

固体 NMR によるプロトン伝導性コハク酸イミダゾリウム結晶
の局所構造と分子運動の解析

海山 剛史

平成 25 年 7 月 5 日

博士論文

固体 NMR によるプロトン伝導性コハク酸イミダゾリウム結晶
の局所構造と分子運動の解析

金沢大学大学院自然科学研究科

物質科学専攻

物質情報解析講座

学 籍 番 号 1023132302

氏 名 海山 剛史

主任指導教員名 水野 元博

目次

第1章 序論	1
第2章 実験	9
2.1 試料の合成	9
2.1.1 imidazolium succinate	9
2.1.2 imidazolium-d ₃ succinate	9
2.2 NMR の測定	10
2.2.1 固体 ² H NMR 測定	10
2.2.2 固体高分解能 ¹³ C NMR 測定	12
第3章 理論	
3.1 固体 ² H QE NMR スペクトルの線形と分子運動	14
3.1.1 運動が存在しない場合のスペクトル線形	14
3.1.2 運動が存在する場合のスペクトル線形	19
3.2 固体 ² H QCPMG NMR スペクトルの線形と分子運動	22
第4章 結果と考察	
4.1 四極子エコー法による固体 ² H NMR スペクトル	25
4.2 四極子 Carr-Purcell-Meiboom-Gill 法による 固体 ² H NMR スペクトル	29
4.3 固体高分解能 ¹³ C CP-MAS NMR スペクトル	37
4.4 スピナー格子緩和時間 T_1	43
第5章 結論	
付録	45
参考文献	81
謝辞	83

第 1 章

序論

プロトン伝導体は燃料電池の材料として広く用いられている。燃料電池の電解質の材料としてはイオン伝導性の点で液体が有利であるが、液漏れや有機溶媒の発火などの危険性のない点で固体電解質が注目されており、様々な固体プロトン伝導物質が開発されている[1,2]。その一つ Nafion (図 1. 1) は室温付近で 1 S/m の電気伝導率を示し、固体高分子型燃料電池の電解質膜などに用いられている。Nafion は X 線小角散乱などの結果から含水時に直径約 4nm ほどのクラスターを形成すると考えられる (図 1. 2)。クラスター内の水はスルホン酸基のプロトンを解離するとともに水分子自身の高い運動性により速いプロトン輸送を実現している。このように Nafion では、クラスター内に取り

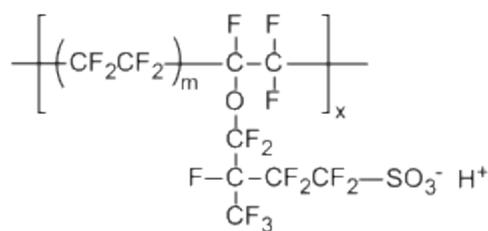


図 1. 1 Nafion の構造

り込まれた水を介してプロトンの移動が起こると考えられる。しかしながら、水がプロトンの輸送を担っているため、電解質膜としての使用温度が一般的に 80°C 以下に制限

されるという問題点がある。より高温（100~300℃）でも使用できる電解質膜は、高温で改質した燃料の冷却が必要ないことや電極の一酸化炭素による被毒を抑えることができるなど多くの利点がある。これらのことから 100℃以上、無加湿環境下で高プロトン伝導を示す物質が燃料電池の材料として望まれる。

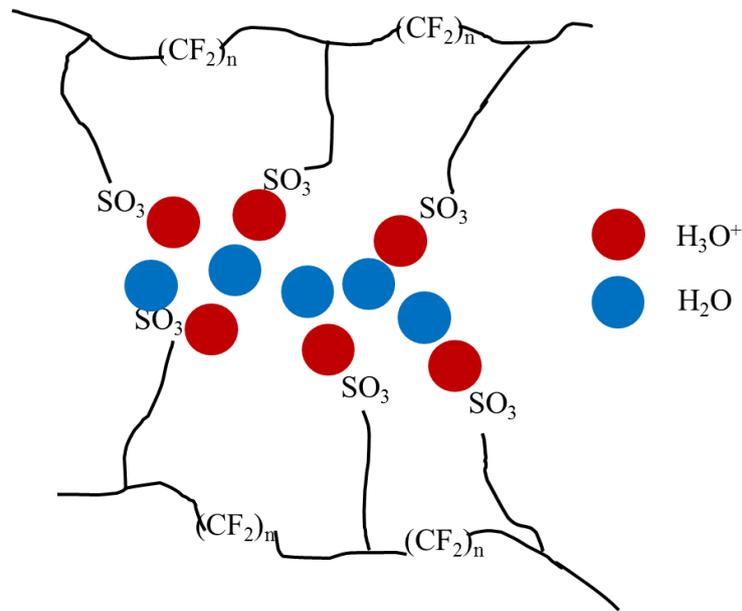


図 1.2 Nafion クラスタモード図

イミダゾールは液相（90~256℃）において 10^{-1} S/m のオーダーのプロトン伝導率を示し、沸点は 256℃ で水よりかなり高いことから水に代わるプロトン伝導媒体として期待できる。イミダゾールは水素結合ネットワークを有する物質として古くから注目を集めてきた[3, 4, 5]。また、生体系でのヒスチジンを介したプロトン輸送との関連からも研究されてきた[6]。イミダゾールの電気伝導率は、1969 年に Kawada らによって報告されており、液相では高いプロトン伝導性を示すが、固相でのプロトン伝導性は極めて低い[7]。イミダゾールの液相における高いプロトン伝導率は、イミダゾール分子の再配向運動を伴う Grotthuss 機構により発現すると考えられている（図 1.3）。Grotthuss

機構は、水素結合を介したプロトンの移動とイミダズール分子自体の再配向運動の複合的なプロトン伝導機構である。Grotthuss 機構のモデルについては、Kawada、Daycock、Munch らによってそれぞれ提案されている[7, 8, 9]。一方、固相では分子間の強いパッキングにより分子運動が大きく制限されるためプロトン伝導が効率よく起こらない。

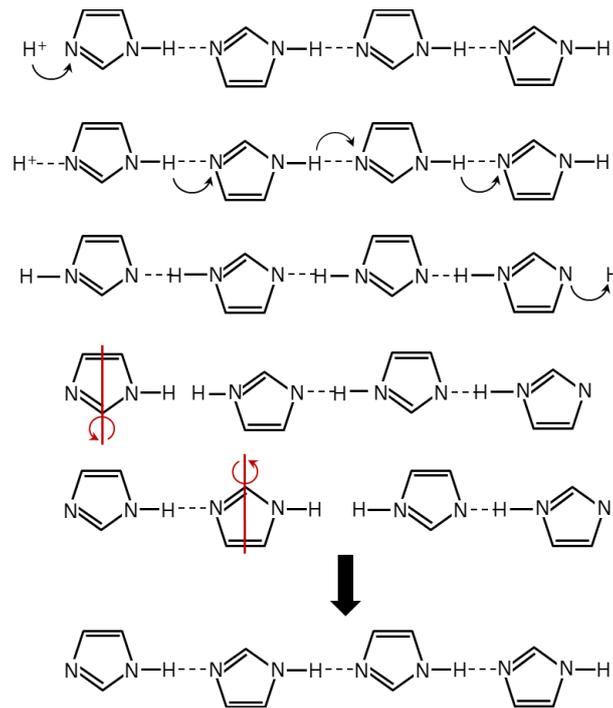


図 1.3 イミダズールの再配向運動を伴ったプロトン伝導機構 (Grotthuss 機構) [7]

近年、高分子のフレキシブルな空間にイミダズールを取り込んだ高プロトン伝導体が開発されている。Sevil らは poly(vinylphosphonic acid) とイミダズールをホスホン酸とイミダズールのモル比が 1 : 0.5、1 : 1、1 : 2 になるようにブレンドし、そのプロトン伝導度を測定した。ホスホン酸基とイミダズールのモル比が 1 : 2 になるとプロトン伝導率が飛躍的に増大し、130°C で 1 S/m のオーダーのプロトン伝導率を示した[10]。また、Bureekaew らは、分子が一つ入る程度の直径の多孔性金属錯体のシリンダー状の細孔

内にイミダゾールを入れることで、120°Cで 10^{-3} S/m のオーダーのプロトン伝導率を実現し、200°Cでは Nafion と同等のプロトン伝導率 (1 S/m) を得ることができると報告している[11]。また、固体重水素 NMR スペクトルの温度変化により、シリンダー状細孔内に一次元に並んだイミダゾール (図 1. 4) が高温で等方回転運動をしていることを明らかにしており、Grotthuss 機構による効率的なプロトン伝導が起こっていることを明らかにした。

このように、イミダゾールを物質内部のフレキシブルな空間に取り込みイミダゾールの運動を促進させることは、高いプロトン伝導性を得るために極めて重要である。

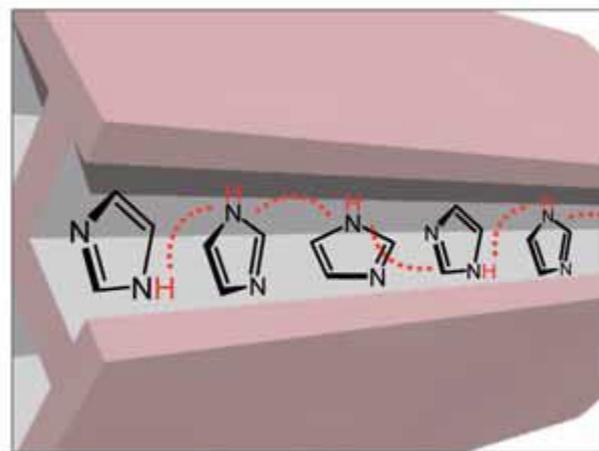


図 1. 4 細孔内のイミダゾール[9]

これに対し、イミダゾールとジカルボン酸の塩は、フレキシビリティの低い結晶でありながら比較的高い電気伝導率が報告されている[12]。それらの物質のうち、imidazolium succinate 結晶では 60 ~ 130 °C の温度領域で、imidazolium malonate と imidazolium sebacate では -10 ~ 30 °C の温度領域で、それぞれ 10^{-1} ~ 10^{-3} S/m のプロトン伝導率を示す。

本研究では、100°C以上でも固相を維持し比較的高いプロトン伝導を示す imidazolium succinate について結晶内の局所構造とイミダゾールの分子運動を解析し、これらとプロトン伝導の関係を調べた。図 1, 5 に imidazolium succinate の電気伝導率を示す[13]。60 ~ 130 °Cの温度領域での電気伝導率の温度変化から活性化エネルギーは 62 kJmol⁻¹ と報告されている。

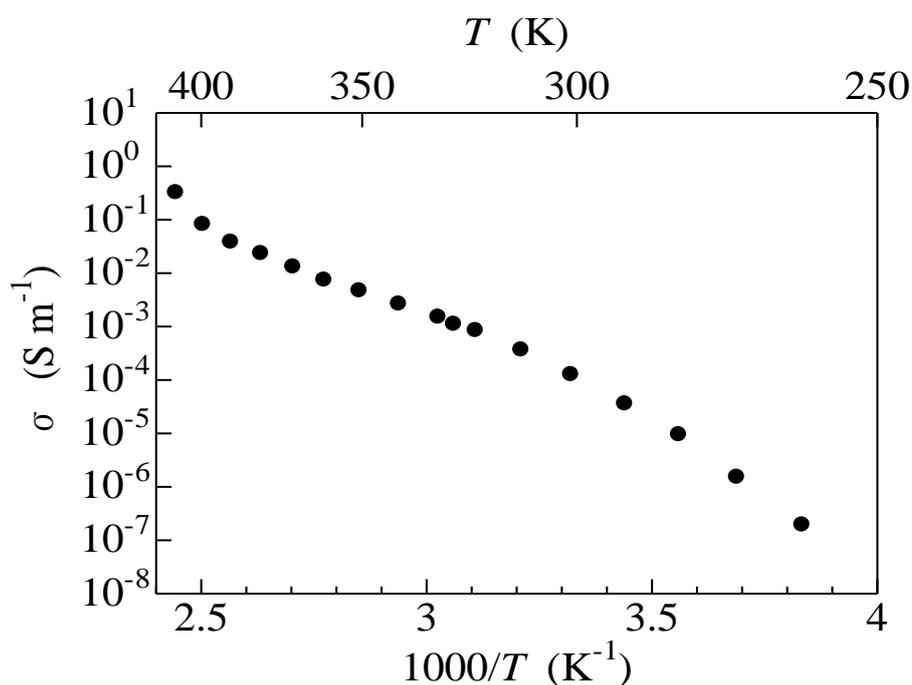


図 1. 5 imidazolium succinate の電気伝導率

K. Pogorzelec-Glaser らは、X 線回折の結果より imidazolium succinate 結晶におけるプロトン伝導機構を提案した[13]。

図 1, 6 に imidazolium succinate の X 線回折による結晶構造を示す。図中の黄色と黒の丸は非調和確率密度関数の解析により得られたプロトンの準安定位置を示す。imidazolium succinate は結晶の a 軸方向に二次元平面の水素結合ネットワークを形成する。プロトンはこの水素結合を介して移動すると考えられる。プロトンの伝導経路とし

では、プロトンの準安定状態（黄色点、黒点）を介した2つの経路（A, B）が考えられている。経路Aにおけるプロトン移動のポテンシャル障壁が経路Bのポテンシャル障壁より低いため、経路Aが主要なプロトン伝導経路であると考えられている。

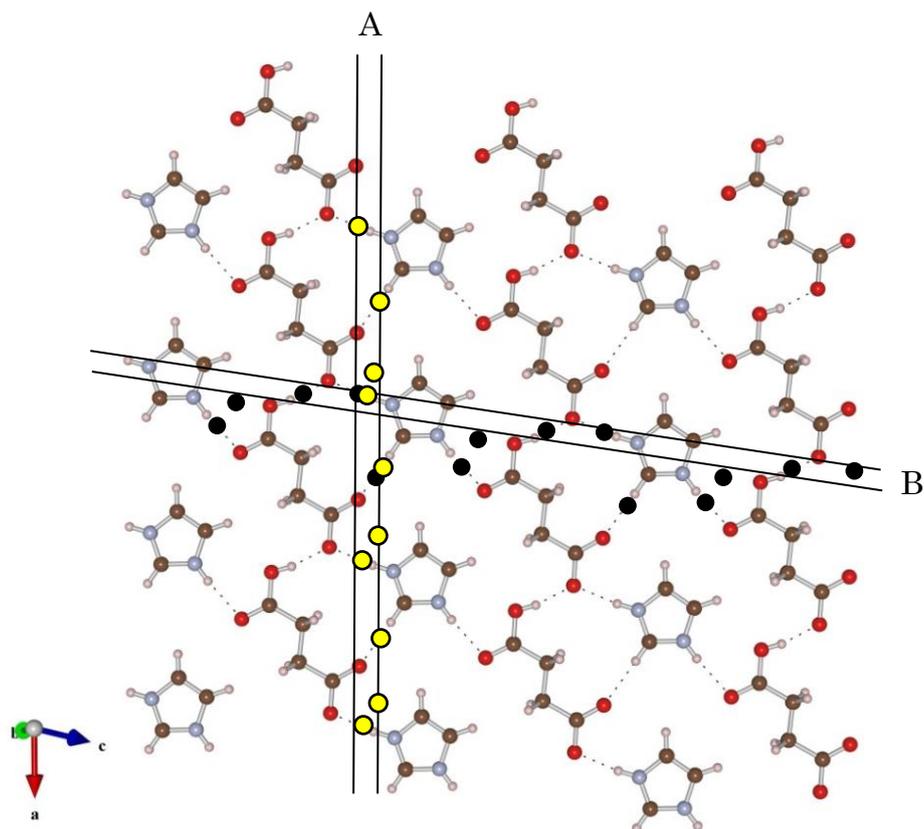


図 1.6 imidazolium succinate の結晶構造[13,14]

本研究では、imidazolium succinate 結晶内の局所構造とダイナミクスを固体 NMR 法を用いて調べた。NMR 法は原子核をプローブとする分光法であり、分子の構造及びダイナミクスを調べることができる。固体高分解能 ^{13}C NMR スペクトルの化学シフトは、結

晶内の局所的な構造に敏感である。また、分子運動やプロトン移動により結晶中の異なった ^{13}C サイト間に交換が起これば、それらのダイナミクスを解析することもできる。

固体 ^2H NMR は物質内部のダイナミクスを調べるのに極めて有効である。 ^2H NMR の広幅スペクトル（四極子エコー (QE) スペクトル）は $10^4 \sim 10^6$ Hz のダイナミクスに敏感で、分子運動のモードや速さに応じて特徴的な線形を示す。これらをシミュレーションで解析することにより、分子運動の詳細な解析が可能である。また、 10^6 Hz 以上のダイナミクスに関してもスペクトルの線形から運動モードのみの解析は可能である。 10^4 Hz 以下の速さのダイナミクスにおいては、スペクトル強度の変化から運動の速さを調べることもできる。 ^2H NMR の quadrupole Carr-Purcell-Meiboom-Gill (QCPMG) スペクトルはシャープなピークの集まりで観測される。この QCPMG スペクトルのピークの線形をシミュレーションで解析することにより、広幅スペクトルでは解析が困難な $10^1 \sim 10^4$ Hz や $10^6 \sim 10^8$ Hz の速さの分子運動を詳細に解析できる。 ^2H NMR のスピン-格子緩和時間 (T_1) も分子運動の解析に有効であり、 ^2H NMR の QE スペクトル、QCPMG スペクトル、 T_1 を併用することにより、結晶内のダイナミクスを広いタイムスケールで解析ができる。

本研究では固体高分解能 ^{13}C NMR スペクトルより、結晶内の局所構造を詳細に解析した。また、イミダゾールの炭素と結合した水素を重水素に置換することで、結晶中のイミダゾリウムイオンの再配向運動を選択的に観測した。得られた結果を基に imidazolium succinate 結晶中のイミダゾリウムイオンの分子運動と局所構造およびプロトン伝導の関係を考察した。

imidazolium succinate 結晶中の強い束縛を受けた空間内での分子運動がどのように高プロトン伝導性と関係しているかを明らかにすることは、今後の高プロトン伝導材料の開発に重要な知見を与えると期待できる。

本論文の各章の内容は次のとおりである。第2章では試料の作成および実験方法を述べる。第3章では、本研究で用いた理論について述べる。実験結果及び考察については第4章で述べる。NMR測定の結果から結晶中のイミダゾリウムイオンの分子ダイナミクスについて議論する。最後に第5章で本研究の結論と今後の展望について述べる。

第 2 章

実験

2.1 試料の合成

2.1.1 imidazolium succinate

市販の imidazole (ナカライテスク社製、99%) 及びコハク酸 (和光純薬工業社製、特級) を 1:1 のモル比になるようにそれぞれ 0.400 g、0.530 g 電子天秤で秤量した。imidazole は空気中で市販の酢酸エチル (和光純薬工業社製、超脱水 99.5%) 50 ml に溶かした。コハク酸は空気中で沸点近くまで加熱した酢酸エチル 200ml に溶かした。できた二つの溶液を混ぜると白い沈殿物が生じた。混ぜた溶液の温度が室温になった後ろ過した。沈殿物を沸点付近まで加熱したアセトン (関東化学社製、特級) 300ml に溶かし空気中で自然に冷却して再結晶化を行い imidazolium succinate を取り出した[13, 19]。

2.1.2 imidazolium-d₃ succinate

市販の重水素化された imidazole-d₄ (CIL 社製、98%) を軽水 20ml に溶かした後デシケーター内でシリカゲルにより乾燥させることで窒素部分の重水を軽水に置換させた。この操作を都合三回行い炭素部分のみ重水素化された imidazole-d₃ を取り出した (図 2.1)。その imidazole 及びコハク酸を 1:1 のモル比になるように 0.400 g、0.530 g 電子天秤で秤量した。imidazole は空気中で市販の酢酸エチル 50 ml に溶かした。コハク酸は空

気中で沸点近くまで加熱した酢酸エチル 200ml に溶かした。できた二つの溶液を混ぜると白い沈殿物が生じた。その溶液の温度が室温になった後ろ過した。沈殿物を沸点付近まで加熱したアセトン 300ml に溶かし空気中で自然に冷却して再結晶化を行い imidazolium-d₃ succinate を取り出した。

