

マロン酸イミダゾリウム結晶の局所構造と分子運動

(金沢大院自然¹, 物質材料研究機構²)○千頭和 瑞貴¹, 海山 剛史¹, 大橋 竜太郎¹, 井田 朋智¹, 水野 元博¹, 丹所 正孝², 清水 禎²**Local Structure and Molecular Motions in Imidazolium Malonate Crystal**(Graduate School of Natural Science & Technology, Kanazawa Univ.¹, NIMS²)○Mizuki Chizuwa¹, Tsuyoshi Umiyama¹, Ryutaro Ohasi¹, Tomonori Ida¹,
Motohiro Mizuno¹, Masataka Tansho², Tadashi Shimizu²

【序】

ジカルボン酸イミダゾリウムは、結晶でありながら比較的高いプロトン伝導性を示すことが知られている^[1]。これらの結晶では、イミダゾールとジカルボン酸が水素結合でつながり、二次元のネットワークを形成している。プロトン伝導はこの水素結合ネットワークを介して起こっていると考えられるが、詳細なメカニズムは分かっていない。

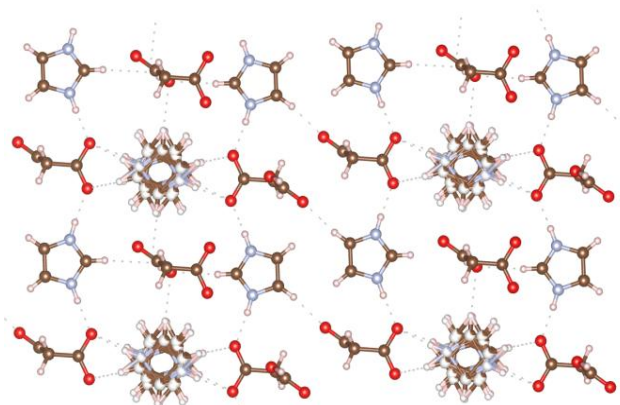
Fig. 1 マロン酸イミダゾリウムの結晶構造^[1]

Fig.1 にマロン酸イミダゾリウムの結晶構造を示す。ジカルボン酸イミダゾリウム結晶のうちマロン酸イミダゾリウム結晶のみにイミダゾールのディスオーダーが観測されており、オーダー状態のイミダゾールとディスオーダー状態のイミダゾールの存在比は 2:1 である。本研究では、固体 NMR を用いてマロン酸イミダゾリウムの局所構造と分子運動について調べ、プロトン伝導のメカニズムを考察した。

【実験】

固体高分解能 ¹³C NMR スペクトルは JEOL ECA-500 分光器を用い、共鳴周波数 ¹³C:125.764 MHz、¹H :500.157MHz で測定した。²H NMR はイミダゾールの炭素と結合した水素が重水素化された試料を調製し、JEOL ECA-300 分光器を用い、共鳴周波数 45.282 MHz で測定した。²H NMR スペクトルの測定は Quadrupolar Carr-Purcell-Meiboom-Gill (QCPMG) 法を用いた。

【結果・考察】

Fig. 2 に 300 K でのマロン酸イミダゾリウムのイミダゾール部分の ¹³C NMR スペクトルを示す。シミュレーション a, b の 2 種類のローレンツ線形を強度比 2:1 で足し合わせることで、イミダゾール部分のスペクトルをよく再現することができた。a と b の強度比がオーダー状態のイミダゾールとディスオーダー状態のイミダゾールの存在比と一致することから、a がディスオーダー構造のイミダゾール、b がオーダー構造のイミダゾールのスペクトルに対応すると考えられる。

