

新規ジカルボン酸-イミダゾール誘導体共結晶の構造とプロトン伝導

(東大物性研) ○鈴木 啓介、吉田 順哉、上田 顕、森 初果

Structures and Proton Conductivities of Novel Co-crystals which Consist of Dicarboxylic Acids and Imidazole Derivatives

(The University of Tokyo) ○Keisuke Suzuki, Junya Yoshida, Akira Ueda, Hatsumi Mori

【序】近年、プロトン伝導性物質について、基礎研究から燃料電池等への応用研究まで幅広い物質開発及び物性評価が行われている。通常高温で用いられる無機物にかぎらず、Nafionを始めとする有機高分子や、金属有機構造体 (MOFs) などホスト-ゲスト相互作用を用いたプロトン伝導体も開発されている。また、分子の設計性や柔軟性および優れた環境調和性を有し、基礎学理の研究の対象としても適した無水の低分子系物質も注目されている。特に、中温域において無機物に迫るプロトン伝導性を有する無水有機物質として、ジカルボン酸-イミダゾール共結晶が報告されている[1]。

この水素結合ネットワークを有する共結晶[1,2]のプロトン伝導は Grothuss 機構に基づき、ネットワーク中のイミダゾールの回転が寄与していることが提案されているが、類似塩含めて高プロトン伝導性及びその起源は明らかとなっていない[3]。

そこで本研究では、この系における構造-物性相関についてさらなる知見を得るために、イミダゾールに置換基を導入した誘導体とジカルボン酸共結晶を新規に作成し、伝導を担う水素結合部周辺の環境に変化を与えた際の結晶構造とプロトン伝導性の相関を調査した。

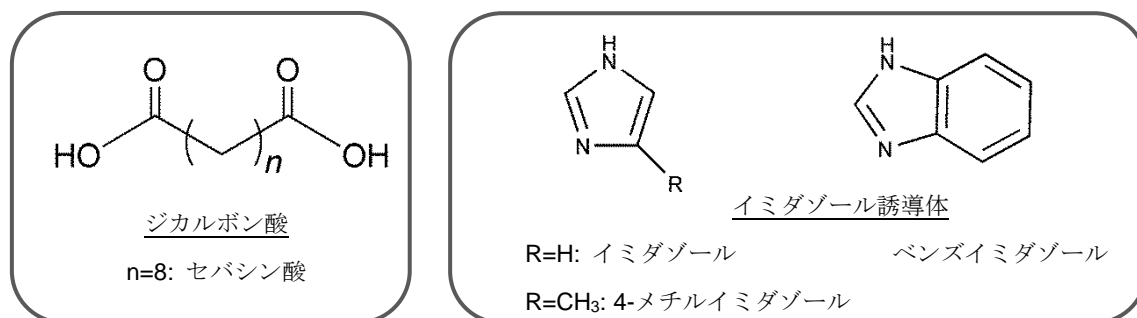


図 1. ジカルボン酸とイミダゾール誘導体

【実験】4-メチルイミダゾールあるいはベンズイミダゾールとセバシン酸の共結晶は、各々を有機溶媒に溶解させ、溶媒を室温でゆっくりと蒸発させることにより得た。単結晶 X 線構造解析は、Rigaku Mercury CCD (Mo-K α 、 $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ 、リガク)を用いてデータ収集し、解析プログラム (Sir2004、Crystal Structure ver. 4.0.1; Rigaku Co. and Rigaku Americas Co.、SHELXL-97)を利用して行った。交流インピーダンス測定は、共結晶を脱気下 100MPa で錠剤成形した共結晶サンプルを用い、カーボンペーストを電極として、Solartron Impedance Analyzer (SI 1260)で行い、融点 (分解点) は、示差走査熱量測定装置 Netzsch DSC 200 F3-T21

Maia で測定した。

【結果と考察】図 2 に 4-メチルイミダゾール・セバシン酸共結晶 **1** の 2 次元シート構造を示す。シート内ではジカルボン酸が一次元鎖を形成し、4-メチルイミダゾールが鎖間を架橋している。この構造はベンズイミダゾール・セバシン酸共結晶 **2** [4] と類似しており、セル体積もほぼ同じで、図 2 の水色部分の [N-H...O] や [O-H...O] の水素結合がプロトンの伝導を担っていると考えられる。各 [N-H...O] や [O-H...O]