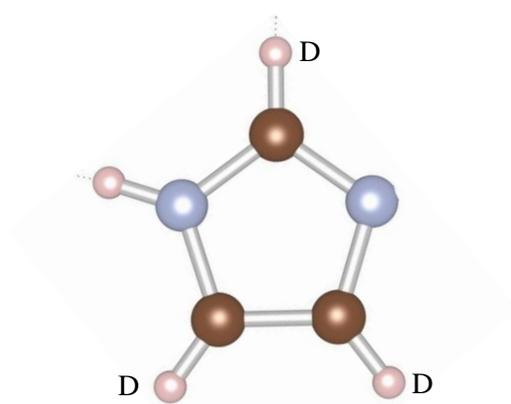


図 2.1 imidazole-d₃

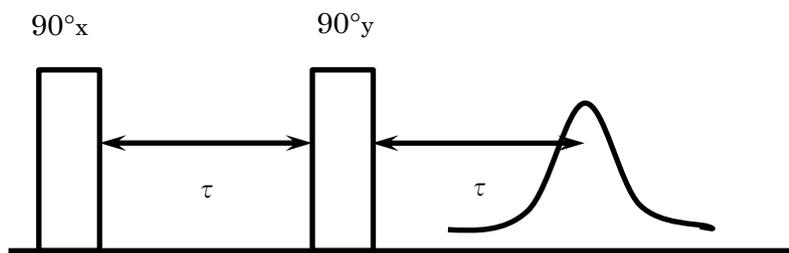
2.2 NMR の測定

測定は、JEOL 社製 ECA-300 NMR スペクトロメーターを用いた。

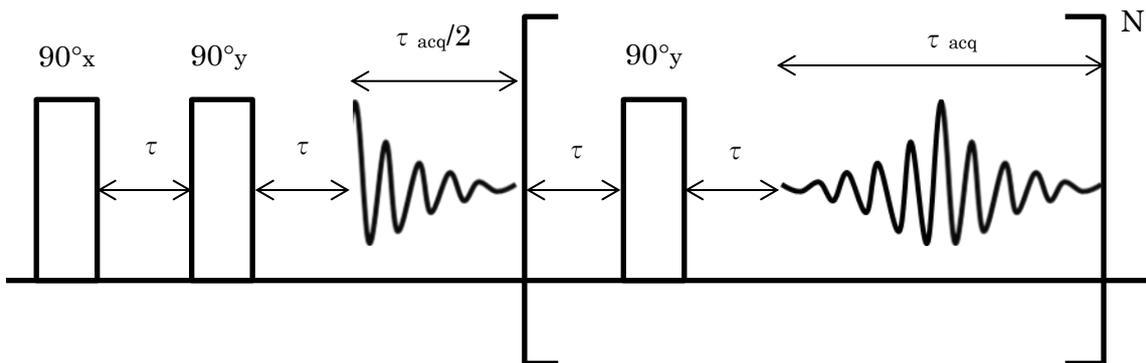
2.2.1 固体 ²H NMR 測定

測定試料は乳鉢で粉末にし 5 mm φ のガラス試料管に 1 cm 程度入れアラルダイトで封じた。Chemagnetics 社製の広幅用のプローブを用いて測定周波数は 45.282 MHz で測定した。測定温度は 303-423 K で行った。一次元スペクトルは、四極子エコー法と四極子 CPMG 法を用いて得た[18]。スピン-格子緩和時間 T_1 は、飽和回復法を用いて得た。四極子エコー法と四極子 CPMG 法による測定で用いたパルス系列 (図 2.2.1) は、それぞれ $(90^\circ)_x - \tau - (90^\circ)_y - \tau - t_{acq}$ と $(90^\circ)_x - \tau - (90^\circ)_y - \tau - t_{acq} / 2 - (\tau - (90^\circ)_y -$

$\tau - t_{acq})n$ である。 τ はパルスのインターバル、 t_{acq} はデータ取得時間である。 n は 64、 90° パルス幅は $1.7 \mu s$ 、 τ は $20 \mu s$ 、 t_{acq} は $100 \mu s$ である。



四極子エコー法のパルス系列



QCPMG 法のパルス系列[18]

図 2. 2. 1 四極子エコー法のパルス系列と QCPMG 法のパルス系列

2.2.2 固体高分解能 ^{13}C NMR 測定

測定試料は 4 mm ϕ のジルコニア製試料管に乳鉢で粉末にしたものを詰めた。CP-MAS 用プローブを用いて、 ^{13}C の測定周波数は 74.169 MHz で測定した。MAS スピードは、5 kHz であった。プロトンの双極子デカップリングは、強度を 100 kHz で SPINAL-64 を用いた。スピニングサイドバンドの消去は、TOSS 法を用いた。CP 時間は、1 ms を用いた。測定は、1000s の繰り返し時間で行った。ケミカルシフトは、外部標準試料としてアダマンタンを用い 29.5 ppm に合わせることで TMS 基準とした。以下に CP-MAS 法と SPINAL-64 のパルス系列を示す [21, 22 23]。

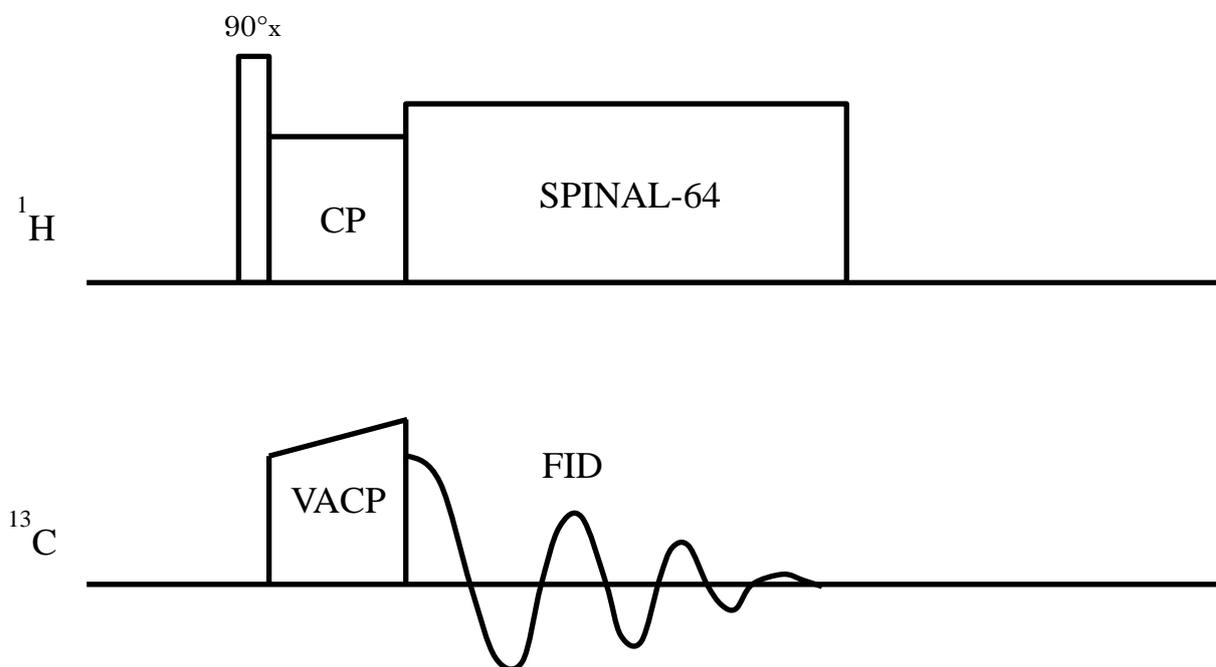
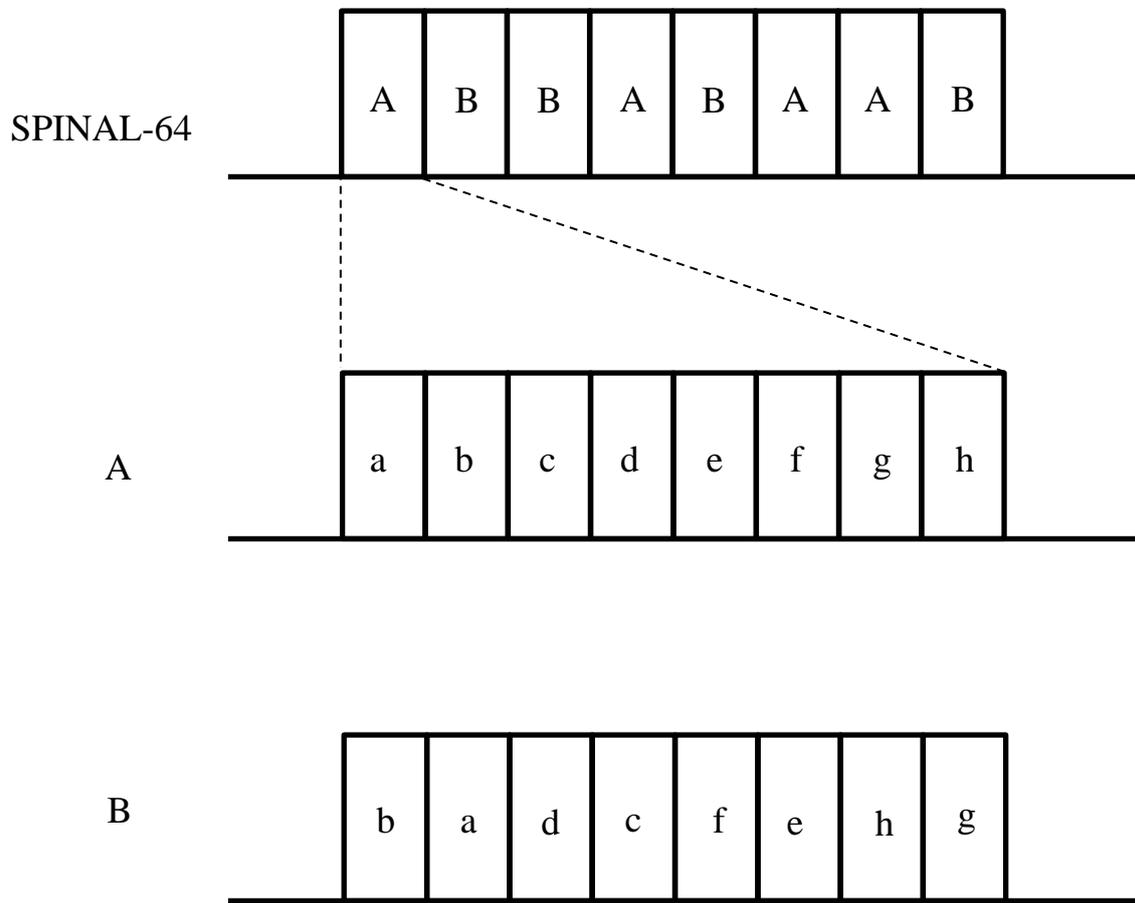


図 2.2.2 CP-MAS 法のパルス系列



$a = 165^\circ(10^\circ)$, $b = 165^\circ(-10^\circ)$, $c = 165^\circ(15^\circ)$, $d = 165^\circ(-15^\circ)$,
 $e = 165^\circ(20^\circ)$, $f = 165^\circ(-20^\circ)$, $g = 165^\circ(15^\circ)$, $h = 165^\circ(-15^\circ)$

図 2. 2. 3 SPINAL-64 のパルス系列[23]

第3章

理論

3.1 固体²H QE NMR スペクトルの線形と分子運動

3.1.1 運動が存在しない場合のスペクトル線形

固体中の核スピンのハミルトニアンは大きく外部場とスピンの相互作用と内部場とスピンの相互作用に大きく分けられる[24]。

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \hat{H}_{\text{ext}} + \hat{H}_{\text{int}} \\ \hat{H}_{\text{ext}} &= \hat{H}_0 + \hat{H}_1\end{aligned}\tag{1}$$

\hat{H}_{ext} はさらに静磁場とスピンのゼーマン相互作用 \hat{H}_0 と振動磁場とスピンのゼーマン相互作用 \hat{H}_1 に分けられる。 \hat{H}_{ext} はたいていの場合 \hat{H}_{int} に比べて十分大きいので \hat{H}_{int} を摂動と取り扱う事が出来る。

固体 NMR で観測される主な相互作用を次式に示した。

$$\hat{H}_{\text{int}} = \hat{H}_S + \hat{H}_D + \hat{H}_Q\tag{2}$$

一項目より、ケミカルシフト相互作用、双極子-双極子相互作用、核四極相互作用をそれぞれ表す。今後、ハミルトニアンはすべて周波数単位 ω で示す。ゼーマン分裂に加え、これらの相互作用を考慮することで NMR スペクトルを計算することができる。

スピン I のゼーマン相相互作用は

$$\hat{H}_{0I} = I \cdot \tilde{Z} \cdot B_0\tag{3}$$

$$\hat{H}_{1I} = I \cdot \tilde{Z} \cdot B_1\tag{4}$$

と表される。ここで $B_0 = 2(B_x, B_y, B_z)$, $B_1 = (B_{1x}(t), B_{1y}(t), B_{1z}(t))$, $\tilde{Z} = -\gamma\tilde{I}$ をそれぞれ表す。

γ は磁気回転比、 \tilde{I} は単位行列である。静磁場 $B_0 = 2(0, 0, B_z)$ となるように実験室座標系を決めると

$$\hat{H}_{Z0} = -\gamma B_z I_z \quad (5)$$

となる。静磁場とのゼーマン相互作用は他の相互作用よりも十分大きいため、他の相互作用を摂動と考えることができる。その場合のエネルギーは摂動論に従い

$$E(m_z) = E^{(0)}(m_z) + E^{(1)}_{\text{int}}(m_z) + E^{(2)}_{\text{int}}(m_z) + \dots \quad (6)$$

と表される[25]。ここで $E^{(0)}(m_z)$ はエネルギーの 0 次の摂動項であり

$$E^{(0)}(m_z) = \langle m_z | \hat{H}_{Z0} | m_z \rangle = -\gamma B_z m_z \quad (7)$$

となる。これはゼーマン分裂そのものである。1 次および 2 次の摂動項は

$$E^{(1)}_{\text{int}}(m_z) = \langle m_z | \hat{H}_{\text{int}} | m_z \rangle \quad (8)$$

$$E^{(2)}_{\text{int}}(m_z) = \sum_{m_z' (\neq m_z)} \frac{|\langle m_z' | \hat{H}_{\text{int}} | m_z \rangle|^2}{E^{(0)}(m_z) - E^{(0)}(m_z')} \quad (9)$$

と表される。1 次の摂動項は相互作用ハミルトニアン期待値となる。多くの場合は 1 次の摂動までで十分である。しかし、核四極相互作用が大きい場合には 2 次の摂動項を考慮する必要がある。次に \hat{H}_{int} の ^2H NMR スペクトルへの寄与について話を進める。

ケミカルシフト相互作用とは、核周りの電子によって核の感じる外部磁場が遮蔽される相互作用である。そのため、ケミカルシフトの値から核スピン周りの電子状態についての情報を得ることができる。ケミカルシフトハミルトニアンは

$$\hat{H}_S = I \cdot \tilde{S} \cdot B_0$$

$$\tilde{S} = \gamma_I \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{pmatrix} \quad (10)$$

となる。遮蔽テンソル \tilde{S} は一般にトレースレスでなく、また対称であるとも限らない。

しかし、 \tilde{S} の非対称の成分は 2 次の摂動でのみスペクトル線形に影響するために非対称性は多くの場合無視できる。固体ではケミカルシフトの異方性を反映した粉末線形を示す。 $^2\text{H NMR}$ の場合にはケミカルシフトの異方性の影響は他の相互作用の大きさに比べて小さく無視できる。

双極子-双極子相互作用とはスピンの作る磁気モーメントと他のスピンの作る磁気モーメントの間の相互作用である。スピン I とスピン S は同種核($\gamma_I=\gamma_S$)の場合と異種核($\gamma_I\neq\gamma_S$)の場合がある。双極子-双極子相互作用ハミルトニアンは

$$\begin{aligned}\hat{H}_D &= I \cdot \tilde{D} \cdot S \\ D_{\alpha\beta} &= \frac{\gamma_I \gamma_S \hbar}{r^3} (\delta_{\alpha\beta} - 3\mathbf{e}_\alpha \mathbf{e}_\beta) \quad (\alpha, \beta) = x, y, z\end{aligned}\quad (11)$$

となる。 r はスピン間の距離、 $\delta_{\alpha\beta}$ はクロネッカーのデルタ、 \mathbf{e}_α は一つのスピンからもう一方のスピンを指し示す単位ベクトルの α 成分である。上式からわかるように磁気回転比 γ が大きいほど、またスピン間の距離 r が小さいほど相互作用は大きくなる。 $^2\text{H NMR}$ の場合には $^2\text{H}-^2\text{H}$ の同種核間の双極子-双極子相互作用や $^2\text{H}-^1\text{H}$ の異種核間の双極子-双極子相互作用などが存在する。前者は ^2H の磁気回転比が小さいためにそれほどスペクトル線形には影響しない($^2\text{H}-^2\text{H}$ 核間距 0.2 nm の場合 $|D| \approx 0.5$ kHz)。

核スピン I が 1 以上の原子核は原子核が球対称からずれるため電気四極子モーメント Q をもち、核位置での電場勾配と相互作用を持つ。核四極相互作用ハミルトニアンは

$$\begin{aligned}\hat{H}_{QI} &= I \cdot \tilde{Q} \cdot I \\ \tilde{Q} &= \frac{eQ}{2I(2I-1)\hbar} \tilde{V} \quad \tilde{V} = \begin{pmatrix} V_{xx} & V_{xy} & V_{xz} \\ V_{yx} & V_{yy} & V_{yz} \\ V_{zx} & V_{zy} & V_{zz} \end{pmatrix}\end{aligned}\quad (12)$$

となる。ここで \tilde{V} は電場勾配テンソルである。 \tilde{V} は対称でありラプラス条件のためトレースレスである。また、相互作用テンソルは座標変換により非対角成分を 0 にすることができる。この座標系を主軸座標系と呼ぶ。この主軸座標系は相互作用テンソルについ

て考える時に便利である場合が多い。トレースが 0 であるため、主軸座標では対角成分の 2 成分が分かれば残りの成分も明らかになる。そのため、四極子相互作用は主軸座標の方向と四極子結合定数 e^2qQ/h 及び非対称パラメータ η の 2 つのパラメータによって表現される。ここで $eq = V_{zz}$ 、 $\eta = (V_{xx}-V_{yy}) / V_{zz}$ である ($|V_{zz}| > |V_{xx}| > |V_{yy}|$)。

実験室座標と相互作用テンソルの主軸座標は基本的に異なるため、実験室座標での相互作用テンソルを求めるにはテンソルの座標変換を行う必要がある。テンソルの座標変換を考える場合にはカーテシアンテンソル表現をそのまま用いるよりも球面テンソル表現を用いる方が便利である。表 1 にカーテシアンテンソル表現の球面テンソル表現への変換をまとめた[24]。カーテシアンテンソル表現と球面テンソル表現の 2 つの表現は完全に等価である。相互作用ハミルトニアンは球面テンソル表現を用いて次式のように表される。

$$\hat{H}_Q = \sum_{k=0}^2 \sum_{q=-k}^{+k} (-1)^q A_{kq}^{\text{LAB}} T_{k-q} \quad (13)$$

ここで A_{kq}^{LAB} は実験室座標での球面テンソルの各成分、 T_{k-q} は球面テンソル表現でのスピンの演算子の各成分をそれぞれ表す。 T_{20} 成分以外のスピンの演算子は期待値が 0 となるため、四極子相互作用の 1 次の摂動項は

$$E_Q^{(1)}(m_z) = A_{20}^{\text{LAB}} \frac{1}{\sqrt{6}} (3m_z^2 - I(I+1)) \quad (14)$$

と表される。 ^2H 核($I=1$)の場合の ^2H NMR 周波数は以下のようにになる。

$$\omega_Q^{(1)} = \pm \sqrt{\frac{3}{2}} A_{20}^{\text{LAB}} \quad (15)$$

ここで \pm はそれぞれ $m_z=1 \rightarrow m_z=0$ と $m_z=0 \rightarrow m_z=-1$ の遷移の場合を表す。これらの遷移はゼーマン周波数を中心に左右対称なピークを与える。そのため一方を求めることができればスペクトル全体を計算することができる。今後は+の符号のみで議論を進める。

球面テンソルの座標変換は 2 階のウィグナーの回転行列 $D_{qp}^{(2)}(\alpha, \beta, \gamma)$ を用いて

$$A_{kp}^{\text{LAB}} = \sum_{q=-2}^2 A_{kq}^{\text{PAS}} D_{qp}^{(2)}(\alpha, \beta, \gamma) \quad (16)$$

と表される。ここで A_{kq}^{PAS} は主軸座標での球面テンソルの各成分である。2 階のウィグナーの回転行列 $D_{qp}^{(2)}(\alpha, \beta, \gamma)$ は簡約された回転行列 $d_{qp}^{(2)}(\beta)$ (表 2)を用いて

$$D_{qp}^{(2)}(\alpha, \beta, \gamma) = e^{-iaq} d_{qp}^{(2)}(\beta) e^{-i\gamma p} \quad (17)$$

と表される[26]。

このため、 ^2H NMR 周波数は

$$\omega_Q^{(1)} = \sqrt{\frac{3}{2}} \sum_{q=-2}^2 A_{2q}^{\text{PAS}} D_{q0}^{(2)}(\psi, \theta, \phi) \quad (18)$$

と表される。ここで、 (ψ, θ, ϕ) は主軸座標系から実験室座標系への変換のオイラー角である。

A_{2q}^{PAS} は e^2qQ/h と η を用いて

$$A_{20}^{\text{PAS}} = \frac{3}{\sqrt{6}} \frac{e^2qQ}{2I(2I-1)\hbar} \quad A_{2\pm 1}^{\text{PAS}} = 0 \quad A_{2\pm 2}^{\text{PAS}} = \frac{\eta}{2} \frac{e^2qQ}{2I(2I-1)\hbar} \quad (19)$$

