄]の DSC チャート
* は融解を示す

以降、 $[\text{NEt}_4][\text{BBu}_4]$ の結晶相を図3のように表す。結晶相IIにおける ^{13}C DD NMR 測定の結果を図4に示す。窒素に結合する炭素に着目すると、ケミカルシフトの異方性は10 ppm 未満であることがわかった。そこで、Gaussian 03Wにより、ケミカルシフトの異方性を計算した。関数はB3LYP/6-311+G**を用いた結果、70.6 ppm と実験結果より大きな値が得られた。これらの結果から、カチオンは結晶相IIにおいて高い運動性を持つと考えられる。

結晶相Iにおける ^{13}C MAS NMR 測定の結果を図5に示す。カチオンとアニオンのCPのピーク強度がDDと比べ非常に弱いことから、 $[\text{NEt}_4][\text{BBu}_4]$ の高温相ではカチオンとアニオンの両方が高い運動性を持っていると考えられる。つまり、309.3 Kの固体間相転移によりアニオンも高い運動性を得たと考えられる。

イオンの大きさと運動性についてさらに調べるために、アンモニウムイオンの炭素鎖が異なる $[\text{NR}_x\text{R}'_{4-x}][\text{BBu}_4]$ ($\text{R}, \text{R}' = \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}$)の合成を行った。 ^{13}C MAS NMR 測定をした結果、 $[\text{NMe}_2\text{Et}_2][\text{BBu}_4]$ 、 $[\text{NMeEt}_3][\text{BBu}_4]$ 、 $[\text{NEt}_3\text{Pr}][\text{BBu}_4]$ の高温相においてカチオンとアニオンが高い運動性を持っていることがわかった。それらのDSC測定結果を図6、融解のエントロピー変化の値を表1に示す。この結果から、カチオンのサイズが $[\text{NEt}_4]^+$ と近いものは運動性が高い結晶相を持つことが明らかになった。

表1 $[\text{NR}_x\text{R}'_{4-x}][\text{BBu}_4]$ の融解のエントロピー

$[\text{NMe}_2\text{Et}_2][\text{BBu}_4]$	$[\text{NMeEt}_3][\text{BBu}_4]$	$[\text{NEt}_3\text{Pr}][\text{BBu}_4]$
21.2	24.4	13.3

単位 $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$

【参考文献】

- (1) J. Kabatc, J. Paczkowski, *Dyes and Pigments*, 2004, 61, 1-16

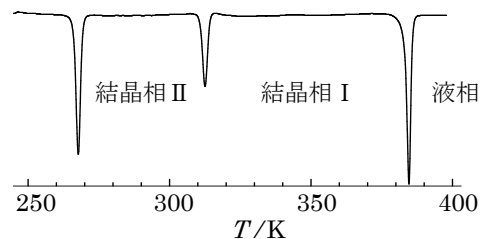


図3 $[\text{NEt}_4][\text{BBu}_4]$ のDSCチャート

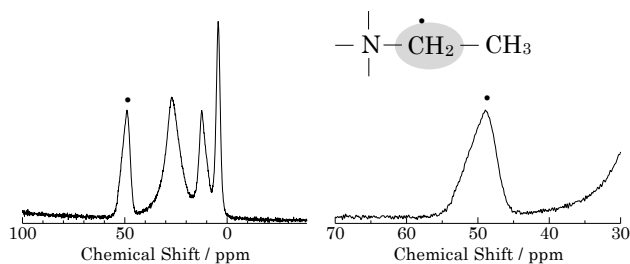


図4 $[\text{NEt}_4][\text{BBu}_4]$ の ^{13}C DD NMR スペクトル

(左) -40~100ppm (右) 30~70ppm の範囲

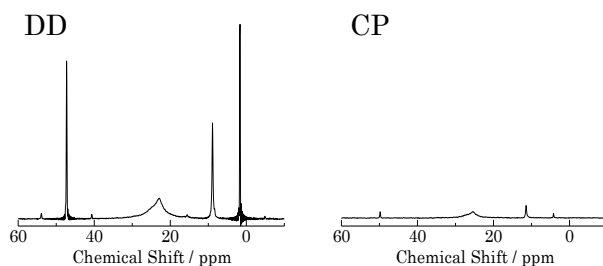


図5 $[\text{NEt}_4][\text{BBu}_4]$ の ^{13}C MAS NMR スペクトル(310K)

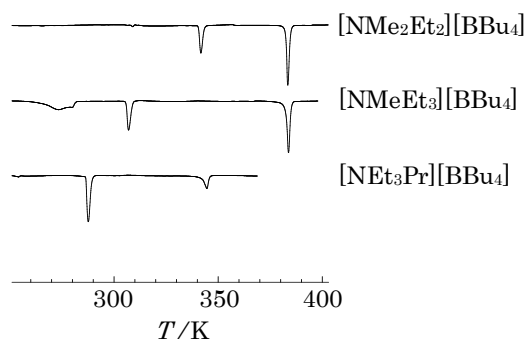


図6 $[\text{NR}_x\text{R}'_{4-x}][\text{BBu}_4]$ のDSCチャート