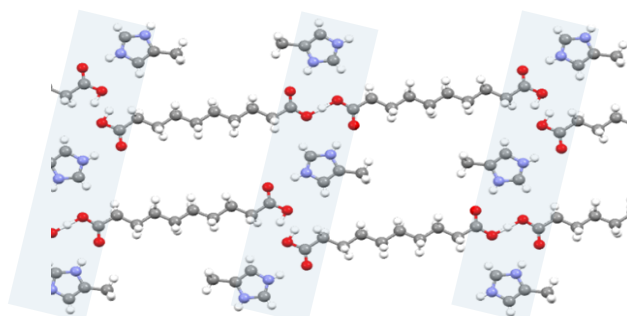


図 2. 4-メチルイミダゾール・セバシン酸共結晶 **1** の 2 次元シート構造

の距離について、**1** で 2.449 ~ 2.251、2.728 ~ 2.767 Å、**2** で 2.417 ~ 2.450、2.673 ~ 2.699 Å と **1** の方がやや長い。分解点 330-332 K 以下 323 - 300 K の温度範囲で **1** の交流インピーダンス測定を行い、得られたナイキストプロットと交流伝導度の温度依存性を図 3、図 4 に示す。室温の伝導度は、**1** で 1.56×10^{-8} 、**2** で $6.43 \times 10^{-9} \text{ Scm}^{-1}$ と同程度であるが、活性化エネルギーは、図 4 に示すように、**1** で 1.37、**2** で 0.35 eV と **1** の方が大きい。これは、水素結合間の距離が長いことに関連があると考えられる。

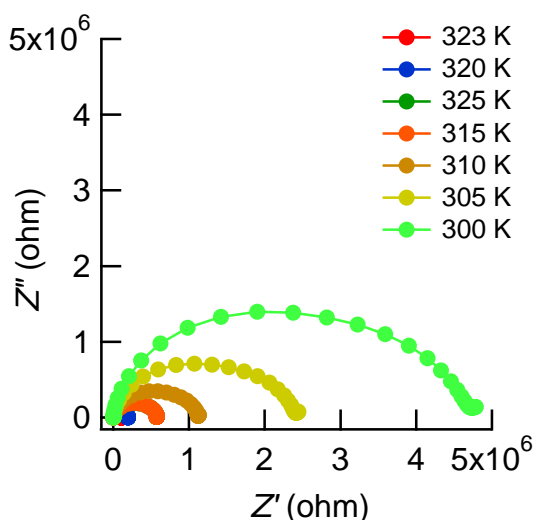


図 3. 4-メチルイミダゾール・セバシン酸共結晶 **1** のナイキストプロットの温度依存性

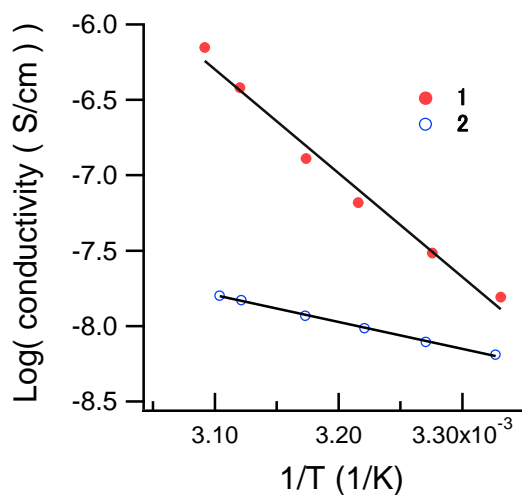


図 4. 4-メチルイミダゾールあるいはベンズイミダゾールとセバシン酸共結晶 **1, 2** の交流伝導度の温度依存性

【参考文献】

- [1] K. Pogorzelec-glaser, J. Garbarczyk, CZ. Pawlaczyk, E. Markiewicz, *Mater. Sci-Pol.*, **2006**, 24, 245.
- [2] S. K. Callear, M. B. Hursthouse, T. L. Threlfall, *Cryst. Eng. Comm*, **2010**, 12, 898.
- [3] T. Umiyama, R. Ohashi, T. Ida, M. Mizuno, *Chem. Lett.*, **2013**, 42, 1323.
- [4] A. Tachocki *et al.*, *Cryst. Growth Des.*, **2014**, 14, 1211.