となる。

これを展開すると四極子の 1 次の ^2H NMR 周波数は

$$\omega_Q^{(1)} = \frac{1}{2} \frac{3e^2qQ}{4\hbar} (3\cos^2\theta - 1 + \eta \sin^2\theta \cos 2\phi) \quad (20)$$

となる。 ^2H 核の場合には e^2qQ/h は 250 kHz 程度と小さく 1 次の摂動項までで十分である。NMR 周波数が θ, ϕ の値によって異なるため、固体粉末試料では、スペクトルはブロードな粉末線形となる。分子の回転運動が存在すると θ, ϕ が時間変化するためスペクトル線形が影響を受ける。 ^2H 核の場合、分子運動の速さが 10^3 - 10^7 s $^{-1}$ 付近でスペクトル線形が大きく変化する。このため、スペクトル線形のシミュレーション解析より、再配向運動のサイト間の角度や運動の速さを決定することができる。

3.1.2. 運動が存在する場合のスペクトル線形

ここでは N 個の異なるサイト間で分子の再配向運動が存在している時の ^2H NMR スペクトルの線形について述べる。分子運動を考慮する場合、電場勾配テンソルの主軸座標と実験室座標のほかに分子回転のために分子軸座標を新たに置くと便利である。 j 番目のサイトの ^2H NMR 周波数 ω_{qj} は 2 次のウィグナーの回転行列 $D_{qp}^{(2)}(\alpha, \beta, \gamma)$ を用いて以下のように表される。

$$\omega_{qj} = \sqrt{\frac{3}{2}} \sum_{m=-2}^2 \sum_{n=-2}^2 A_{2m}^{\text{PAS}} D_{mn}^{(2)}(\alpha_j, \beta_j, \gamma_j) D_{n0}^{(2)}(\psi, \theta, \phi) \quad (21)$$

$$A_{20}^{\text{PAS}} = \sqrt{\frac{3}{8}} \frac{e^2 q Q}{\hbar} \quad A_{2\pm 1}^{\text{PAS}} = 0 \quad A_{2\pm 2}^{\text{PAS}} = \frac{\eta e^2 q Q}{4 \hbar} \quad (22)$$

ここで $(\alpha_j, \beta_j, \gamma_j)$ と (ψ, θ, ϕ) は、それぞれ j 番目のサイトの電場勾配テンソルの主軸座標系から分子軸座標系、分子軸座標系から実験室座標系への変換のオイラー角である。

非永年項を無視した時、 j 番目のサイトの磁化 $M_j(t)$ の運動方程式は

$$\frac{d}{dt} M_j(t) = i\omega_{qj} M_j(t) - \frac{1}{T_{2j}} M_j(t) + \sum_k K_{jk} M_k(t) \quad (23)$$

と表される[27]。ここで T_{2j} は交換運動以外の他の相互作用による横磁化の減衰の時定数である。ほとんどの場合には $1/T_{2j}$ は無視できる。 K_{jk} は j 番目のサイトから i 番目のサイトへの再配向運動の速さである。また K_{ji} は他のサイトから j 番目のサイトへの再配向運動の速さの和であり、 $K_{jj} = -\sum_{k \neq j}^N K_{jk}$ となる。

要素が $M_j(t)$ であるベクトル $M(t)$ を用いて上式は

$$\frac{d}{dt} M(t) = \hat{A} \cdot M(t) \quad (24)$$

$$\hat{A} = i\hat{\Omega} + \hat{K} \quad (25)$$

と書き直される。ここで $\hat{\Omega}$ は要素が ω_{qj} である対角行列である。 \hat{K} は運動行列であり、その成分は K_{jk} である。この方程式の形式解は

$$M(t) = \exp[\hat{A}t]M(t=0) \quad (26)$$

となる。ここで、初期磁化ベクトル $M(t=0)$ はサイトの占有割合を表すベクトル W に等しい。ここでは、その要素 W_j はすべて等しく $1/N$ であると仮定した。また、そのために $K_{jk} = K_{kj}$ となる。

実際に観測される自由誘導減衰(FID)シグナル $G(t)$ はすべてのサイトの磁化の和となるため

$$G(t) = \sum_j M_j(t) = \mathbf{1} \cdot \exp[\hat{A}t] \cdot W \quad (27)$$

となる。ここで $\mathbf{1}$ はベクトル $(1, 1, \dots, 1)$ である。行列 \hat{A} は基本的に非対角行列のため、その指数関数をそのままの形で計算すると計算量が大きくなってしまふ。そのため計算量を減らす目的で、行列 \hat{A} の対角化を行う。行列 \hat{A} は QR 法などを用いた対角化アルゴリズムを用いることで、相似変換により

$$\hat{S}^{-1} \hat{A} \hat{S} = \hat{\lambda} \quad (28)$$

の形に変形できる。ここで行列 $\hat{\lambda}$ は行列 \hat{A} の j 番目の固有値を j 番目の対角成分に持つ対角行列である。この変換を用いて $G(t)$ は

$$G(t) = \sum_j M_j(t) = \mathbf{1} \cdot \hat{S} \cdot \exp[\hat{\lambda}t] \cdot \hat{S}^{-1} \cdot W \quad (29)$$

のように書ける。対角行列の指数関数は直ちに計算できる。実際の NMR シグナルの励起に用いるラジオ波パルスは、ある有限の幅を持っている。この効果を取り入れるために、行列 \hat{B}_p が用いられる[22]。 \hat{B}_p は対角行列であり、 j 番目の要素 B_{pj} は次式で表される。

$$B_{pj} = \omega_1 \frac{\sin\left(t_p \sqrt{\omega_1^2 + \Omega_j^2 / 4}\right)}{\sqrt{\omega_1^2 + \Omega_j^2 / 4}} \quad (30)$$

ここで t_p と $\omega_1 (= \gamma B_1)$ はそれぞれ測定に用いられるパルス幅とパルスの強度である。

Ω_j は行列 \hat{A} の j 番目の固有値の虚数部分である。有限のパルス幅の効果を考慮することで $G(t)$ は

$$G(t) = \sum_j M_j(t) = 1 \cdot \hat{B}_{90} \cdot \hat{S} \cdot \exp[\hat{\lambda}(t+t_{90})] \cdot \hat{S}^{-1} \cdot W \quad (31)$$

と表される。

これまで 90° パルス後に観測される FID の計算についてみてきた。しかし、固体 ^2H NMR 測定では、FID の減衰が速いために、 90° パルス後のレシーバーの回復時間の間に FID が大きく減衰してしまい、得られるスペクトル線形が歪んでしまう。そのため実際には四極子エコー法による測定が行われている。このパルス系列の間の磁化の時間発展を計算することでシミュレーションスペクトルを得ることができる。四極子エコーシグナル $G(t, \theta, \phi)$ は次式のように計算される。

$$G(t, \theta, \phi) = 1 \cdot \hat{B}_{90}^3 \exp[\hat{A}t] \exp[\hat{A}(\tau_2 + t_{90})] \exp[\hat{A}^*(\tau_1 + t_{90})] \cdot W \quad (32)$$

エコーパルスまでの時間(τ_1+t_{90})の間の四極子相互作用による磁化の時間発展は、エコーパルス後の時間(τ_2+t_{90})の間に打ち消される。一方、運動による磁化の時間発展はエコー法によって打ち消されないためにエコーの待ち時間($\tau_1+t_{90}+\tau_2+t_{90}$)の間に分子運動により信号強度の減衰が観測される。

粉末試料のシグナルは次式で与えられる。

$$G(t) = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi G(t, \theta, \phi) \sin \theta d\theta d\phi \quad (33)$$

^2H NMR スペクトルは $G(t)$ のフーリエ変換により得られる。

3.2 固体 ^2H QCPMG NMR スペクトルの線形と分子運動

QCPMG 法は、四極子エコー法に比べ感度が良くなる事や、四極子エコー法に比べ遅い速度範囲(10^2 - 10^5 Hz)での運動を観測出来る事などの利点がある。QCPMG 法では、通常の四極子エコーで FID を取り込んだ後、さらに 90° パルスを照射しエコー信号の取り込みを次々行う。この様にして得られる QCPMG の FID は多数のエコー信号の列となり、これをフーリエ変換した QCPMG スペクトルには、サンプリング周期 t_a の逆数ごとにスピネコーサイドバンドが現れる。これは感度の向上をもたらす。またスピネコーサイドバンドは 10^4 s^{-1} 程度の運動によって広幅化を起こす。この広幅化は運動の速さがサイト間の四極子結合周波数の差に近くなると、エコー強度の減衰が特に大きくなる事に起因する。このように、サイドバンドの線形解析より、より詳細な運動の速さについての情報が得られる。

QCPMG 法の FID も四極子エコー法の場合と同様の方法で、くり返しエコーの計算をすることで求めることができる。

QCPMG 法の M 番目のエコーシグナル $G^M(t)$ は

$$\begin{aligned}
 G^M(t, \theta, \varphi) = & 1 \cdot \hat{B}_{90}^2 \exp[\hat{A}t] \exp[\hat{A}(\tau_4 + t_{90})] \exp[\hat{A}^* \tau_3] \\
 & \cdot \hat{B}_{90}^2 \exp[\hat{A}^* t_a] \exp[\hat{A}^*(\tau_4 + t_{90})] \exp[\hat{A} \tau_3] \\
 & \cdot \hat{B}_{90}^2 \exp[\hat{A} t_a] \exp[\hat{A}(\tau_4 + t_{90})] \exp[\hat{A}^* \tau_3] \Big]^{(M+1)/2-2} \\
 & \cdot \hat{B}_{90}^2 \exp[\hat{A}^* t_a] \exp[\hat{A}^*(\tau_4 + t_{90})] \exp[\hat{A} \tau_3] \\
 & \cdot \hat{B}_{90}^3 \exp[\hat{A} t_a / 2] \exp[\hat{A}(\tau_2 + t_{90})] \exp[\hat{A}^*(\tau_1 + t_{90})] \cdot W
 \end{aligned}
 \quad \text{M: 奇数 } M \geq 3 \quad (34)$$

$$\begin{aligned}
 G^M(t, \theta, \varphi) = & 1 \cdot \hat{B}_{90}^2 \exp[\hat{A}^* t] \exp[\hat{A}^*(\tau_4 + t_{90})] \exp[\hat{A} \tau_3] \\
 & \cdot \hat{B}_{90}^2 \exp[\hat{A} t_a] \exp[\hat{A}(\tau_4 + t_{90})] \exp[\hat{A}^* \tau_3] \\
 & \cdot \hat{B}_{90}^2 \exp[\hat{A}^* t_a] \exp[\hat{A}^*(\tau_4 + t_{90})] \exp[\hat{A} \tau_3] \Big]^{M/2-1} \\
 & \cdot \hat{B}_{90}^3 \exp[\hat{A} t_a / 2] \exp[\hat{A}(\tau_2 + t_{90})] \exp[\hat{A}^*(\tau_1 + t_{90})] \cdot W
 \end{aligned}
 \quad \text{M: 偶数 } M \geq 2 \quad (35)$$

と表される。M=1 の場合は四極子エコーと同じである。

表1

(a) カーテシアンテンソル表示 $A_{\alpha\beta}$ ($\alpha, \beta=x, y, z$)から
 球面テンソル表示 A_{kq} ($k=0, 1, 2, q=0, \pm 1, \pm 2$)への変換[17]
 (b) 球面テンソル表現でのスピン演算子 T_{kq} ($k=0, 1, 2, q=0, \pm 1, \pm 2$)

(a)

$$\begin{aligned}
 A_{00} &= -\frac{1}{\sqrt{3}}(A_{xx} + A_{yy} + A_{zz}) \\
 A_{10} &= -\frac{i}{\sqrt{2}}(A_{xy} - A_{yx}) \\
 A_{1\pm 1} &= -\frac{1}{2}[A_{zx} - A_{xz} \pm i(A_{zy} - A_{yz})] \\
 A_{20} &= \frac{1}{\sqrt{6}}[3A_{zz} - (A_{xx} + A_{yy} + A_{zz})] \\
 A_{2\pm 1} &= \mp \frac{1}{2}[A_{xz} + A_{zx} \pm i(A_{yz} + A_{zy})] \\
 A_{2\pm 2} &= \frac{1}{2}[A_{xx} - A_{yy} \pm i(A_{xy} + A_{yx})]
 \end{aligned}$$

(b)

	T_{00}	T_{10}	$T_{1\pm 1}$	T_{20}	$T_{2\pm 1}$	$T_{2\pm 2}$
ケミカルシフト	$-\frac{1}{\sqrt{3}}I_z B_0$	0	$-\frac{1}{2}I_{\pm} B_0$	$\sqrt{\frac{2}{3}}I_z B_0$	$\mp \frac{1}{2}I_{\pm} B_0$	0
双極子-双極子	0	0	0	$\frac{1}{\sqrt{6}}(3I_z S_z - I \cdot S)$	$\mp \frac{1}{2}(I_z S_{\pm} + I_{\pm} S_z)$	$\frac{1}{2}I_{\pm} S_{\pm}$
核四極子	0	0	0	$\frac{1}{\sqrt{6}}(3I_z^2 - I(I+1))$	$\mp \frac{1}{2}(I_z I_{\pm} + I_{\pm} I_z)$	$\frac{1}{2}I_{\pm} I_{\pm}$

表2

2階の還元された回転行列 $d_{qp}^{(2)}(\beta)$ [19]

$$d_{22}^{(2)}(\beta) = d_{-2-2}^{(2)}(\beta) = \cos^4\left(\frac{\beta}{2}\right)$$

$$d_{21}^{(2)}(\beta) = -d_{12}^{(2)}(\beta) = -d_{-2-1}^{(2)}(\beta) = d_{-1-2}^{(2)}(\beta) = -\frac{1}{2}\sin\beta(1 + \cos\beta)$$

$$d_{20}^{(2)}(\beta) = d_{02}^{(2)}(\beta) = d_{-20}^{(2)}(\beta) = d_{0-2}^{(2)}(\beta) = \sqrt{\frac{3}{8}}\sin^2\beta$$

$$d_{2-1}^{(2)}(\beta) = d_{1-2}^{(2)}(\beta) = -d_{-21}^{(2)}(\beta) = -d_{-12}^{(2)}(\beta) = \frac{1}{2}\sin\beta(\cos\beta - 1)$$

$$d_{2-2}^{(2)}(\beta) = d_{-22}^{(2)}(\beta) = \sin^4\left(\frac{\beta}{2}\right)$$

$$d_{11}^{(2)}(\beta) = d_{-1-1}^{(2)}(\beta) = \frac{1}{2}(2\cos\beta - 1)(\cos\beta + 1)$$

$$d_{1-1}^{(2)}(\beta) = d_{-11}^{(2)}(\beta) = \frac{1}{2}(2\cos\beta + 1)(1 - \cos\beta)$$

$$d_{10}^{(2)}(\beta) = d_{0-1}^{(2)}(\beta) = -d_{01}^{(2)}(\beta) = -d_{-10}^{(2)}(\beta) = -\sqrt{\frac{3}{2}}\sin\beta\cos\beta$$

$$d_{00}^{(2)}(\beta) = \frac{1}{2}(3\cos^2\beta - 1)$$

第4章

結果及び考察

4.1 四極子エコー法 (QE) による固体 ^2H NMR スペクトル

イミダゾールの炭素と結合した水素だけが重水素化されている imidazolium- d_3 succinate 粉末の QE 法による固体 ^2H NMR スペクトルの温度依存性を図 4.1.1 に示す。ブロードニングファクターは 1000 Hz である。304~402 K の温度範囲のスペクトルの線形に顕著な変化は見られなかった。四極子結合定数 e^2qQ/h と非対称パラメータ η は、スペクトルの線形からそれぞれ見積もった。304~402 K の温度範囲で、 e^2qQ/h は温度上昇に伴い 183 kHz から 176 kHz まで減少した。一方 η は、同様の温度範囲で 0 から 0.05 に増加した。このような e^2qQ/h と η の温度変化はイミダゾリウムイオンの小角振動によるものと考えられる。Pogorzelec-Glaser らによって報告された X 線回折の温度因子から imidazolium- d_3 succinate 中のイミダゾリウムイオンは擬 C_3 軸で小角振動をしていることが予想される。そこで、イミダゾリウムイオンの擬 C_3 軸周りの振動運動を考慮したスペクトルのシミュレーションを行い (図 4.1.1 赤線)、304~402 K の温度範囲でスペクトル解析を行った。シミュレーションでは小角振動を 2 サイトジャンプと仮定した。

図 4.1.2 にシミュレーションで得られた小角振動の角度 θ の温度依存性を示す。温度上昇に伴い、振動の角度 θ は 8° から 19° まで増大した。小角振動の速さは 1×10^7 Hz 以上と見積もられた。図 4.1.3 にスペクトル強度の温度依存性を示す。スペクトル強度が

温度上昇に伴い減少していることが分かる。このことから、イミダゾリウムイオンは小角振動以外に、QE法のスペクトルの線形には影響しない遅い運動をしていることが予想される。

