

二価イオンを用いた新規柔粘性イオン結晶の開発

(横浜市大院) ○平川 悟, 本多 尚

New ionic plastic crystals formed by divalent ions
in a new class of plastic crystals

(Yokohama City Univ.) ○Satoru Hirakawa, Hisashi Honda

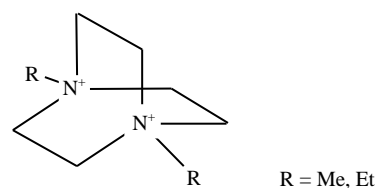
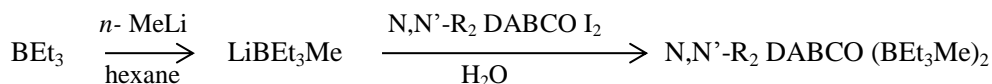
【序論】柔粘性結晶は、固体と液体の中間相であり、分子が位置規則性を持ちながら、その配向がディスオーダーしている物質である。そのため、分子は高い運動性を持っており、固体状態であるにもかかわらず、分子は自己拡散運動および等方回転運動をしている。特に柔粘性

イオン結晶の場合、固体状態でイオン拡散が起きるため、固体イオン伝導体としての応用が期待されている。これまで、球状イオン同士の組み合わせによる柔粘性イオン結晶の報告例はほとんどなかったが、本研究室では $\text{NR}_4\text{BEt}_3\text{Me}$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}$) が柔粘性結晶相を有することを発見した⁽¹⁾。しかし、この化合物は、カチオンとアニオンの炭素鎖の引掛かりにより等方回転運動が阻害されているので、陽イオンの炭素鎖を長くすると柔粘性結晶相を持たなかった。一方、カチオンに籠型イオンである 1-alkyl-4-aza-1-azoniabicyclo[2,2,2]octane (N-R DABCO : $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$) を導入したところ、イオンの運動性が向上した柔粘性イオン結晶を得ることができた⁽²⁾。

これまで、二価のイオンを用いた柔粘性イオン結晶の報告例はほとんどない。DABCO は、合成により二価の DABCO イオン(図 1)を得ることが可能なので、本研究では、運動性の高かった DABCO イオンを用い、二価のイオンを含む新規柔粘性イオン結晶の開発を試みた。

【実験】窒素雰囲気下で Schem. 1 に従い $\text{N,N}'\text{-R}_2\text{ DABCO} (\text{BEt}_3\text{Me})_2$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$) の合成を行った。得られた試料は、DSC・粉末 XRD・固体 NMR 測定を行い、その物性を調べた。DSC 測定は、島津製作所社製 DSC-60 を用いて、昇温速度 $3\text{ }^\circ\text{C} / \text{min}$ で行った。NMR 測定には、Bruker 社製 Avance 600 (14.10 T) を用いた。

【結果・考察】DSC 測定の結果を図 2 に示す。柔粘性結晶は固相間相転移で大きな自由度を獲得するため、融解のエントロピー変化が小さくなることが知られている。両化合物ともに、240 ~ 260 K に固相間相転移によるピークが観測され、大きなエントロピー変化を伴うことがわかった。したがって、両化合物ともに室温よりも低い温度で大きな自由度を獲得していると考えられる。しかし、温度を上げると分解してしまったため、融解のエントロピー変化を求めることができない

図 1 $[\text{N,N}'\text{-R}_2\text{ DABCO}]^{2+}$ の構造式Schem. 1 $\text{N,N}'\text{-R}_2\text{ DABCO} (\text{BEt}_3\text{Me})_2$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$) の合成経路

かった。そこで、各イオンの運動性を調べるために固体 NMR 測定を行った。固体 ^1H NMR の測定結果を図 3 に示す。

通常、固体 NMR は溶液 NMR とは異なり、双極子相互作用などの影響によりブロードなスペクトルが得られる。しかし、分子が回転運動など振幅の大きな運動をしていると、線幅の原因となる相互作用が平均化され、シャープなスペクトルが得られる。図 3 の $\text{N,N}'\text{-Et}_2\text{DABCO I}_2$ と $\text{N,N}'\text{-Et}_2\text{DABCO (BEt}_3\text{Me)}_2$ の固体 ^1H NMR スペクトルを比較すると、 $\text{N,N}'\text{-Et}_2\text{DABCO (BEt}_3\text{Me)}_2$ の方がシャープであることがわかる。したがって、 $\text{N,N}'\text{-Et}_2\text{DABCO I}_2$ に比べ、 $\text{N,N}'\text{-Et}_2\text{DABCO (BEt}_3\text{Me)}_2$ では各イオンの運動性が高いと考えられる。また、 $\text{N,N}'\text{-Me}_2\text{DABCO (BEt}_3\text{Me)}_2$ でも同様の結果が得られた。

