

球状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, 早崎 智之, 本多 尚

Investigation of new ionic plastic crystals formed by globular ions
(Yokohama City Univ.) ○S. Hirakawa, T. Hayasaki, H. Honda

【序論】柔粘性結晶は固体と液体の中間物質であり、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。そのため分子は固体状態であるにもかかわらず高い運動性を持ち、自己拡散運動および等方回転運動している。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ことから固体イオン伝導体としての応用が期待されている。柔粘性分子結晶は、球状に近い分子に多く報告されており、室温を含む温度領域で柔粘性結晶相を有する物が多い。一方、柔粘性イオン結晶は平面状や棒状のイオンを含むイオン結晶に多く報告されており、室温よりも高い温度領域で柔粘性結晶相を有する物が多い。本研究室では球状イオン同士の組み合わせによる柔粘性イオン結晶は室温で柔粘性結晶相を有すると考え、 BBu_4^- , BEt_3Me^- を用いた新規柔粘性イオン結晶の開発を行っている。これまで、 $\text{NR}_{(4-x)}\text{R}'_x\text{BEt}_3\text{Me}$ ($\text{R} = \text{Me} \cdot \text{Et}$, $x = 0-3$) が室温を含む温度領域で柔粘性結晶相を有することを明らかにした¹⁾。また、より球に近い BBu_4^- を用いるよりも BEt_3Me^- を用いた場合の方が柔粘性結晶となりやすい傾向が見られたことから、イオンの大きさが柔粘性結晶相発現に関係していると考えられる。そこで本研究では、新たに陰イオンとして BEt_4^- を用いた新規柔粘性イオン結晶の開発を行った(Fig. 1)。

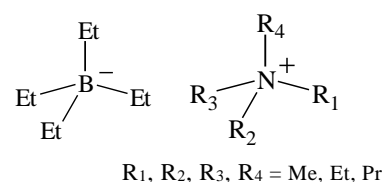
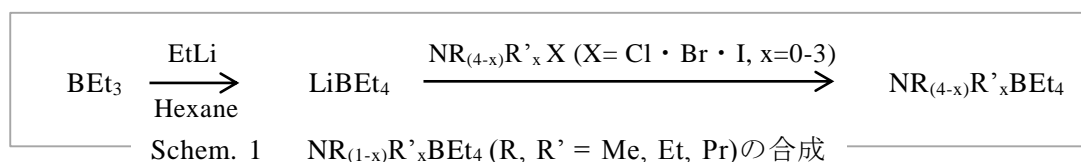


Fig. 1 本研究で用いた物質

【実験】窒素雰囲気下で Schem. 1 に従い $\text{NR}_{(4-x)}\text{R}'_x\text{BEt}_4$ ($\text{R}, \text{R}' = \text{Me} \cdot \text{Et} \cdot \text{Pr}$, $x = 0-3$) の合成を行った。得られた試料は、DSC・粉末 XRD・固体 NMR 測定により物性評価を行った。DSC 測定は、島津製作所社製 DSC-60 を用いて、昇温速度 3 K/min で行った。NMR 測定には、Bruker 社製 Avance 600 (14.09 T) を用いた。

【結果・考察】 $\text{NEt}_3\text{MeBEt}_4$ の測定結果について示す。DSC 測定により、 238 ± 1 K において大きなエントロピー変化を伴うピークが観測された(Fig. 2)。したがって、この転移によってイオンが大きな自由度を獲得したと考えられる。そこでイオンの運動性を調べるために固体 NMR 測定を行った。



通常、固体 NMR は溶液 NMR と異なり、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の高い運動性を持っていると、線幅の原因となる相互作用が平均化されてシャープなスペクトルが得られる。Fig. 3 に示した $\text{NEt}_3\text{MeBEt}_4$ と NEt_3MeCl のスペクトルを比較すると、 $\text{NEt}_3\text{MeBEt}_4$ のスペクトルがシャープであることがわかる。したがって、 $\text{NEt}_3\text{MeBEt}_4$ 中のイオンは高い運動性を持っていると考えられる。