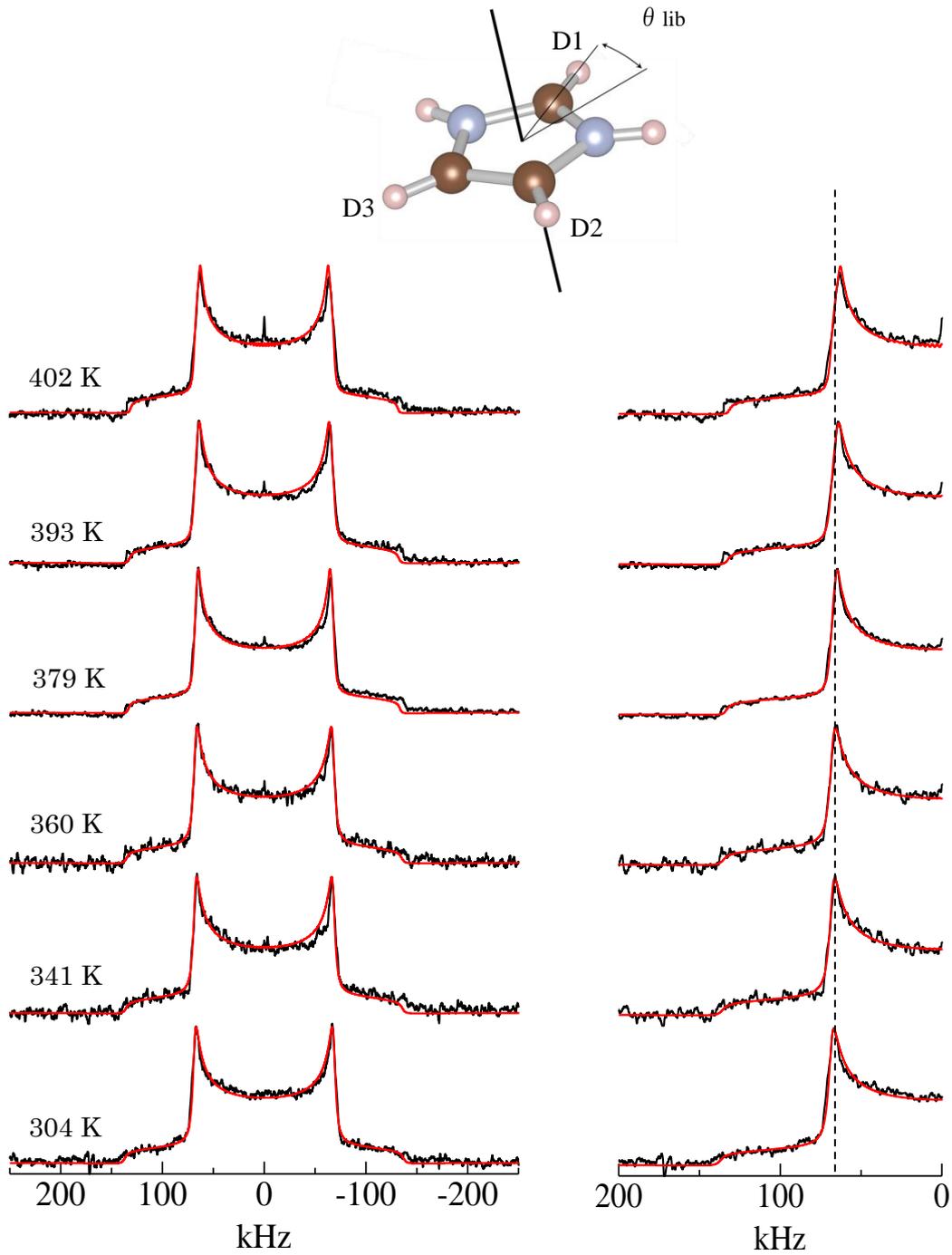


図 4.1.1 imidazolium-d₃ succinate の広幅 ²H NMR スペクトルの温度依存性

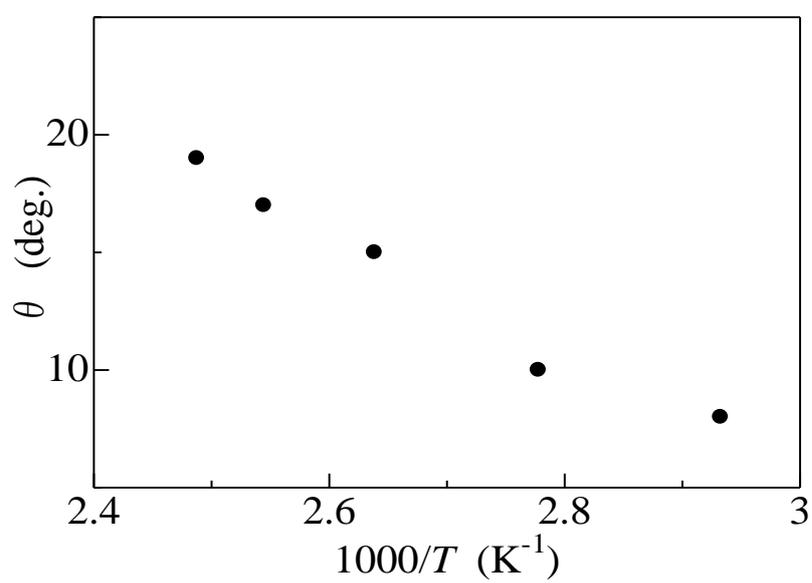


図 4. 1. 2 振動角 θ の温度依存性

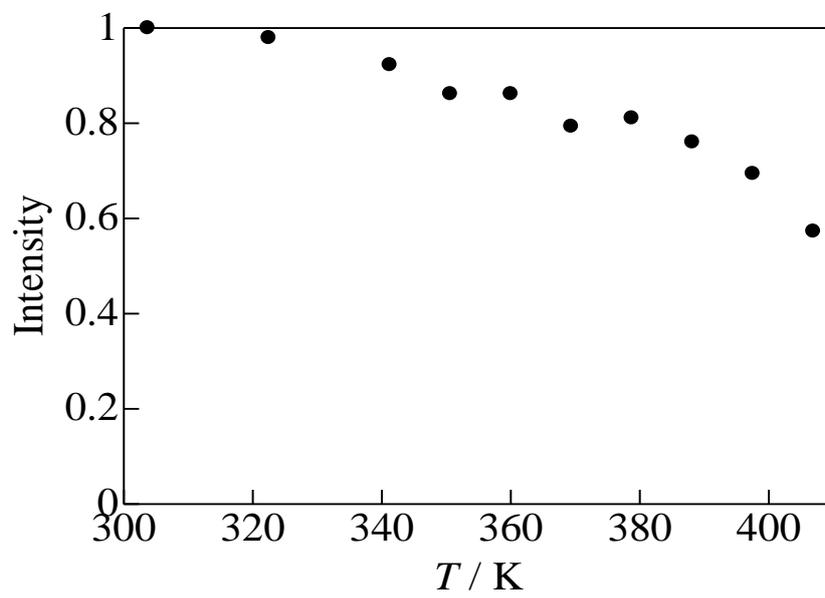


図 4. 1. 3 広幅 ^2H NMR スペクトル強度の温度依存性

4.2 四極子 Carr-Purcell-Meiboom-Gill 法 (QCPMG) による固体 ^2H

NMR スペクトル

imidazolium- d_3 succinate の固体 ^2H NMR QCPMG スペクトルの温度依存性を図 4. 2. 1 に示す。固体 ^2H NMR の広幅スペクトルから imidazolium- d_3 succinate 中のイミダゾリウムイオンは擬 5 回軸 (P_5) 周りの振動運動をしており、振動の角度は 400 K では 20° 近くになることが明らかになった。イミダゾリウムイオンが P_5 軸周り角度 20° で振動したときの ^2H NMR QCPMG スペクトルのシミュレーションを図 4. 2. 2 に示す。シミュレーションでは、四極子パラメータは $e^2qQ/h = 180$ 、 $\eta = 0$ とした。このような小角振動が $10^4 \sim 10^6$ Hz の速さで存在すると QCPMG スペクトルの ± 50 kHz 以内のピークの強度の減衰が見られるはずだが、今回の測定ではそのようなピークの強度の減衰は観測されなかった。このことからイミダゾリウムイオンの小角振動の速さは 10^7 Hz 以上であることが分かった。

304~393 K の温度範囲で、QCPMG スペクトルの個々のピークの線幅は温度上昇に伴って増大した。QCPMG スペクトルのピークの線形は図 4. 2. 3 に見られるようにシャープな成分とブロードな成分の重ね合わせになっていた。このようなスペクトルの線形はイミダゾリウムイオンの擬 2 回軸 (P_2) 周りの 180° フリップ運動で説明できる (図 4. 2. 3)。この運動では、 P_2 軸上にある重水素 (D1) は運動の影響を受けないためシャープなスペクトルとなる。一方、 P_2 軸上にない 2 つの重水素 (D2, D3) は運動の影響によりブロードなスペクトルとなる。イミダゾリウムイオンに P_2 軸周りの 180° フリップ運動が起こった時の QCPMG スペクトルのシミュレーションを行った (図 4. 2. 4)。シミュレーションにおいて、 $e^2qQ/h = 183$ kHz、 $\eta = 0$ 、スピン-スピン緩和時間は 2 ms とした。ブロードな成分のシミュレーションにおいて、 180° フリップで交換が起こる 2 つのサイトの周波数は、電場勾配の主軸座標系と分子座標系を結びつけるオイラー角 (α , β ,

γ) をそれぞれ $(0^\circ, 41^\circ, 0^\circ)$ と $(0^\circ, 41^\circ, 180^\circ)$ にして計算した。シャープな成分は 180° フリップ運動の速さを 0 Hz として計算した。イミダゾリウムイオンの QCPMG スペクトルはブロードな成分とシャープな成分を 2:1 で足し合わせることで得た。 180° フリップ運動の影響を考慮してスペクトル解析を行ったところ、 $304\sim 393 \text{ K}$ の温度範囲で運動の速さは $100\sim 2000 \text{ Hz}$ となった。

また、小角振動と 180° フリップ両方を取り入れたシミュレーションを行った。 P_2 軸のシミュレーションでは図 4. 2. 4 に示す 2 つのサイト (A, B) の周波数をオイラー角 $(0^\circ, -\theta^\circ, 0^\circ)$ 、 $(0^\circ, \theta^\circ, 0^\circ)$ を用いて計算し、 P_2 軸 D2、D3 のシミュレーションは 4 つのサイト (C, D, E, F) の周波数をオイラー角 $(0^\circ, 41-\theta^\circ, 0^\circ)$ 、 $(0^\circ, 41+\theta^\circ, 0^\circ)$ 、 $(0^\circ, 41-\theta^\circ, 180^\circ)$ 、 $(0^\circ, 41+\theta^\circ, 180^\circ)$ を用いて計算した (θ は図 4. 1. 2 から見積もった)。D2、D3 の 180° フリップは、 $(0^\circ, 41-\theta^\circ, 0^\circ)$ と $(0^\circ, 41-\theta^\circ, 180^\circ)$ 、 $(0^\circ, 41+\theta^\circ, 0^\circ)$ と $(0^\circ, 41+\theta^\circ, 180^\circ)$ の交換とした。 $(0^\circ, 41-\theta^\circ, 0^\circ)$ と $(0^\circ, 41+\theta^\circ, 180^\circ)$ 、 $(0^\circ, 41+\theta^\circ, 0^\circ)$ と $(0^\circ, 41-\theta^\circ, 180^\circ)$ は交換しないものとした。

図 4. 2. 5 に 180° フリップのみのシミュレーションと小角振動の 2 サイトジャンプも合わせたシミュレーション結果を示す。振動角は 17° とし振動の速さは $5 \times 10^7 \text{ Hz}$ 、 180° フリップの速さは 2 kHz とした。シミュレーションの結果、振動+ 180° フリップのスペクトルの線幅が 180° フリップのみのスペクトルより増大していることが分かった。これは、振動運動の影響であることが分かる。

図 4. 2. 6 に小角振動と 180° フリップを取り入れたシミュレーション解析の結果を示す。この運動による線幅は 180° フリップだけの線幅から大きく変わらなかったため、運動の速さは大きく変わることはなかった。

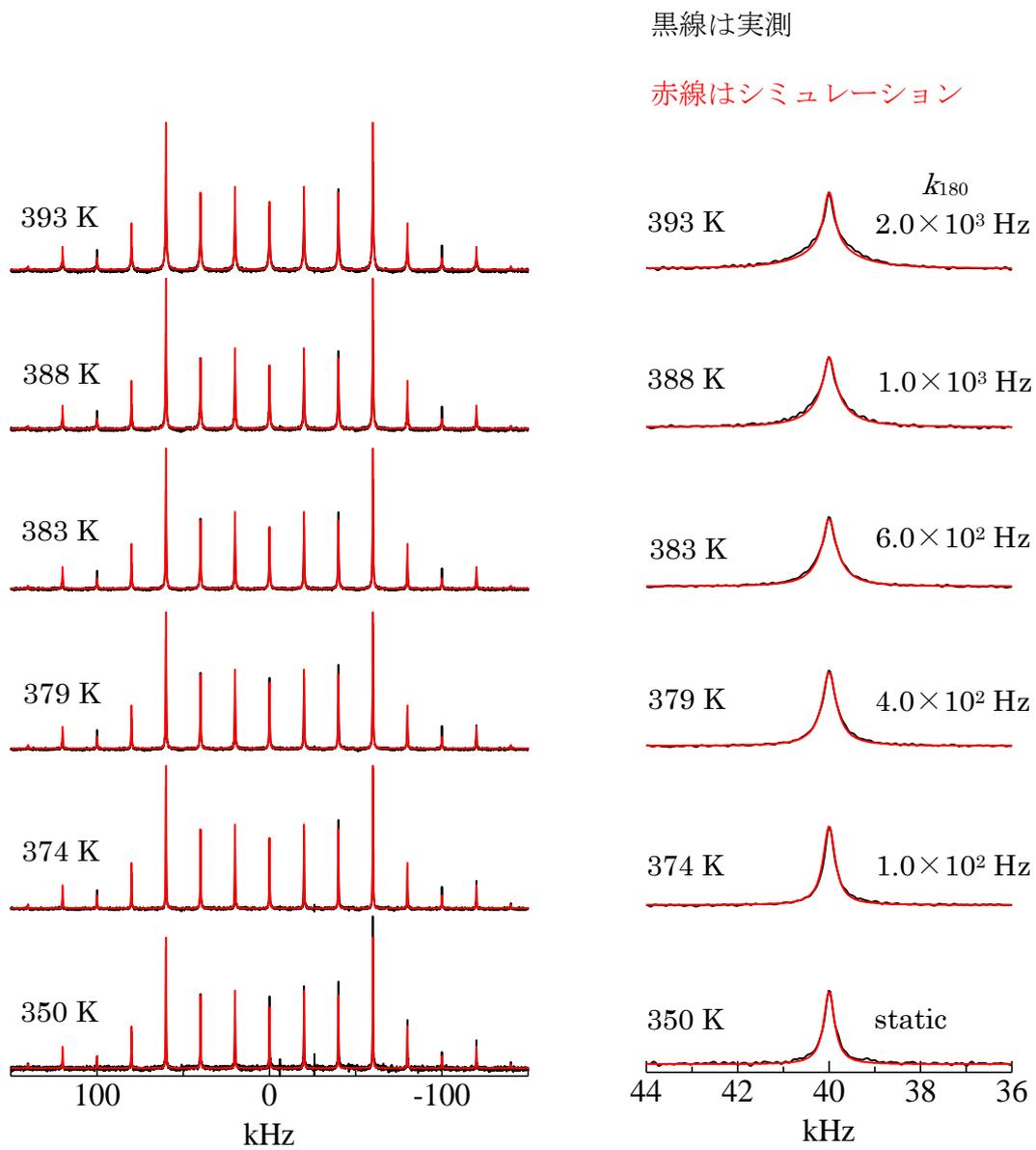


図 4. 2. 1 imidazolium-d₃ succinate の ²H NMR QCPMG
スペクトルの温度依存性

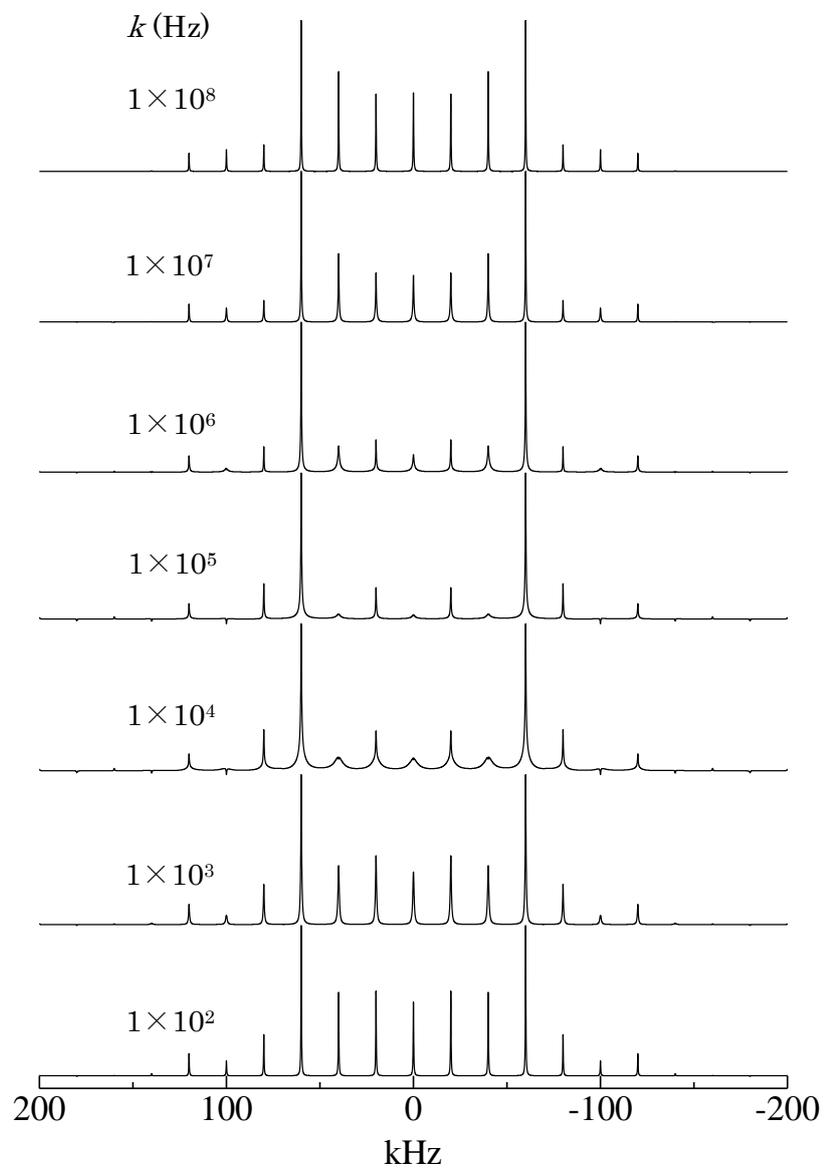
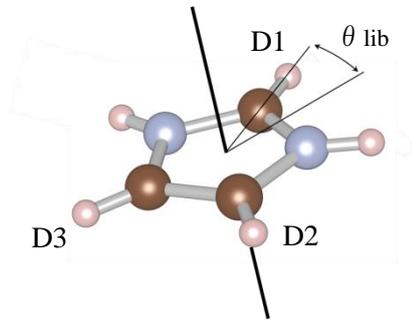


図 4. 2. 2 imidazolium-d₃ succinate の ²H NMR
 QCPMG スペクトルシミュレーション

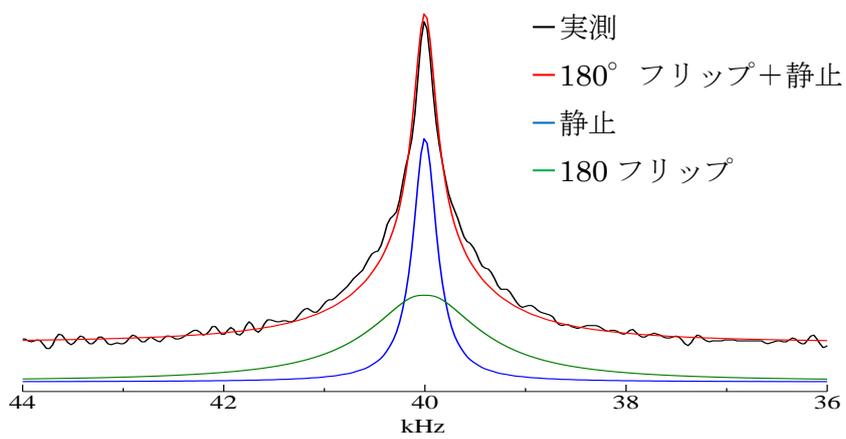
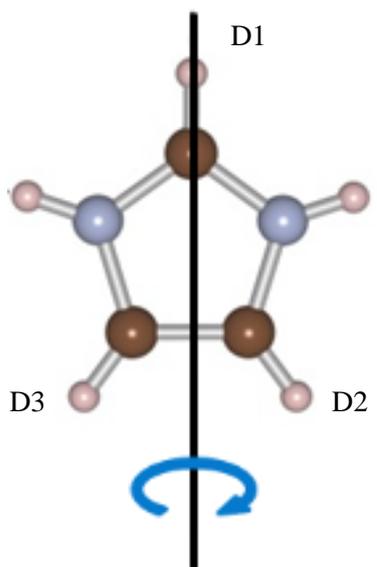
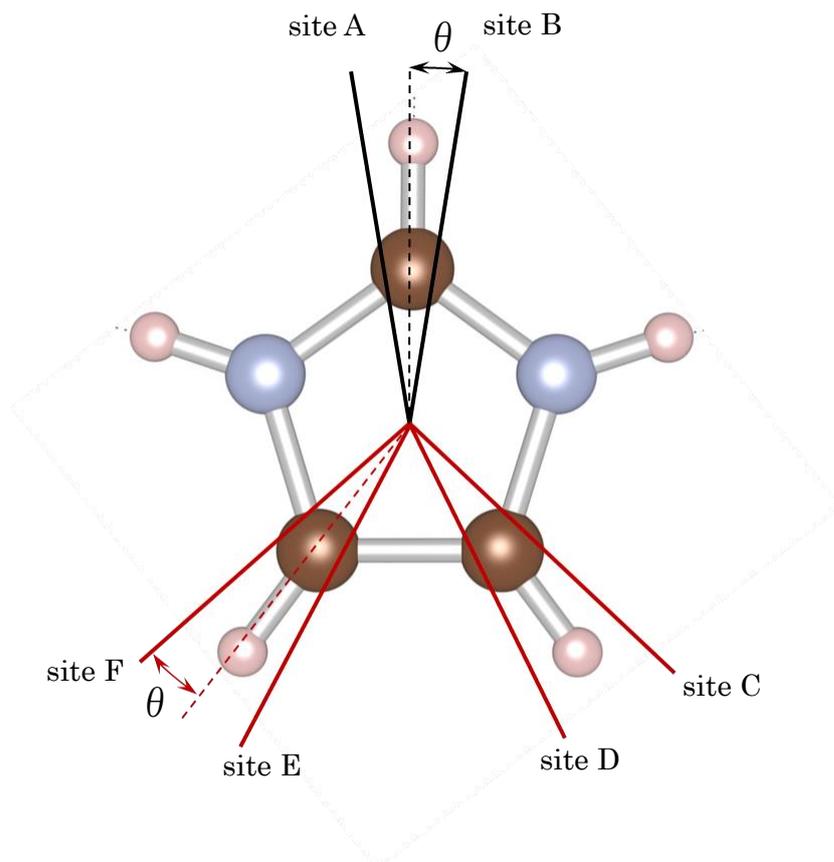


図 4. 2. 3 imidazolium-d₃ succinate の 393 K での ²H
NMR QCPMG スペクトルとシミュレーション



$$\text{site A} = (0^\circ, -\theta^\circ, 0^\circ)$$

$$\text{site B} = (0^\circ, \theta^\circ, 0^\circ)$$

$$\text{site C} = (0^\circ, 41 - \theta^\circ, 0^\circ)$$

$$\text{site D} = (0^\circ, 41 + \theta^\circ, 0^\circ)$$

$$\text{site E} = (0^\circ, 41 - \theta^\circ, 180^\circ)$$

$$\text{site F} = (0^\circ, 41 + \theta^\circ, 180^\circ)$$

図 4. 2. 4 イミダズリウムイオンの D1 の 2 つのサイト (A,B) , D2,D3 の 4 つのサイト(C,D,E,F)