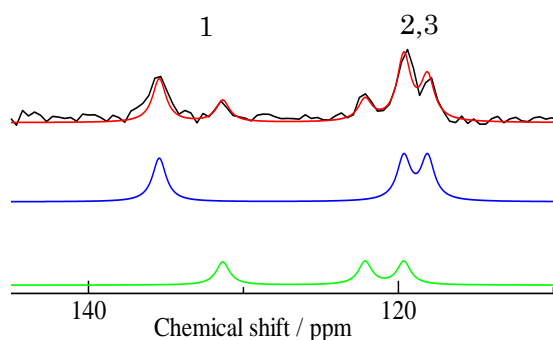


Fig. 2 ^{13}C NMR 実測スペクトルとシミュレーション

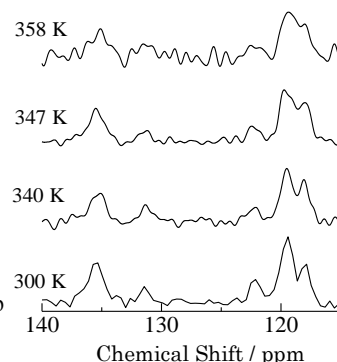
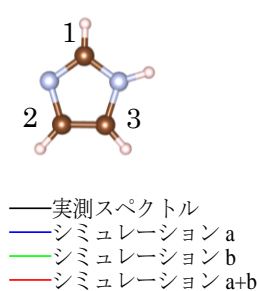


Fig. 3 ^{13}C NMR スペクトルの温度変化

Fig.3 にイミダズール部分の ^{13}C NMR スペクトルの温度変化を示す。温度が上昇するにつれてピーク全体がブロードになっており、高温ではイミダズールの分子運動が激しくなっていることが示唆される。スペクトル全体の線幅が一様に変化しているため、 ^{13}C NMR ではオーダー、ディスオーダー間における運動の差は見られない。

Fig. 4 に ^2H QCPMG NMR スペクトルの温度変化を示す。温度上昇に伴い、各ピークの線幅は徐々に減少した。各温度に対してイミダズールの擬 5 回軸周りの小角回転運動(Fig.5)を取り入れたシミュレーションで、スペクトルの解析を行った。シミュレーションの結果、振動の角度が $\theta = 6^\circ$ であり、運動の速さは $10^7 \sim 10^8$ Hz であることが分かった (Fig.4(b),(c))。また、シミュレーションで得られた小角回転運動の速さ k のアレニウスプロットから活性化エネルギーを見積もると、110 kJ/mol となった。

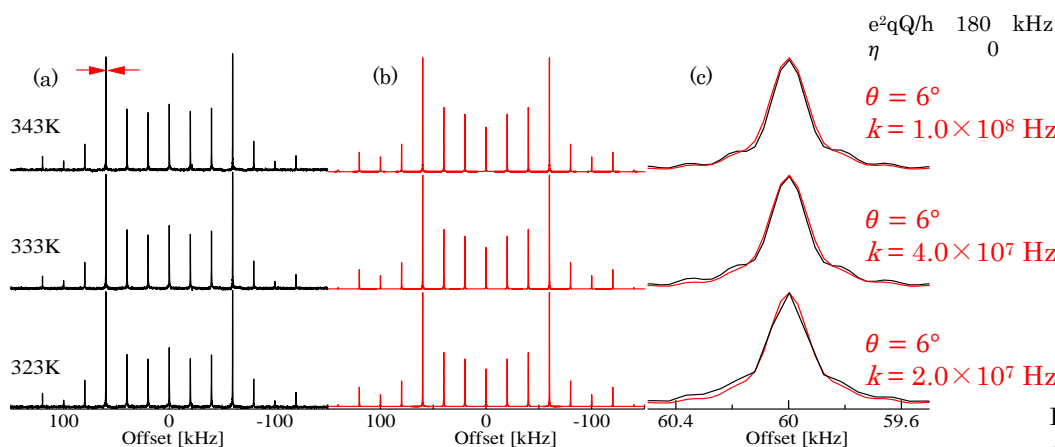


Fig. 4 ^2H NMR QCPMG スペクトル (a) 実測スペクトル (b) シミュレーション (c)60kHz 付近(矢印)のピーク拡大図(黒：実測 赤：シミュレーション)

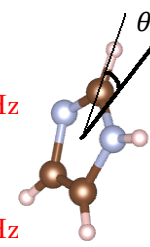


Fig.5 イミダズールの小角回転運動

【参考文献】

- [1] K. Pogorzelec-Glaser, J. Garbarczyk, Cz. Pawlaczyk, E. Markiewicz, *Mat. Sci. Pol.*, **24**, 245 (2006)
- [2] Samantha K. Callear and Michael B. Hursthouse, *Crystal Structure Report Archive*, National Crystallography Service, University of Southampton, **2008**, DOI: 10.3737/ecrystals.chem.soton.ac.uk/610