次に、固体 ^{13}C NMR の測定結果を図 4 に示す。スペクトルの形状から $\text{N,N}'\text{-Me}_2\text{DABCO (BEt}_3\text{Me)}_2$ と $\text{N,N}'\text{-Et}_2\text{DABCO (BEt}_3\text{Me)}_2$ の両化合物において、ケミカルシフトの異方性が平均化されていることが分かる。よって、アニオンは等方回転運動していると考えられる。一方、カチオンのピークはブロードであり、ケミカルシフトの異方性が平均化されていないため運動性は低いと考えられる。

以上の結果から、 $\text{N,N}'\text{-R}_2\text{DABCO (BEt}_3\text{Me)}_2$ ($\text{R} = \text{Me, Et}$) は、カチオンの運動性は低いが、二価のイオンを含んでいるにもかかわらず、室温を含む広い温度領域でアニオンが高い運動性を持っていることが明らかになった。

- 【参考文献】 (1) T. Hayasaki, H. Honda, and S. Hirakawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, in press (2013).
 (2) 平川, 本多, 早崎, 第 51 回 NMR 討論会, P103 (2012)

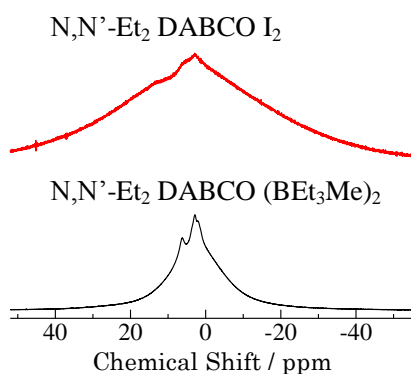


図 3 $\text{N,N}'\text{-Et}_2\text{DABCO I}_2$ と $\text{N,N}'\text{-Et}_2\text{DABCO (BEt}_3\text{Me)}_2$ の固体 ^1H NMR スペクトル

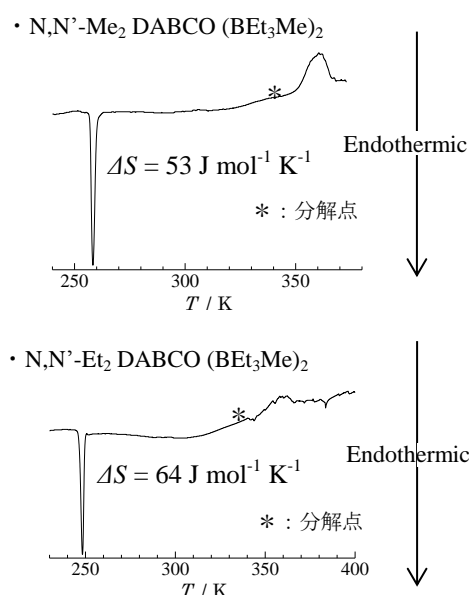


図 2 $\text{N,N}'\text{-R}_2\text{DABCO (BEt}_3\text{Me)}_2$ の DSC 測定結果

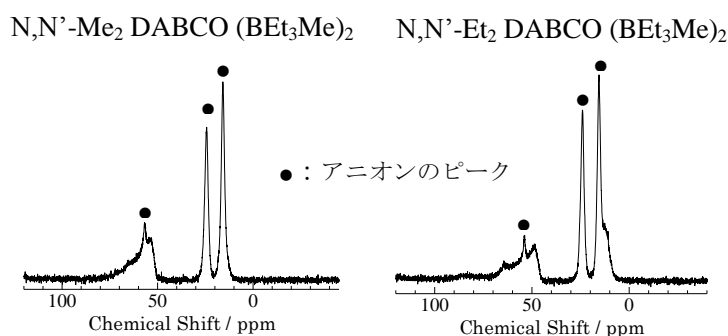


図 4 $\text{N,N}'\text{-Me}_2\text{DABCO (BEt}_3\text{Me)}_2$ と $\text{N,N}'\text{-Et}_2\text{DABCO (BEt}_3\text{Me)}_2$ の固体 ^{13}C NMR スペクトル