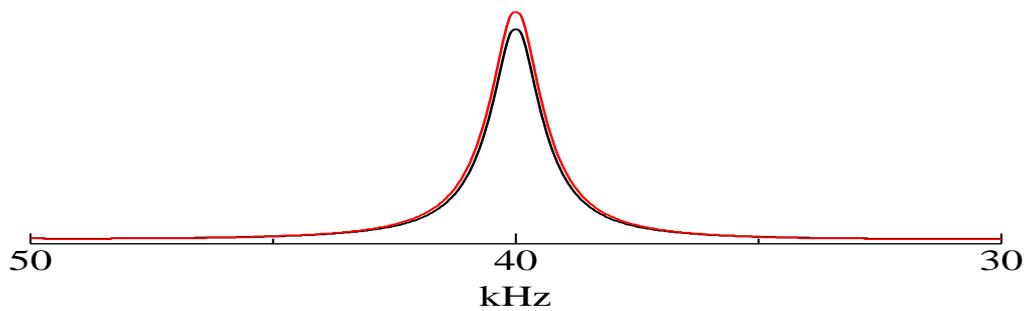
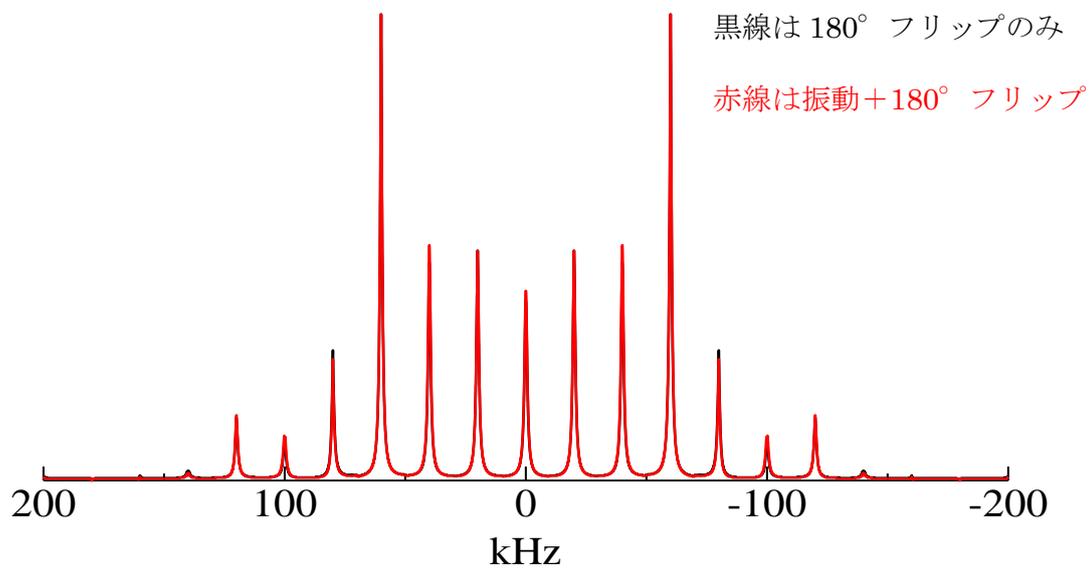


図 4. 2. 5 imidazolium-d₃ succinate の ²H NMR QCPMG
スペクトルシミュレーション

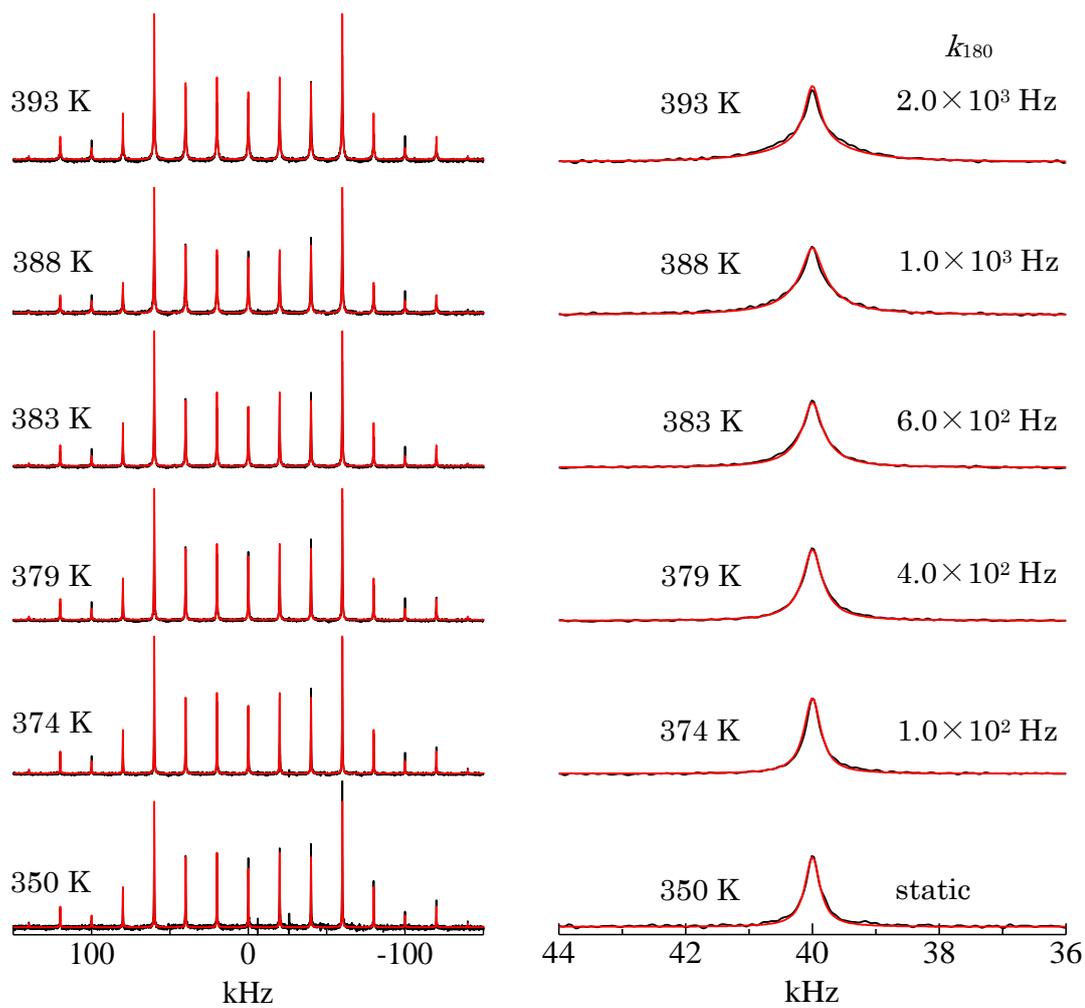


図 4. 2. 6 4site による imidazolium-d₃ succinate の ²H NMR QCPMG スペクトルシミュレーション (黒線 : 実測、赤線 : シミュレーション)

4.3 固体高分解能 ^{13}C CP-MAS NMR スペクトル

imidazolium succinate の CP-MAS NMR スペクトルの温度変化を図 4.3.1 に示す。135ppm の信号は、イミダゾリウムイオンの C1 の信号であり、120ppm の信号は C2、C3 の信号である。32ppm の信号は、コハク酸イオンの内部の C'2、C'3 の信号であり、180ppm の信号は、C'1、C'4 のカルボキシル基の信号である。

120ppm 付近のイミダゾリウムイオンの C2、C3 のピークは、306 K では、2 本に分裂しているが、温度上昇に伴い一本になった。この C2 と C3 のピークの温度変化を 2 サイト間の交換を仮定したシミュレーションで解析を行った (図 4.3.2 赤線)。シミュレーションで得られた交換の速さは QCPMG のスペクトル解析から得られたイミダゾリウムイオンの擬 C_2 回転周りの 180° フリップ運動の速さとよい一致を示した (図 4.3.4)。高分解能 ^{13}C NMR スペクトルから得られた k_{180} が ^2H NMR QCPMG スペクトルから得られた k_{180} と温度に対して同じ値となったことからイミダゾリウムイオンの 180° フリップの運動の速さであることが分かった。この運動の活性化エネルギーは 180 kJ/mol となった。

180 ppm のカルボキシル基 (C'1、C'4) の信号も、306 K では 2 本に分裂しているが、温度上昇に伴い一本のピークになった。C'1 と C'4 のピークの分裂はコハク酸の二つのカルボキシル基の環境が非等価であることを示している。このようなカルボキシル基の非等価な環境はイミダゾリウムイオンや他のカルボキシル基との水素結合によって生じていると考えられる。C'1 と C'4 のスペクトルの温度変化について、ピーク間の交換を仮定してシミュレーションを行い、その速さを見積もった (図 4.3.2)。図 4.3.3 に C'1、C'4 の交換の速さと C2、C3 の交換の速さの温度変化を示す。C'1、C'4 の交換は 382 K 以下ではイミダゾリウムの P_2 軸周りの 180° フリップより速いが、それより高温では 180° フリップと同程度の速さであることが分かった。以上のことから、イミダゾリウムと二つのコハク酸のカルボキシル基との N-H \cdots O 結合は、低温では非等価

であるが、高温でイミダゾリウムイオンの 180° フリップが速くなるにつれて等価になっていくと考えられる。

擬 C_2 軸周りの 180° フリップ運動の速さ k_{180} とその速さから求めたプロトン伝導率 σ の温度依存性を図 4. 3. 3 に示す。プロトンの伝導率は一次元のプロトン拡散を仮定した式

$$\sigma = \frac{nq^2\lambda^2}{2\tau k_B T} \quad (36)$$

より求めた[28]。ここで、 k_B はボルツマン定数、 T は温度、 τ はイミダゾリウムイオンの再配向の相関時間、 n は N-H のプロトンの数密度、 q は ^1H の電荷を表す。 λ はイミダゾリウムイオンの再配向により移動するプロトンの移動距離であり、最近接のイミダゾリウムイオン間の距離を用いた。計算で用いたパラメータの値を表 4. 3. 1 に示す。

τ については 180° フリップ運動による 2 サイトジャンプのため k_{180} より以下の

$$\tau = \frac{1}{2k_{180}} \quad (37)$$

によって求めた。以上の式からプロトン伝導率 σ は、高分解能 ^{13}C NMR スペクトルと ^2H NMR QCPMG スペクトルから得られた k_{180} で見積もった。 k_{180} から求めたプロトン伝導率 σ は、Pogorzelec-Glaser らによって測定されたプロトン伝導率と比較して三桁のオーダーで違うためイミダゾリウムイオンの 180° フリップ運動はプロトン伝導に直接には関与していないと考えられる[13]。一方、擬 C_5 軸周りでの小角の振動運動は 10^7 Hz 以上であり、実測のプロトン伝導率に必要なプロトン移動の速さに近い値を示している。

表 4. 3. 1 電気伝導率に用いたパラメータ

q	$1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$
λ	$6.583 \times 10^{-10} \text{ m}$
k_B	$1.380 \times 10^{-23} \text{ J/K}$
n	$4.680 \times 10^{27} \text{ m}^{-3}$

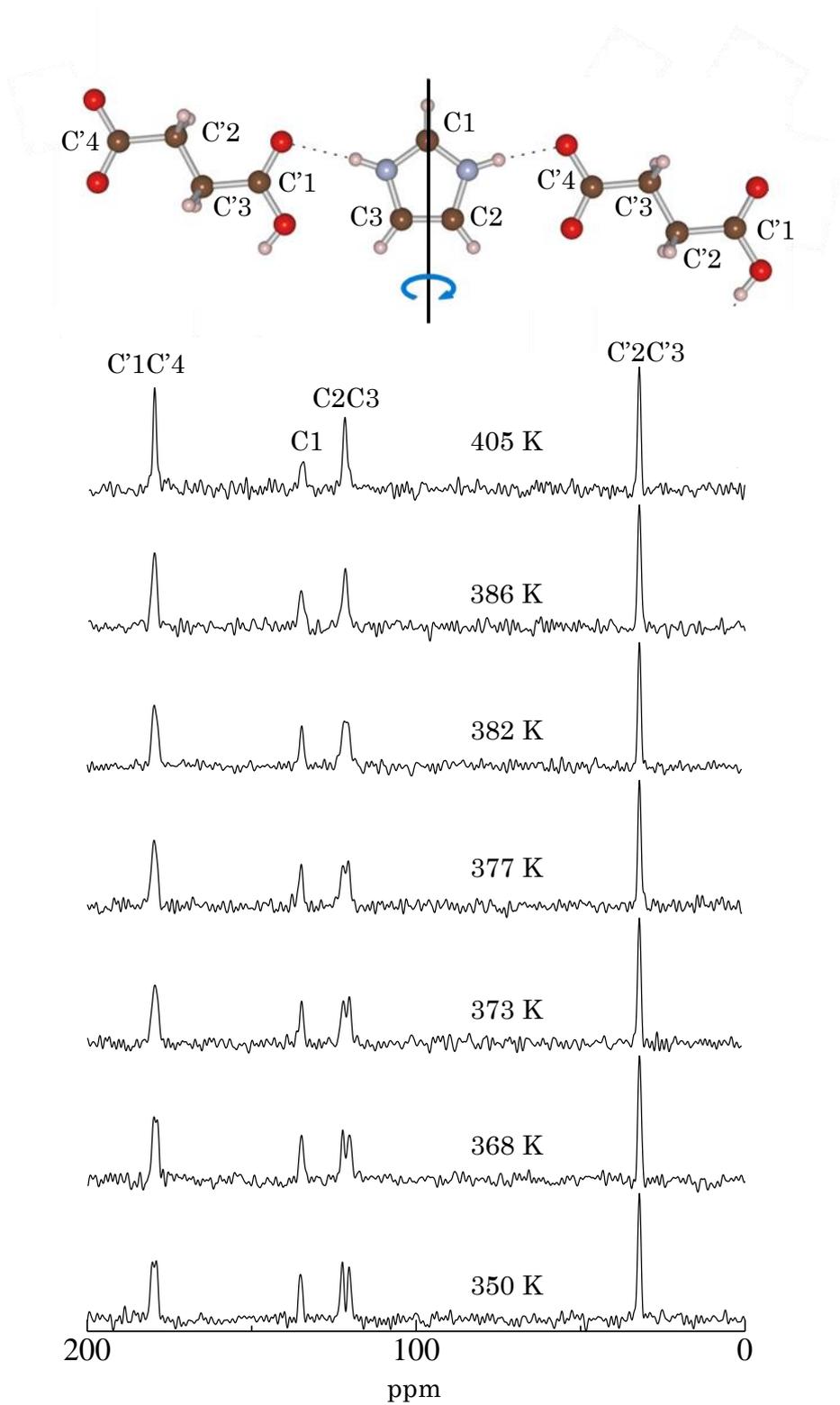


図 4. 3. 1 imidazolium succinate の高分解能 ^{13}C NMR
 スペクトルの温度依存性

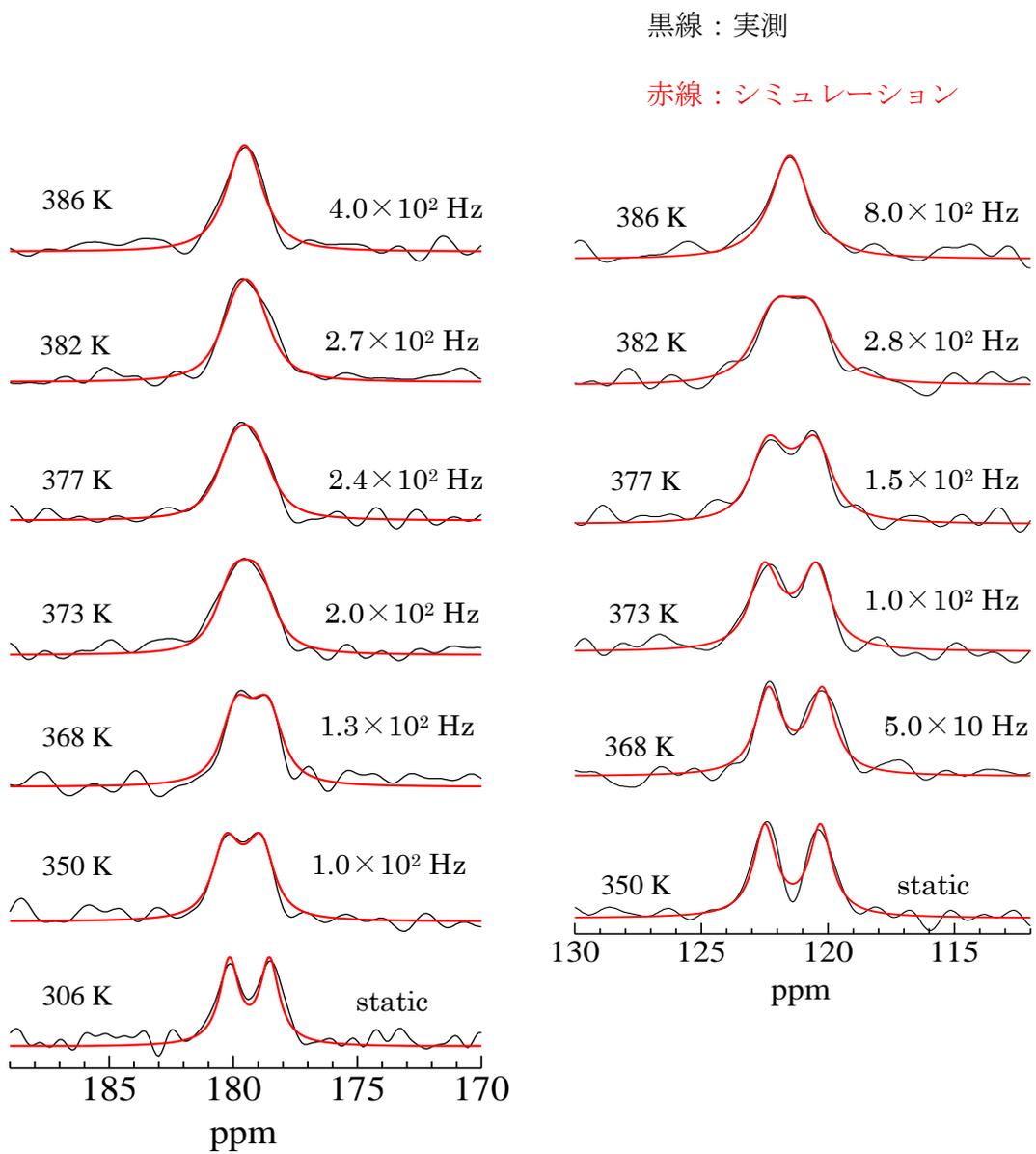


図 4. 3. 2 imidazolium succinate の高分解能 ^{13}C NMR スペクトルの温度依存性とシミュレーション

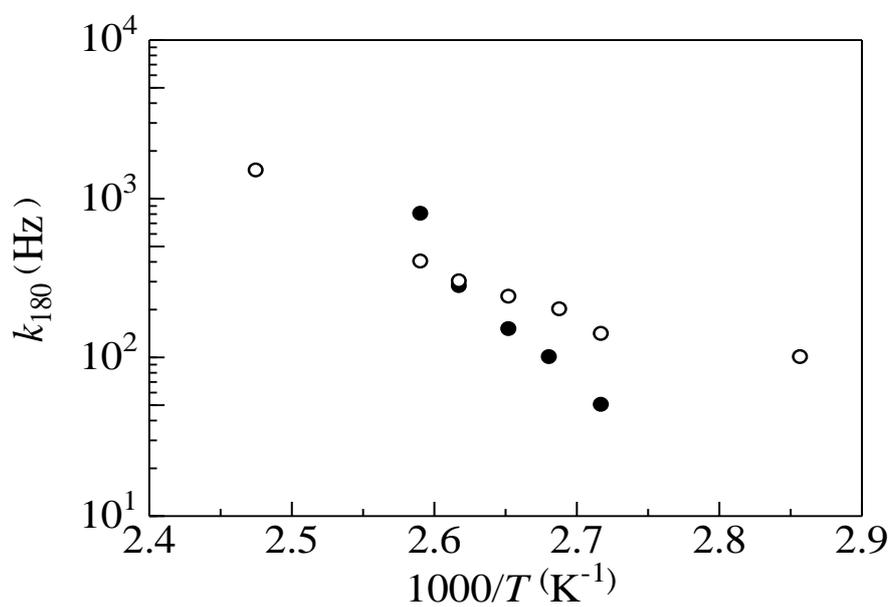


図 4. 3. 3 imidazolium succinate の C'1, C'4 の高分解能 ¹³C NMR スペクトル (○) と ²H QCPMG スペクトル (●) から求めた運動の速さの温度変化