続いて Fig. 4 に固体 ^{13}C NMR 測定の結果を示す。固体 NMR では、p 軌道のような球対称でない軌道を持つ核を測定する場合、ケミカルシフトの異方性を反映したブロードなスペクトルが得られる (Fig. 4 ①)。しかし、 $\text{NEt}_3\text{MeBEt}_4$ の固体 ^{13}C NMR スペクトルではケミカルシフトの異方性が平均化されたシャープな線形が得られた (Fig. 4 ②)。この結果から、 $\text{NEt}_3\text{MeBEt}_4$ はアニオン・カチオン共に等方回転運動していることが明らかとなった。

また、柔粘性結晶の特徴の一つとして、結晶構造が対称性の良い立方晶か六方晶になることが知られている。Fig. 5 に示した粉末 XRD パターンから $a = 779 \pm 2 \text{ pm}$ の塩化セシウム型の立方晶であるとわかった。

以上の結果から、 $\text{NEt}_3\text{MeBEt}_4$ は室温よりも低い温度領域で柔粘性結晶相を有することが明らかとなった。また同様の解析により、 NMe_4BEt_4 , $\text{NEtMe}_3\text{BEt}_4$, $\text{NEt}_2\text{Me}_2\text{BEt}_4$, NEt_4BEt_4 も柔粘性イオン結晶であることがわかった。発表では、 BBu_4^- , BEt_3Me^- を用いた柔粘性イオン結晶と本研究で新たに得られた BEt_4^- を用いた柔粘性イオン結晶の比較について報告する。

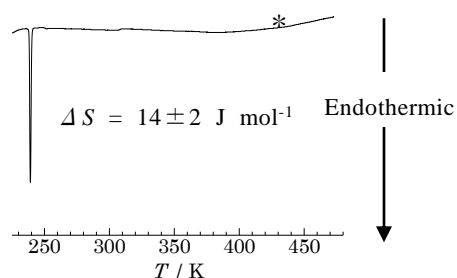


Fig. 2 $\text{NEt}_3\text{MeBEt}_4$ の DSC 測定結果
* : 分解点

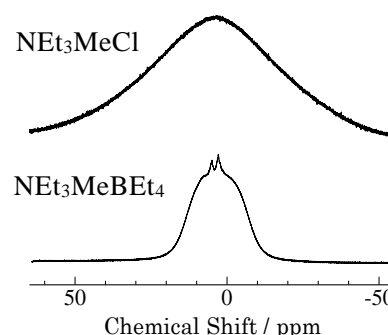


Fig. 3 $\text{NEt}_3\text{MeBEt}_4$ と NEt_3MeCl の固体 ^1H NMR 測定結果

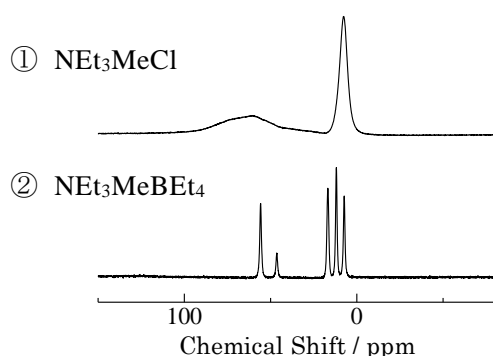


Fig. 4 $\text{NEt}_3\text{MeBEt}_4$ と NEt_3MeCl の固体 ^{13}C NMR 測定結果

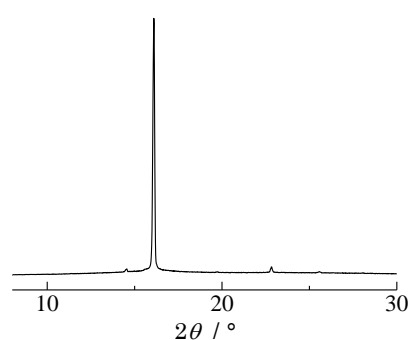


Fig. 5 $\text{NEt}_3\text{MeBEt}_4$ の粉末 XRD 測定結果

- 【文献】 [1] T. Hayasaki, S. Hirakawa, and H. Honda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **86**, 993 (2013).
[2] T. Hayasaki, S. Hirakawa, and H. Honda, *Am. Chem. Sci. J.*, **4**, 745 (2014).
[3] T. Hayasaki, S. Hirakawa, and H. Honda, *Z. Naturforsch. A.*, in Press (2014).