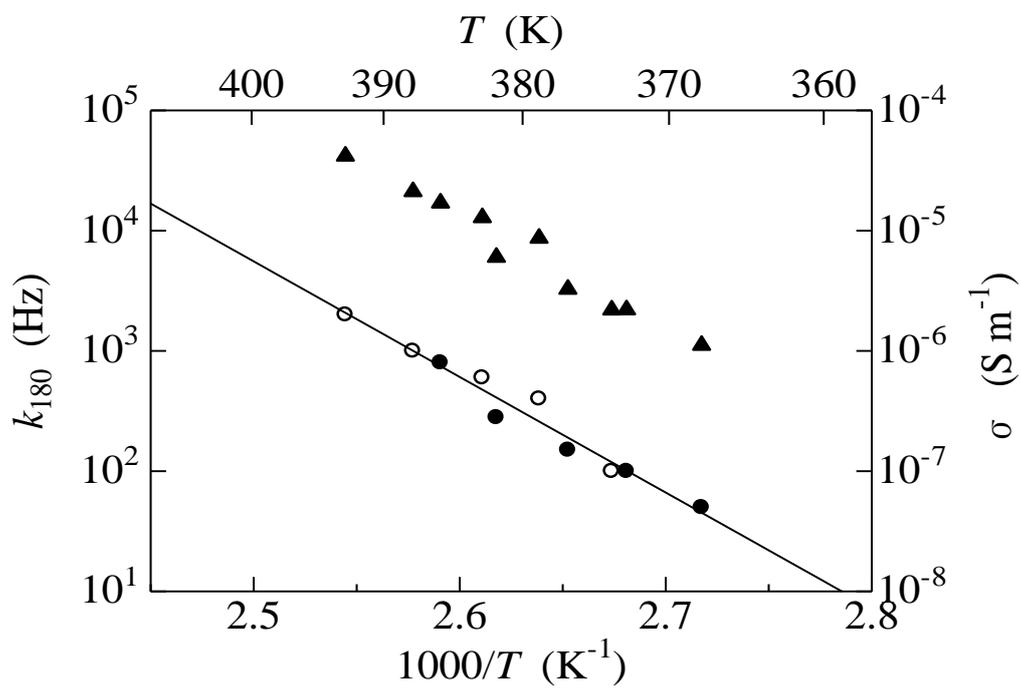


図 4. 3. 4 imidazolium succinate の C2, C3 の高分解能 ¹³C NMR スペクトル (○) と ²H QCPMG スペクトル (●) から求めた運動の速さの温度変化とその速さから求めた電気伝導率 (▲)

4.4 スピン - 格子緩和時間 T_1

図 4.4.1 に imidazolium-d₃ succinate 中の ²H 核の T_1 の温度依存性を示す。温度の上昇に伴って T_1 が短くなっていることが分かった。活性化エネルギーは 49 kJ/mol となった。

T_1 の緩和機構がイミダゾリウムイオンの擬 C_2 軸周りの 180°フリップ運動によるものだと仮定すると QE スペクトルの線形に影響を与えない遅い運動でなければならないため、運動は slow motion ($\omega \tau \gg 1$) であることが妥当だと考えられる。slow motion の時の T_1 と τ の関係式

$$\tau = \frac{9\pi^2}{20} \left(\frac{e^2 Qq}{h} \right)^2 \sin^2(2\beta) \frac{1}{\omega^2} \cdot T_1 \quad (38)$$

と 4.3 の (37) 式を使ってイミダゾリウムイオンの擬 C_2 軸周りの 180°フリップ運動運動の速さを見積もった[29]。303-406 K で運動の速さは 10⁴~10⁶ Hz となり、高分解能 ¹³C NMR スペクトルと ²H NMR QCPMG スペクトルから得られた k_{180} とは一致しないことがわかった。このため T_1 の主な緩和機構は、イミダゾリウムイオンの擬 C_2 軸周りの 180°フリップ運動ではないといえる。

T_1 の緩和機構がイミダゾリウムイオンの擬 C_5 軸周りの振動運動によるものだと仮定すると QCPMG スペクトルの線形に影響を与えない速い運動でなければならない。このため、運動は fast motion ($\omega \tau \ll 1$) であると考えられる。fast motion 時の T_1 と τ の関係式

$$\frac{1}{\tau} = \frac{9\pi^2}{8} \left(\frac{e^2 Qq}{h} \right)^2 \sin^2(2\beta) \cdot T_1 \quad (39)$$

と 4.3 の (37) 式を使ってイミダゾリウムイオンの擬 C_5 軸周りの振動運動の速さを見積もった。小角振動については、QE スペクトルのシミュレーションで得られた値から見積もった。 T_1 の測定の温度範囲で運動の速さは 10¹⁰ Hz となった。この運動の速さ

は、 ^2H NMR から得られたイミダゾリウムイオンの擬 C_5 軸周りの振動運動より速く T_1 を支配している可能性がある。

今後の課題として T_1 を支配している運動が slow motion か fast motion か磁場を変えて T_1 を測ることで明らかにすることが必要である。slow motion であれば測定周波数に依存 ($T_1 \propto \omega^2 \tau$) して T_1 が変化するが、fast motion であれば測定周波数に依存せず T_1 は一定 ($T_1 = T_2 \propto \tau^{-1}$) となる。

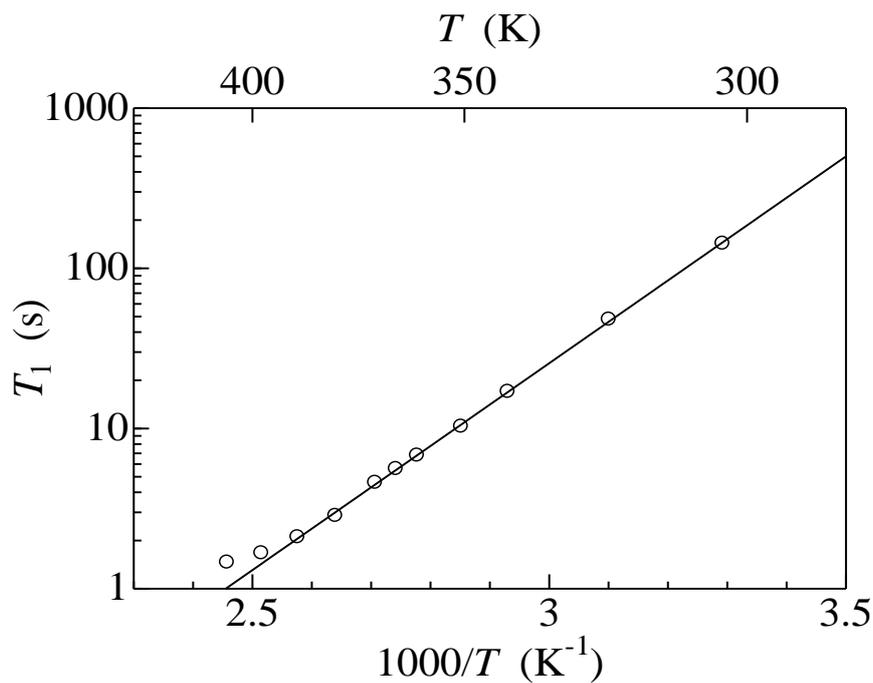


図 4. 4. 1 imidazolium- d_3 succinate の T_1 の温度依存性

第5章 結論

imidazolium succinate 結晶中で、304~402 K の温度範囲でイミダゾリウムイオンの運動モードは2種類存在することが明らかとなった。

一つは擬 C_2 軸周りの 180° フリップ運動である。この運動は ^{13}C NMR スペクトルの 120ppm 付近の2本のピークが温度上昇とともに1本になったことと OCPMG のスペクトルの線形解析からその存在が確認された。しかし、この運動から見積もった電気伝導率は Pogorzelec-Glaser らによって報告された電気伝導率より3桁低い値になることからイミダゾリウムイオンの擬 C_2 軸周りの 180° フリップ運動はプロトン伝導に直接的に関与する機構ではないことが分かった。

もう一つは擬 C_5 軸周りの小角の振動運動である。この運動は、X 線回折の異方性温度因子の方向からも予想されていた。今回 QE 法、QCPMG 法で得られた NMR スペクトルの線形解析からその運動の速さが 10^7 Hz 以上であることが明らかになった。振動運動がイミダゾリウムイオン間のプロトン移動の律速であると仮定すると imidazolium succinate の実際の電気伝導率である 10^{-1} S/m になるためには振動運動の速さは 10^7 Hz 以上の速さが必要となり、この値はスペクトル解析から得られた値とよく一致する。このことから imidazolium succinate の電気伝導率は、イミダゾリウムイオンの擬 C_5 軸周りの振動運動が関与していると考えられる。

K. Pogorzelec-Glaser らは、X 線回折の結果より imidazolium succinate 結晶における2つのプロトン伝導機構を提案した[11]。

図5に imidazolium succinate の X 線回折による結晶構造を示す。図中の黄色と黒の丸は非調和確率密度関数の解析により得られたプロトンの準安定位置を示す。imidazolium succinate は結晶のプロトンの伝導経路としては、プロトンの準安定状態(黄色点、黒点)

を介した2つの経路 (A, B) が考えられている。経路 A におけるプロトン移動のポテンシャル障壁が経路 B のポテンシャル障壁より低いため、経路 A が主要なプロトン伝導経路であると考えられている。

イミダゾリウムイオンの擬 C_2 軸周りの 180° フリップが起こると伝導経路 B の方向でのプロトン移動が効率よく起こると考えられる。しかしながら、イミダゾリウムイオンの擬 C_2 軸周りの 180° フリップの速さは、プロトン移動の速さに比べ 10^3 ほど遅い。よって、分子運動の観点からもプロトン伝導経路 B は主な経路ではないと考えられる。

一方、擬 C_5 軸周りの振動運動は経路 A 内でプロトンの安定位置から準安定位置への移動をアシストし、経路 A での効率の良いプロトン伝導に寄与すると考えられる。このように、結晶の局所構造と分子運動の解析から、imidazolium succinate 結晶ではイミダゾリウムイオンの小角振動が関与した経路 A の準安定位置を介したプロトン拡散が高プロトン伝導性を引き起こしていると考えられる。

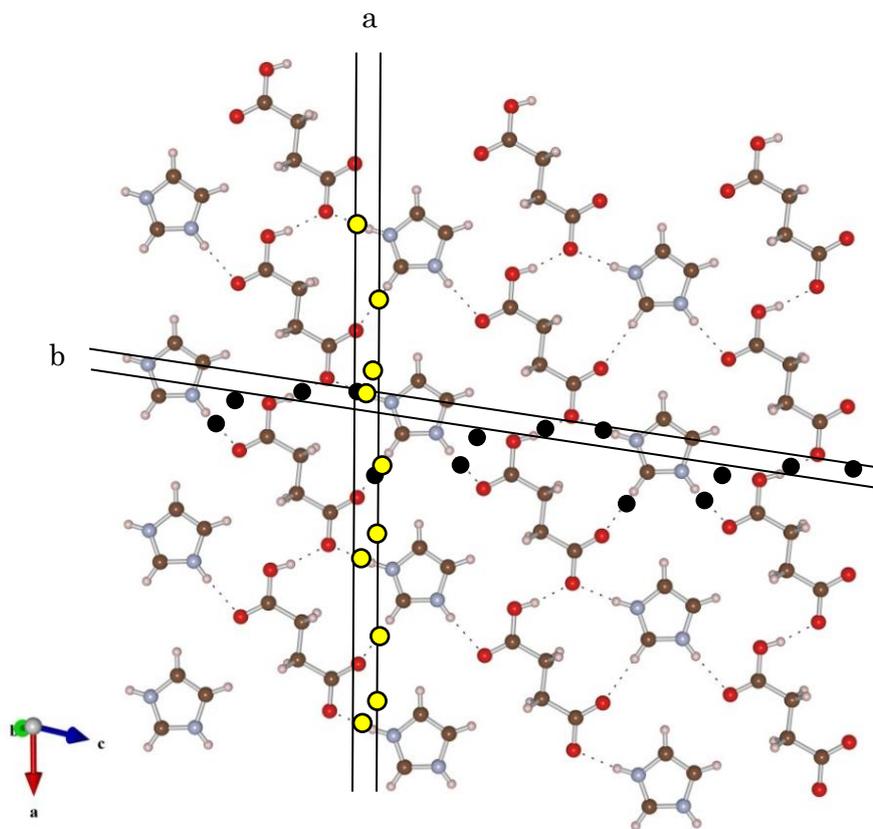


図 5 imidazolium succinate の結晶構造

付録

A.imidazolium-d₁ succinate

試料の合成

窒素雰囲気下で市販のイミダゾールを重水 10 ml に溶かしそれをデシケータ内で乾燥させる操作を三回繰り返して窒素部分の軽水を重水に置換したイミダゾールを取り出した。同様にコハク酸を重水 20 ml に溶かしデシケータ内で乾燥させることを三回繰り返してカルボキシル基の軽水を重水に置換したコハク酸を得た。窒素雰囲気下でそのイミダゾール及びコハク酸を 1:1 のモル比になるように 0.400 g、0.530 g 電子天秤で秤量した。窒素雰囲気下でイミダゾールは市販の酢酸エチル 50 ml に溶かした。コハク酸も窒素雰囲気下で沸点近くまで加熱した酢酸エチル 200ml に溶かした。できた二つの溶液を混ぜると白い沈殿物が生じた。その溶液の温度が室温になった後、ろ過した。沈殿物を沸点付近まで加熱したアセトン 100ml に溶かし窒素雰囲気下で自然に冷却して再結晶化を行い imidazolium-d₁ succinate を取り出した。

QE 法と QCPMG 法による固体 ²H NMR 測定

測定条件は imidazolium-d₃ succinate と同様なので省略する。QE と QCPMG の測定で得られたスペクトルを図 A. 1、図 A. 2 に示す。374 K 以上の温度領域で 0 kHz にシャープな成分が現われる。部分融解が原因と思われる 0 kHz のシャープな成分は imidazolium-d₃ succinate に比べより低い温度から現れた。imidazolium-d₁ succinate は

imidazolium-d₃ succinate に比べ合成時でのアセトンへの溶解度が大きかったため試料として不安が残る。

²H QCPMG NMR スペクトルは低温から高温まで顕著な変化はなかった。シャープなピークの線幅についても変化しなかった。

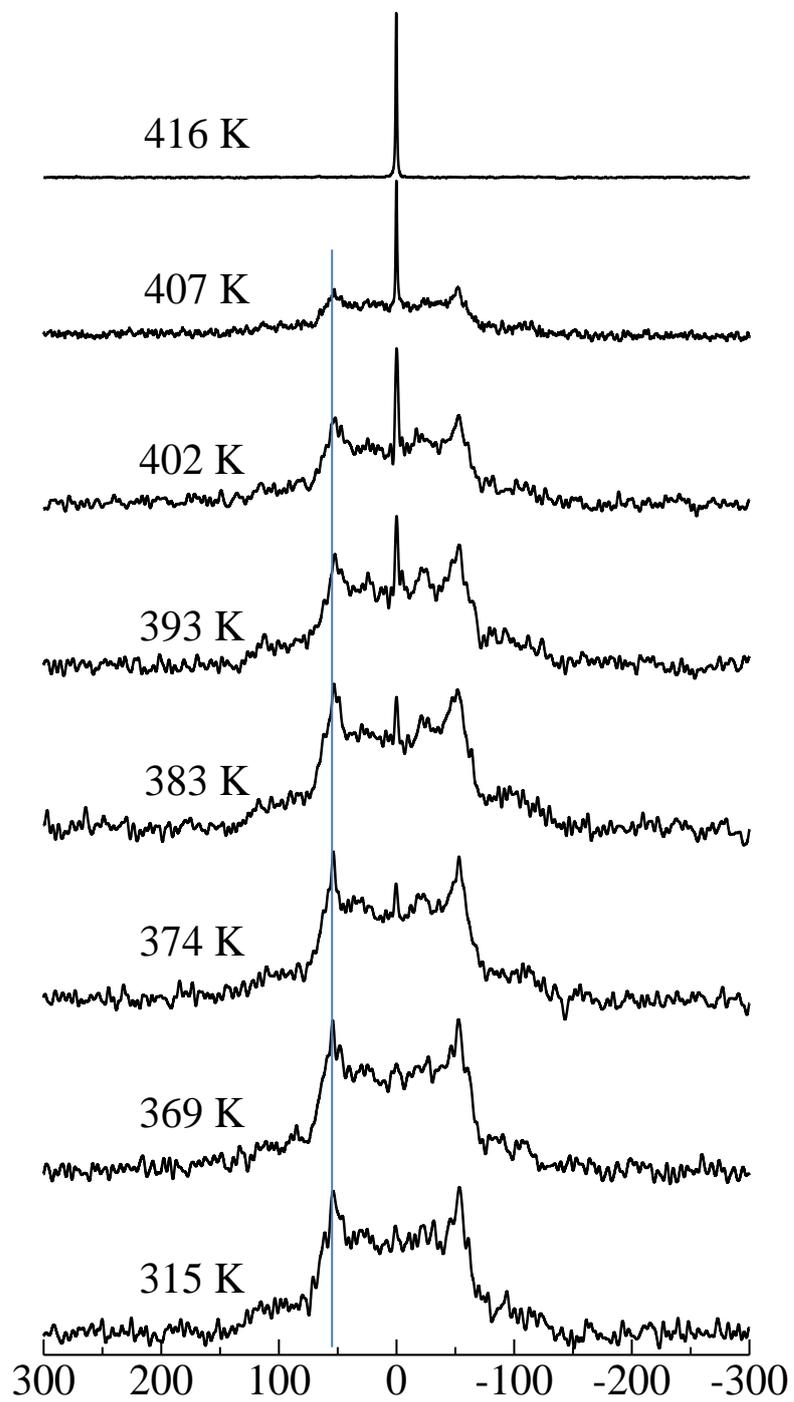


図 A. 1 imidazolium- d_1 succinate の ^2H QE NMR スペクトルの温度変化

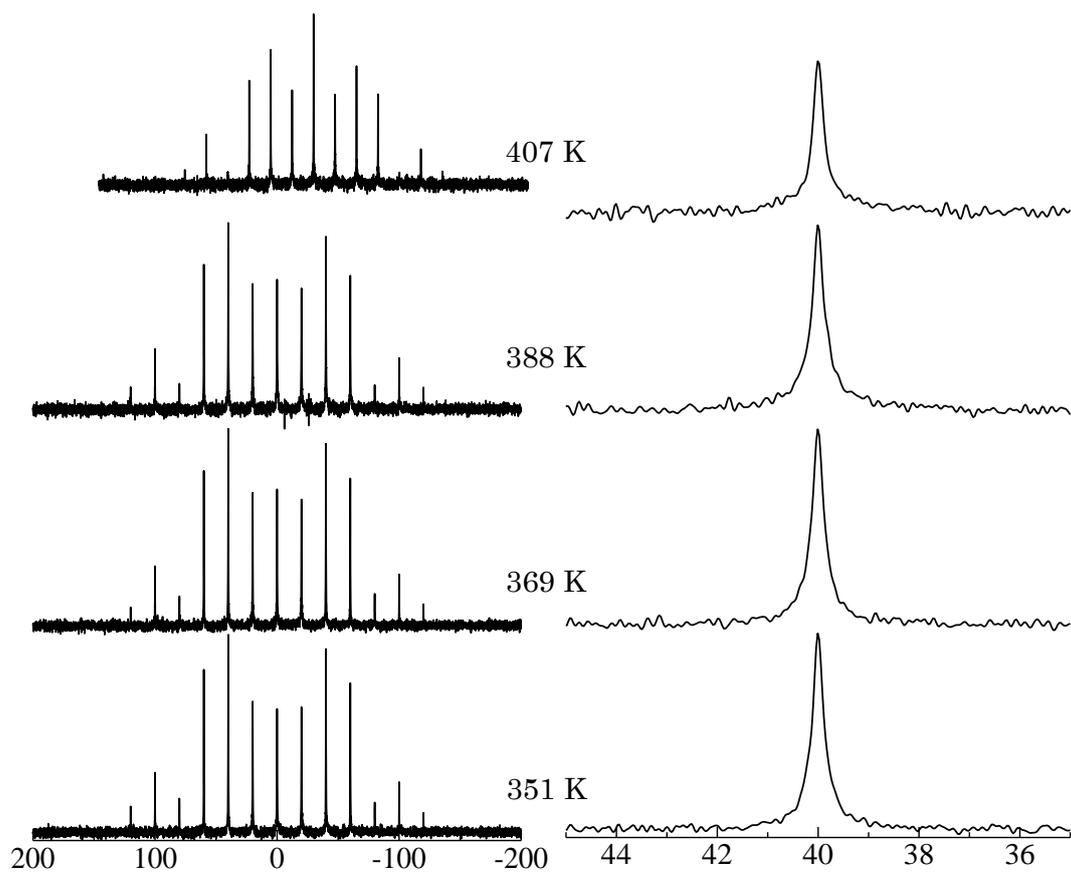


図 A. 2 imidazolium- d_1 succinate の ^2H QCPMG NMR スペクトルの温度変化

B. imidazolium-d₃ succinate の示差走査熱量測定

測定はリガク社製の DSC-8230 で行った。昇温スピードは 2°C/min で行った。400 K で融解が始まり、ピークの頂点は 405 K となった。

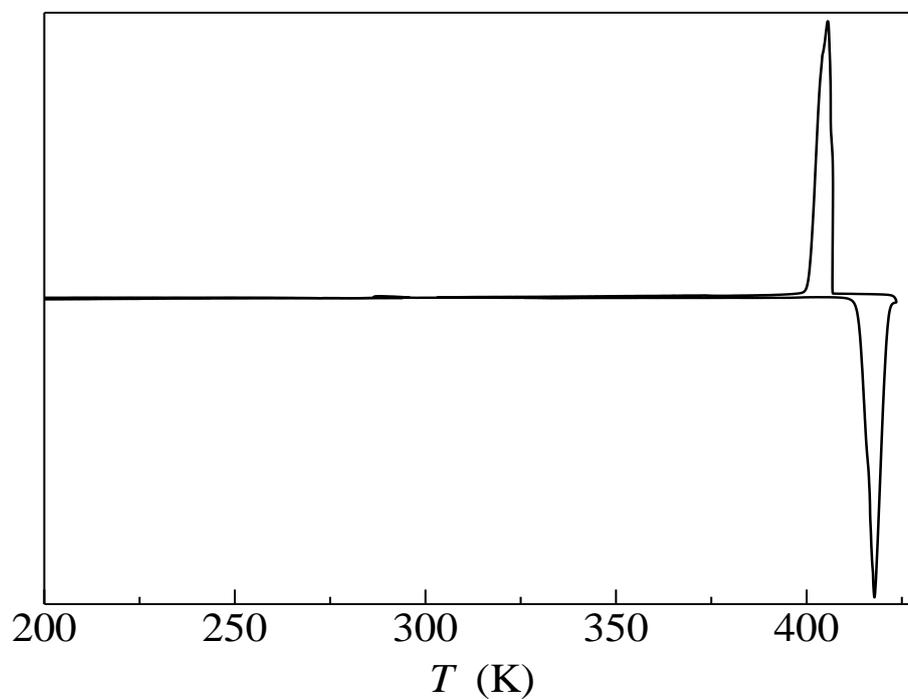


図 B. 1 imidazolium-d₃ succinate の DSC 曲線

C. imidazole

高分解能 ^{13}C NMR 測定

測定試料は 4 mmφ のジルコニア製試料管に乳鉢で粉末にしたものを詰めた。CP-MAS 用プローブを用いて、測定周波数は 74.169 MHz で測定した。MAS スピードは、6 kHz であった。プロトンの双極子デカップリングは、強度を 100 kHz で TPPM を用いた。スピニングサイドバンドの消去は、TOSS 法を用いた。CP 時間は、1.6 ms を用いた。測定は、780s の繰返し時間で行った。ケミカルシフトは、外部標準試料としてアダマンタンを用い 29.5 ppm に合わせることで TMS 基準とした。

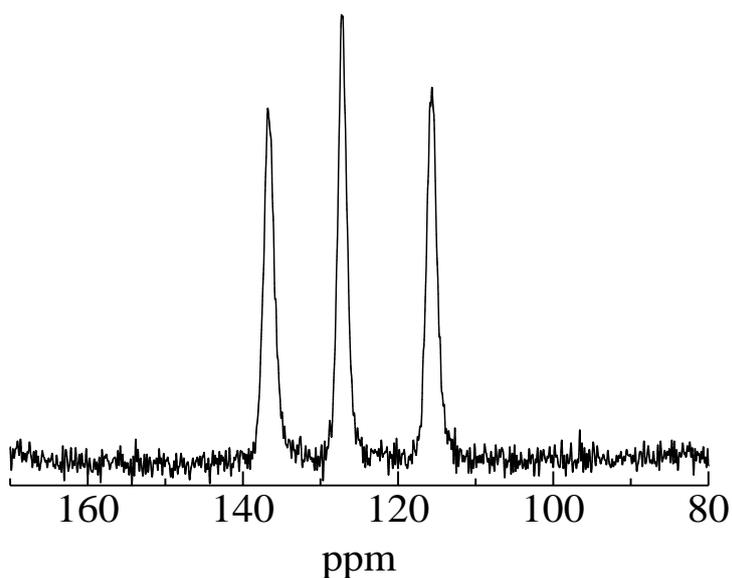


図 C. 1 imidazole の高分解能 ^{13}C NMR スペクトル

D. imidazolium sebacate

imidazolium sebacate の結晶構造を図 D. 1 に示す。imidazole と sebacate は結晶中に 3 : 2 のモル比で存在する。imidazole と sebacate が水素結合しており、層構造を成している。電気伝導度を図 D. 2 に示す。

実験

実験は固体高分解能 ^{13}C NMR 測定と固体 ^2H NMR 測定を行った。

^{13}C NMR 測定では測定試料は 4 mmφ のジルコニア製試料管に乳鉢で粉末にしたものを詰めた。CP-MAS 用プローブを用いて、測定周波数は 74.169 MHz で測定した。MAS スピードは、7 kHz であった。プロトンの双極子デカップリングは、強度を 100 kHz で SPINAL-64 を用いた。スピニングサイドバンドの消去は、TOSS 法を用いた。CP 時間は、2.6ms を用いた。測定は、300s の繰返し時間で行った。ケミカルシフトは、外部標準試料としてアダマンタンを用い 29.5 ppm に合わせることで TMS 基準とした。

固体 ^2H NMR 測定では測定試料は 6.5 mm φ のガラス試料管に乳鉢で粉末にしたものを 1 cm 程度入れ封じた。単結晶用のプローブを用いて測定周波数は 45.282 MHz で測定した。測定温度は 333-363 K で行った。一次元スペクトルは、四極子エコー法と四極子 CPMG 法を用いて得た。 T_1 は、飽和回復法を用いて得た。四極子エコー法と四極子 CPMG 法による測定で用いたパルス系列は、それぞれ $(90^\circ)_x - \tau - (90^\circ)_y - \tau - t_{\text{acq}}$ と $(90^\circ)_x - \tau - (90^\circ)_y - \tau - t_{\text{acq}}/2 - (\tau - (90^\circ)_y - \tau - t_{\text{acq}})_n$ である。 τ はパルスのインターバル、 t_{acq} はデータ取得時間である。 n は 64、 90° パルスは $2.6 \mu\text{s}$ 、 τ は $20 \mu\text{s}$ 、 t_{acq} は $100 \mu\text{s}$ である。

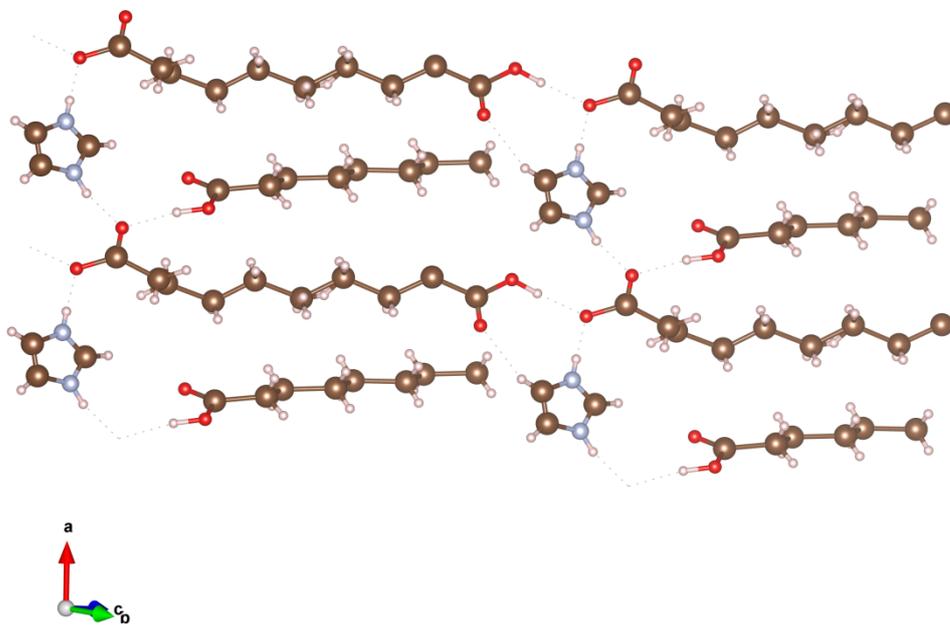


図 D. 1 imidazolium sebacate の結晶構造

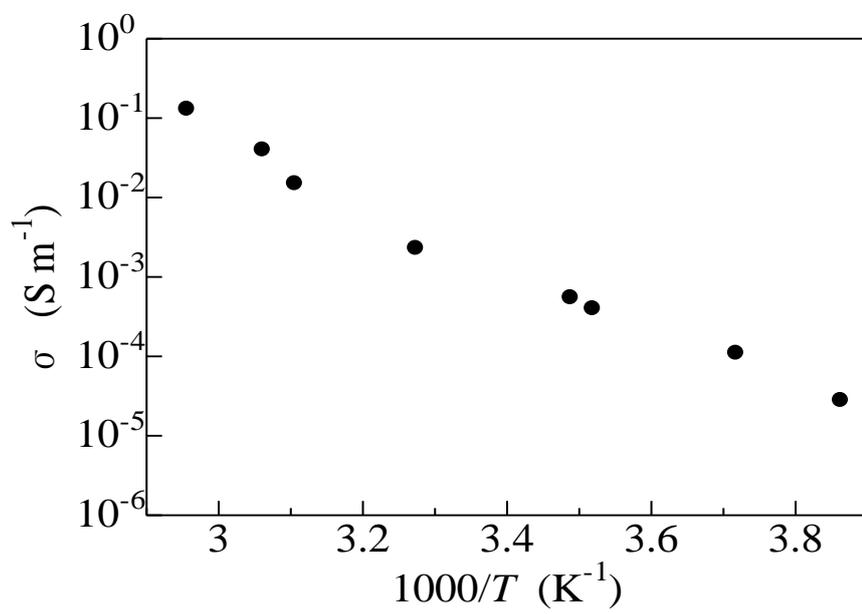


図 D. 2 imidazolium sebacate の電気伝導度

結果と考察

高分解能 ^{13}C NMR 測定

高分解能 ^{13}C NMR スペクトルの温度変化を図 A. 3 に示す。135ppm の信号は、イミダゾリウムイオンの C1 の信号であり、120ppm の信号は C2、C3 の信号である。32ppm の信号は、コハク酸イオンの内部の C'2、C'3 の信号であり、180ppm の信号は、C'1、C'4 のカルボキシル基の信号である。

イミダゾリウムイオンの信号強度が温度上昇によって落ちていることから温度上昇に伴いイミダゾリウムイオンの何らかの運動が激しくなると考えられる。

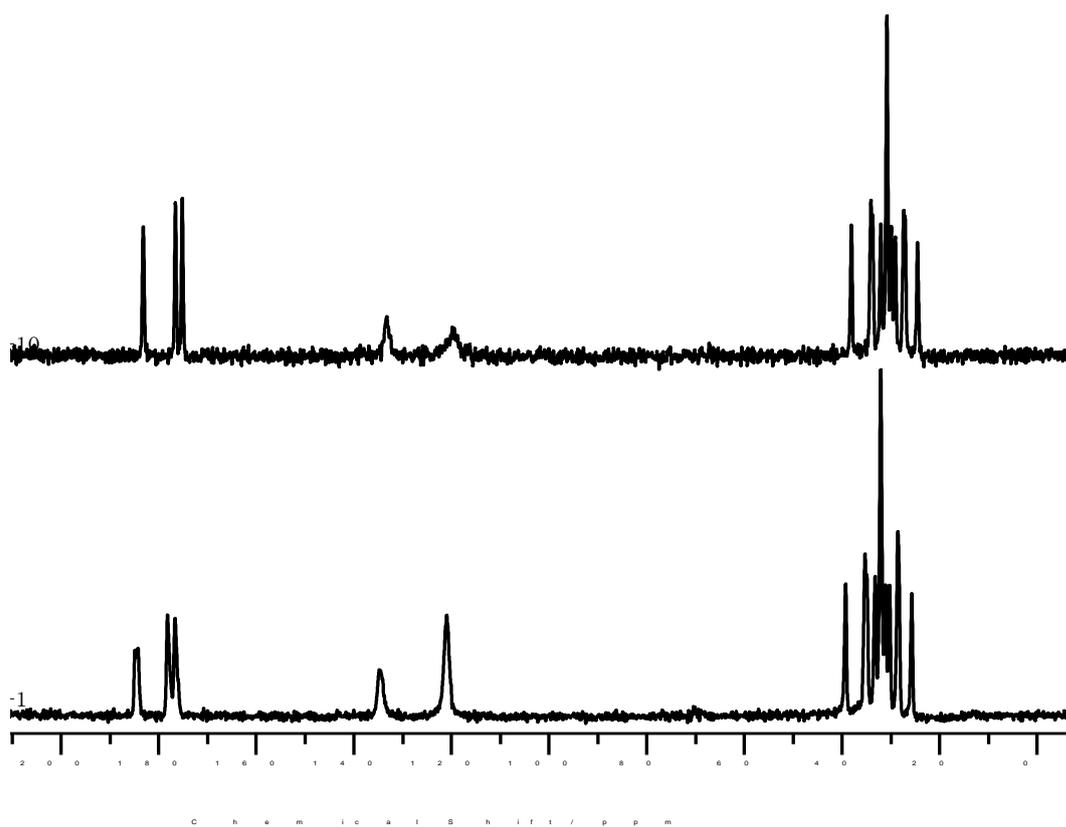


図 D. 3 imidazolium sebacate の高分解能 ^{13}C NMR

スペクトルの温度変化

QE 法及び QCPMG 法による固体 ^2H NMR スペクトル

imidazolium- d_3 sebacate の QE 法による ^2H NMR スペクトルの温度依存性を図 D. 4 に示す。ブロードニングファクターは 1000 Hz である。353 K 以上の温度範囲でスペクトルに顕著な変化が見られる。この 0 kHz のシャープな線形は部分融解による影響と考えられる。ブロードな成分の線形は温度が上昇しても変化は見られなかった。

imidazolium- d_3 sebacate の QCPMG NMR スペクトルの温度変化とそのシミュレーションを図 D. 5 に示す。黒線が実測、赤線がシミュレーションである。擬 C2 軸周りの 180° フリップ運動でシミュレーションすることで実測のスペクトルとよい一致をした。運動の速さは、333 K~363 K の温度上昇に伴い、1 kHz から 40 kHz まで増大した。

180° フリップ運動の速さ k_{180} の温度変化を図 D. 6 に示す。アレニウスプロットによる活性化エネルギーは 110 kJ/mol となった。この運動の速さから式 (1) を用いてプロトン伝導率を求めたが実測より三桁低い値となり、 180° フリップ運動はプロトン伝導に直接は関与していないと考えられる。

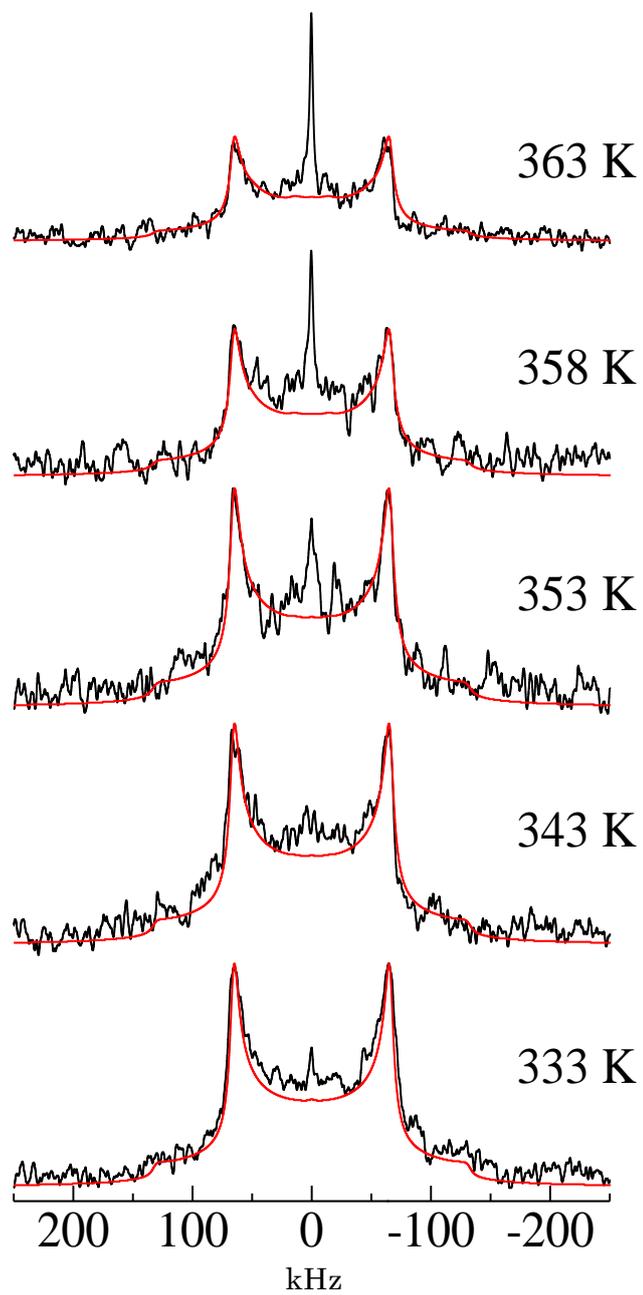


図 D. 4 imidazolium sebacate の ^2H QM NMR スペクトルの温度変化

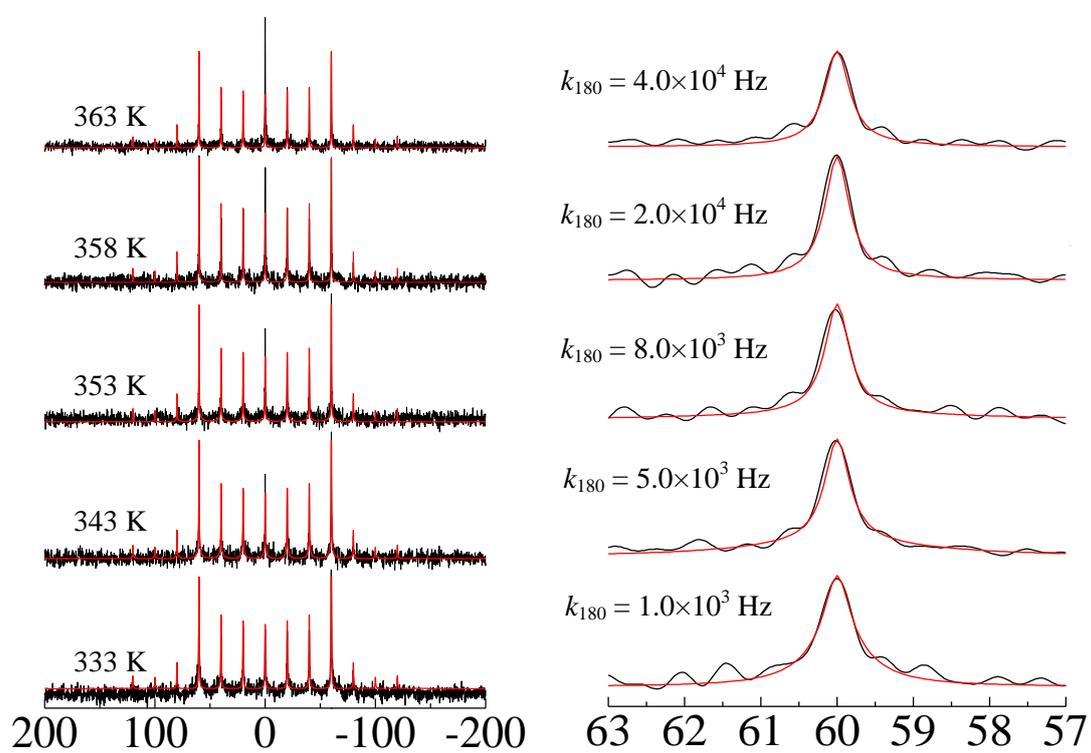


図 D. 5 imidazolium sebacate の ^2H QCPMG NMR スペクトルの温度変化

実測（黒線）、シミュレーション（赤線）

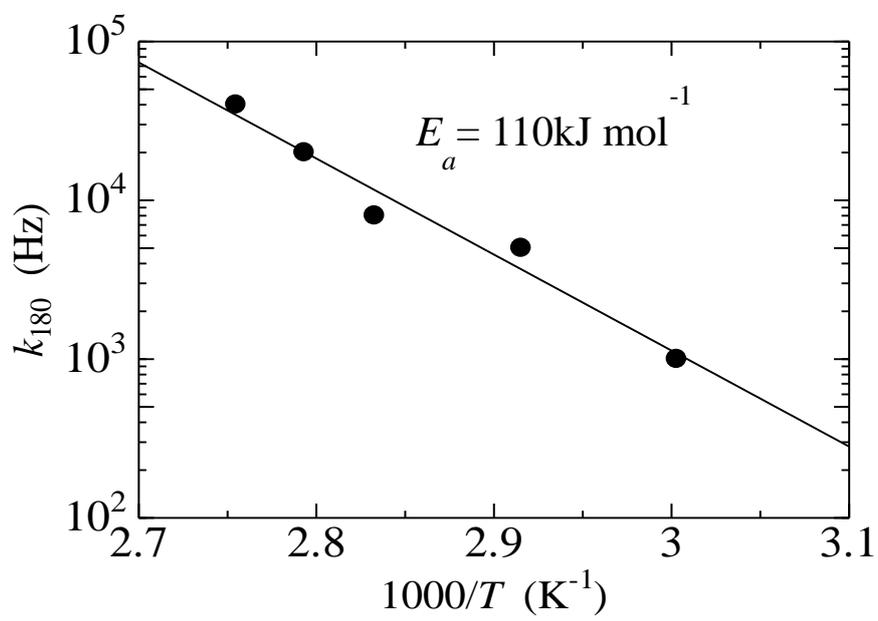


図 D. 6 imidazolium sebacate の k_{180} の温度変化

E. imidazolium malonate

imidazolium malonate の結晶構造を図 A. 1 に示す。imidazole と malonate は結晶中に 3:2 のモル比で存在する。イミダゾリウムイオンは結晶中で 2:1 の比率で order、disorder 構造をとる。電気伝導度を図 A. 2 に示す。

実験

実験は固体高分解能 ^{13}C NMR 測定と固体 ^2H NMR 測定を行った。

^{13}C NMR 測定では測定試料は 4 mmφ のジルコニア製試料管に乳鉢で粉末にしたものを詰めた。CP-MAS 用プローブを用いて、測定周波数は 74.169 MHz で測定した。MAS スピードは、7 kHz であった。プロトンの双極子デカップリングは、強度を 100 kHz で SPINAL-64 を用いた。スピニングサイドバンドの消去は、TOSS 法を用いた。CP 時間は、2.6ms を用いた。測定は、300s の繰り返し時間で行った。ケミカルシフトは、外部標準試料としてアダマンタンを用い 29.5 ppm に合わせることで TMS 基準とした。固体 ^2H NMR 測定では測定試料は 6.5 mmφ のガラス試料管に乳鉢で粉末にしたものを 1 cm 程度入れ封じた。単結晶用のプローブを用いて測定周波数は 45.282 MHz で測定した。測定温度は 333-363 K で行った。一次元スペクトルは、四極子エコー法と四極子 CPMG 法を用いて得た。 T_1 は、飽和回復法を用いて得た。四極子エコー法と四極子 CPMG 法による測定で用いたパルス系列は、それぞれ $(90^\circ)_x - \tau - (90^\circ)_y - \tau - t_{\text{acq}}$ と $(90^\circ)_x - \tau - (90^\circ)_y - \tau - t_{\text{acq}} / 2 - (\tau - (90^\circ)_y - \tau - t_{\text{acq}})_n$ である。 τ はパルスのインターバル、 t_{acq} はデータ取得時間である。 n は 64、 90° パルスは 2.6 μs 、 τ は 20 μs 、 t_{acq} は 100 μs である。

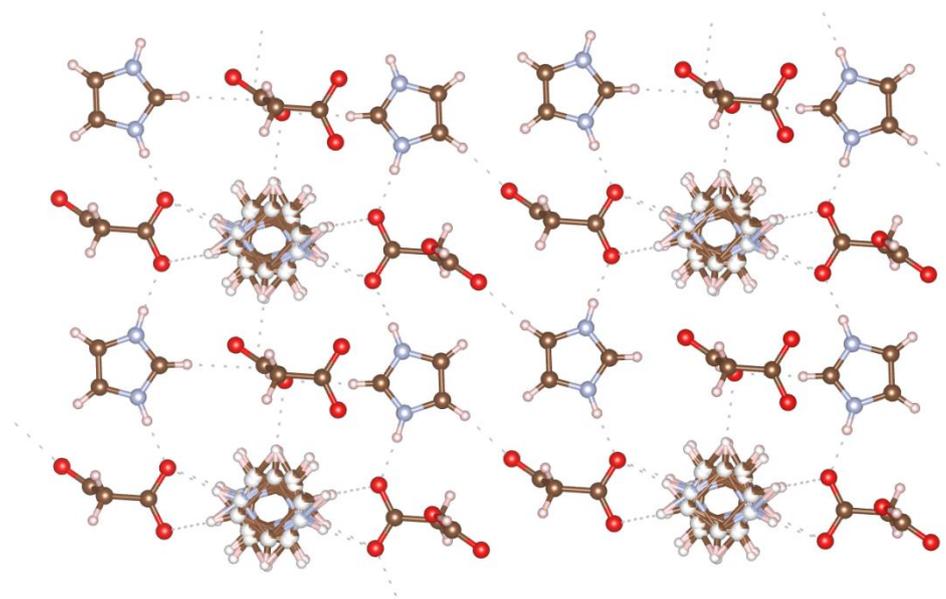


図 E. 1 imidazolium malonate の結晶構造

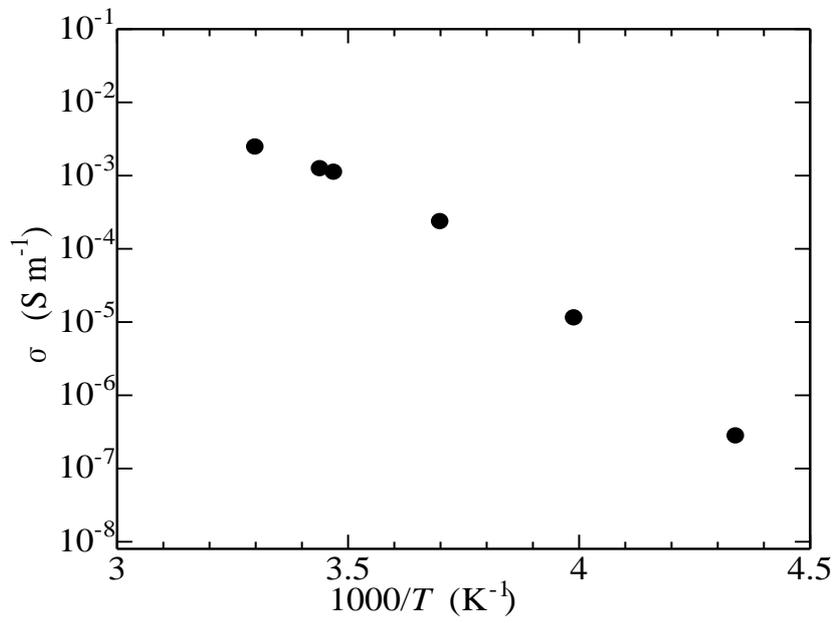


図 E. 2 imidazolium malonate の電気伝導度

結果と考察

高分解能 ^{13}C NMR 測定

imidazolium malonate の高分解能 ^{13}C NMR スペクトルの温度変化を図 E. 3 に示す。135ppm 付近の信号は、イミダゾリウムイオンの C1 の信号であり、120ppm 付近の信号は C2、C3 の信号である。50ppm の信号は、マロン酸イオンの内部の C'2、の信号であり、175ppm の信号付近は、C'1、C'3 のカルボキシル基の信号である。

イミダゾリウムイオンの信号は、2 種類のローレンツ線形で 2 : 1 の比率に分離することができ order、disorder 構造の存在比と一致する。

イミダゾリウムイオンの信号が温度上昇に伴ってブロードになっていることから温度上昇に伴いイミダゾリウムイオンの何らかの運動が激しくなると考えられる。

QE 法及び QCPMG 法による固体 ^2H NMR スペクトル

imidazolium- d_3 malonate の QE 法による ^2H NMR スペクトルの温度依存性を図 E. 4 に示す。ブロードニングファクターは 1000 Hz である。353 K 以上の温度範囲でスペクトルに顕著な変化が見られる。この 0 kHz のシャープな線形は部分融解による影響と考えられる。ブロードな成分の線形は温度が上昇しても変化は見られなかった。

imidazolium- d_3 malonate の QCPMG NMR スペクトルの温度変化とそのシミュレーションを図 E. 5 に示す。黒線が実測、赤線がシミュレーションである。擬 C5 軸周りの振動運動でシミュレーションすることで実測のスペクトルとよい一致をした。運動の速さ k は、298 K~343 K の温度上昇に伴い、 2×10^6 Hz から 2×10^8 Hz まで増大した。

180° フリップ運動の速さ k から求めた電気伝導率を図 D. 6 に示す。実測の電気伝導率とよい一致をすることから擬 C5 軸周りの振動運動がプロトン伝導の律速となっていることが明らかとなった。

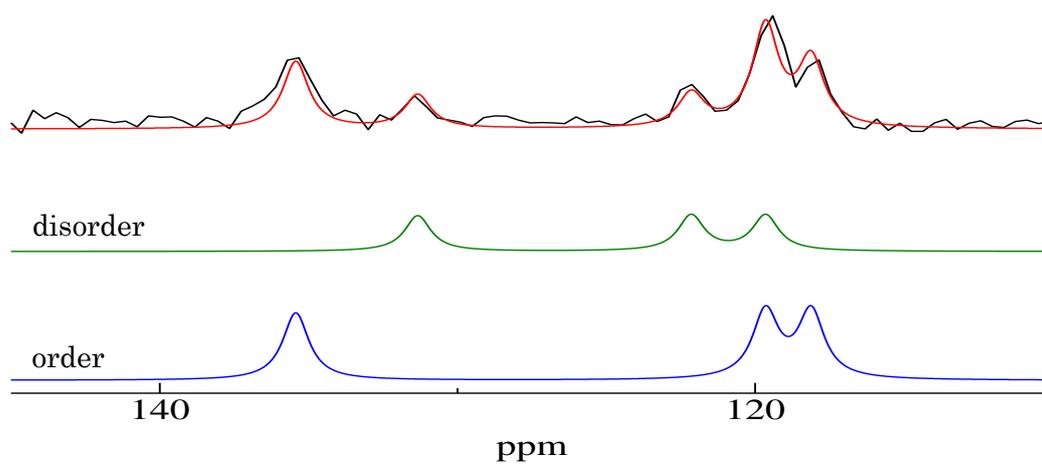
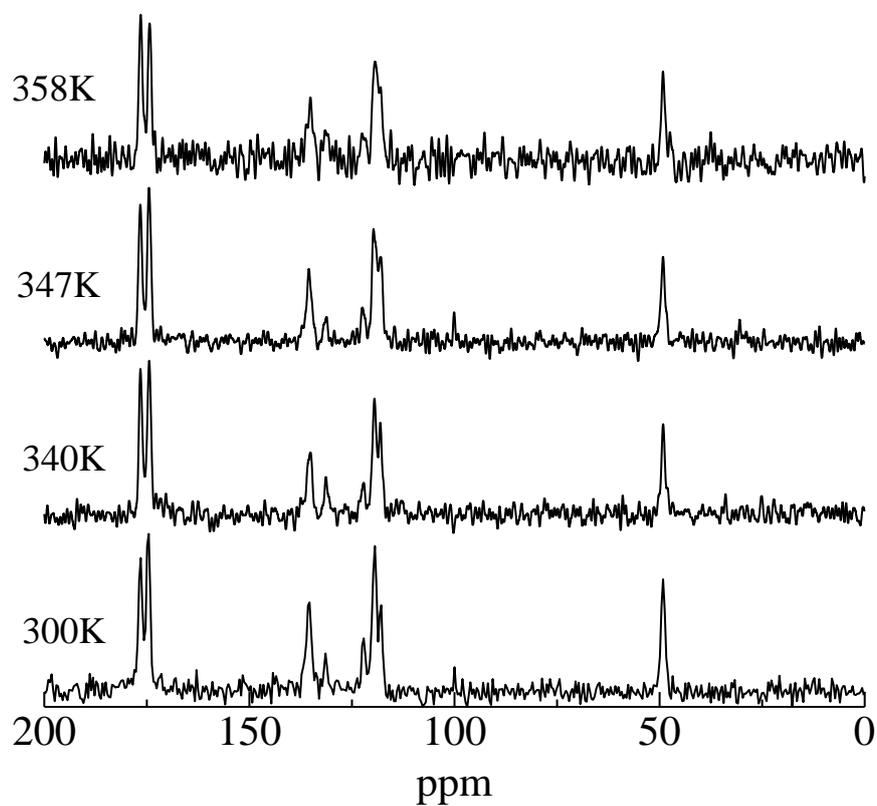


図 E. 3 imidazolium malonate の高分解能 ^{13}C NMR スペクトルの温度変化

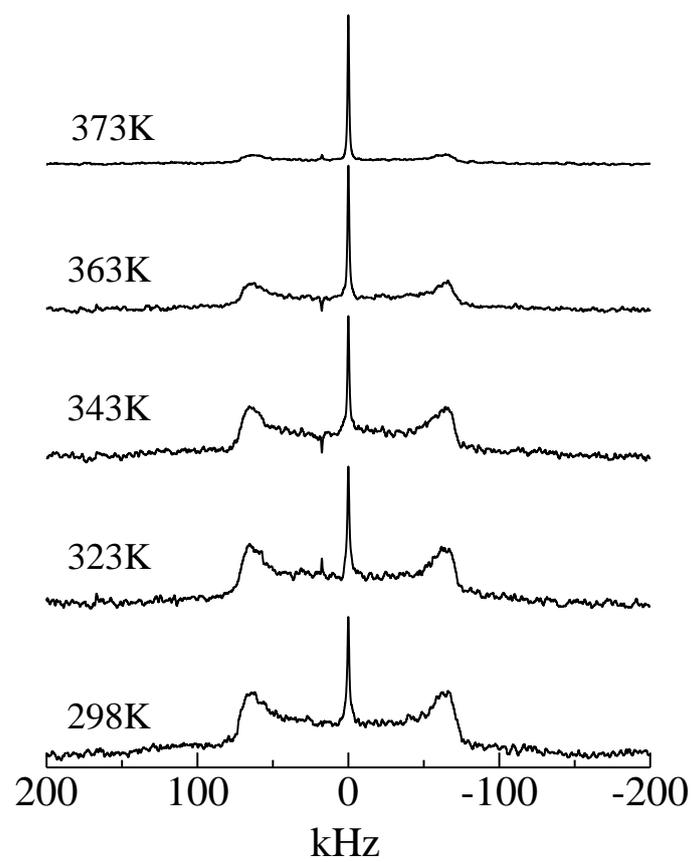


図 E. 4 imidazolium malonate の ^2H QE NMR スペクトルの温度変化

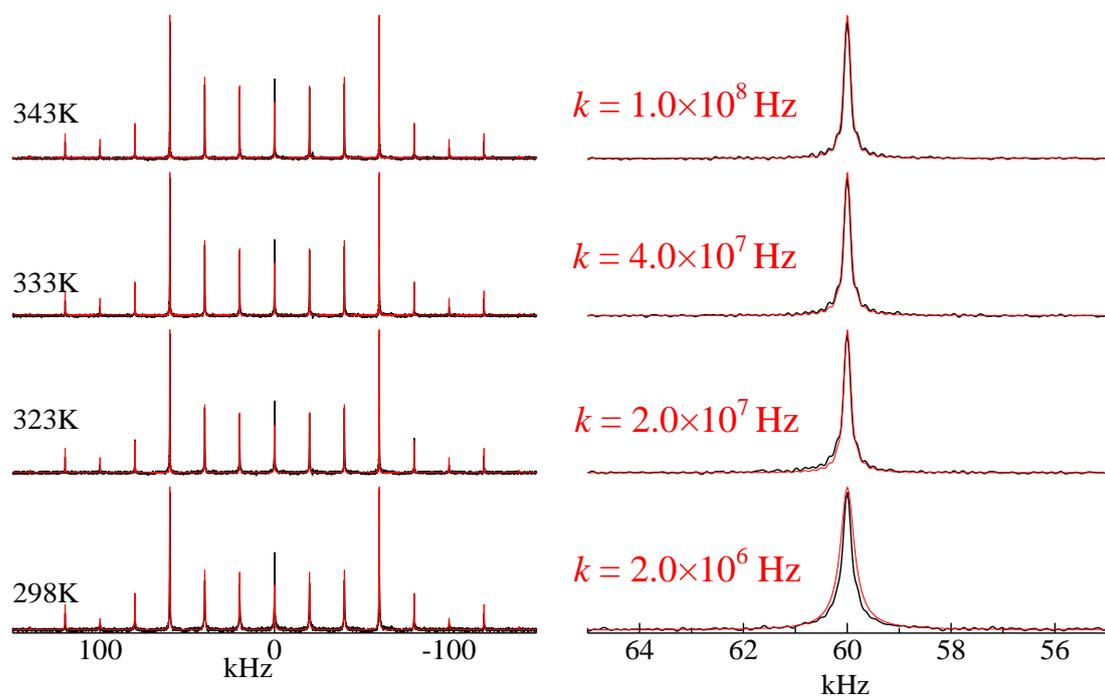


図 E. 5 imidazolium malonate の ^2H QCPMG NMR スペクトルの温度変化

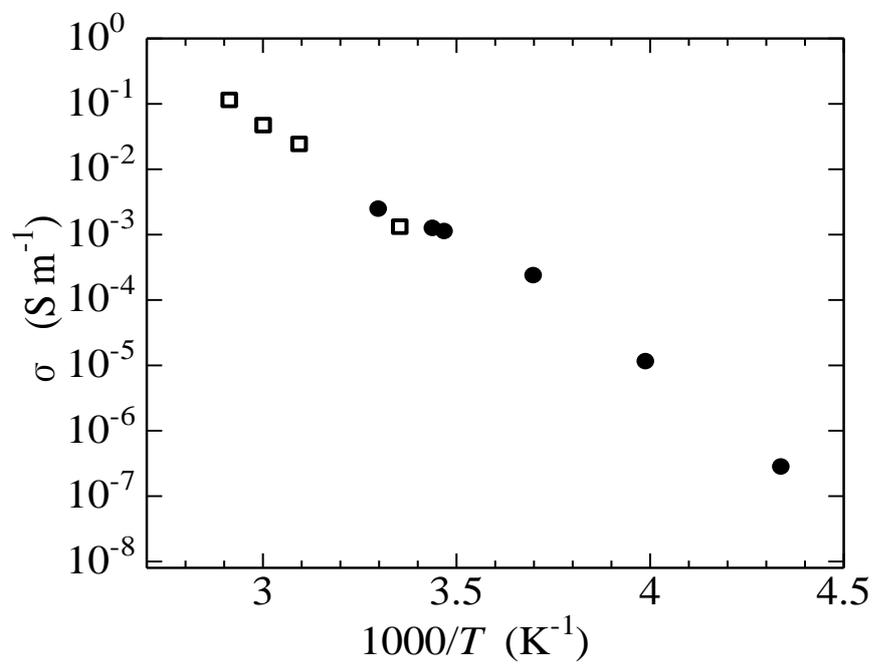


図 E. 6 imidazolium malonate の電気伝導度

□ k から見積もった値 ● 実測値

F. imidazolium oxalate

imidazolium oxalate の結晶構造を図 F. 1 に示す[17]。imidazole と oxalate は結晶中に 1 : 1 のモル比で存在する。ab 平面に水素結合ネットワークの層を作る。

試料の合成

imidazole と oxalate をそれぞれ水に溶かし混合する。生じた沈殿物を温めて溶かし大気圧下で自然に冷却させて単結晶を取り出した。単結晶の大きさは 2~3 mm のブロック状であった。

実験

実験は固体高分解能 ^{13}C NMR 測定と固体 ^2H NMR 測定を行った。

高分解能 ^{13}C NMR スペクトルの温度変化を図 F. 2 に示す。300~341 K でスペクトルに顕著な変化は見られなかった。

^2H QE NMR スペクトルの温度変化を図 F. 3 に示す。313 K から 0 kHz に等方回転運動によるシャープなピークが存在している。しかし、313 K から 473 K までスペクトルに顕著な変化は現れなかった。今後 imidazolium oxalate についても QCPMG 法による測定で遅い運動の観測が必要である。

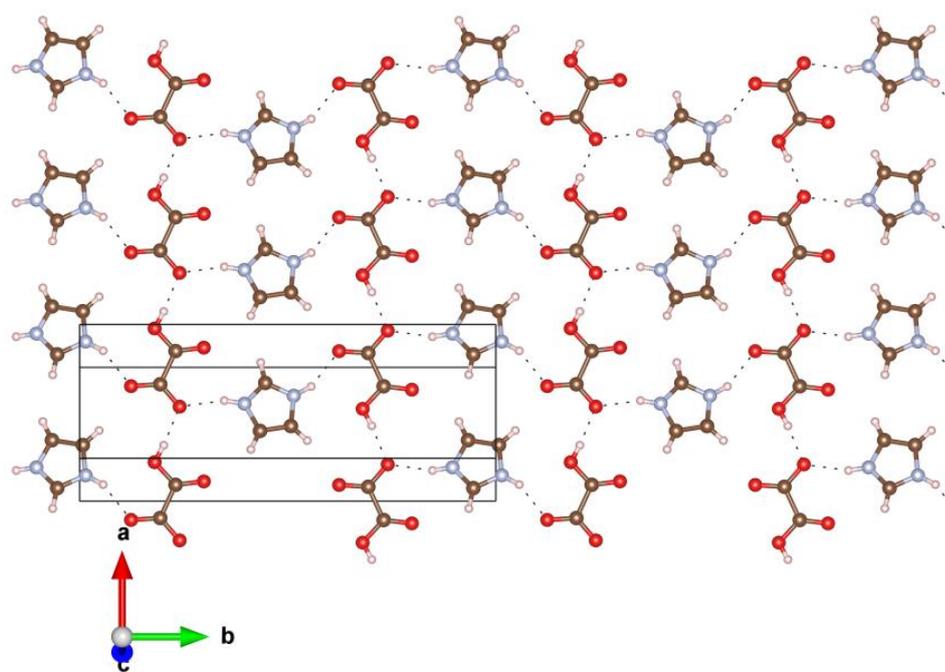


図 F. 1 imidazolium oxalate の結晶構造[17]

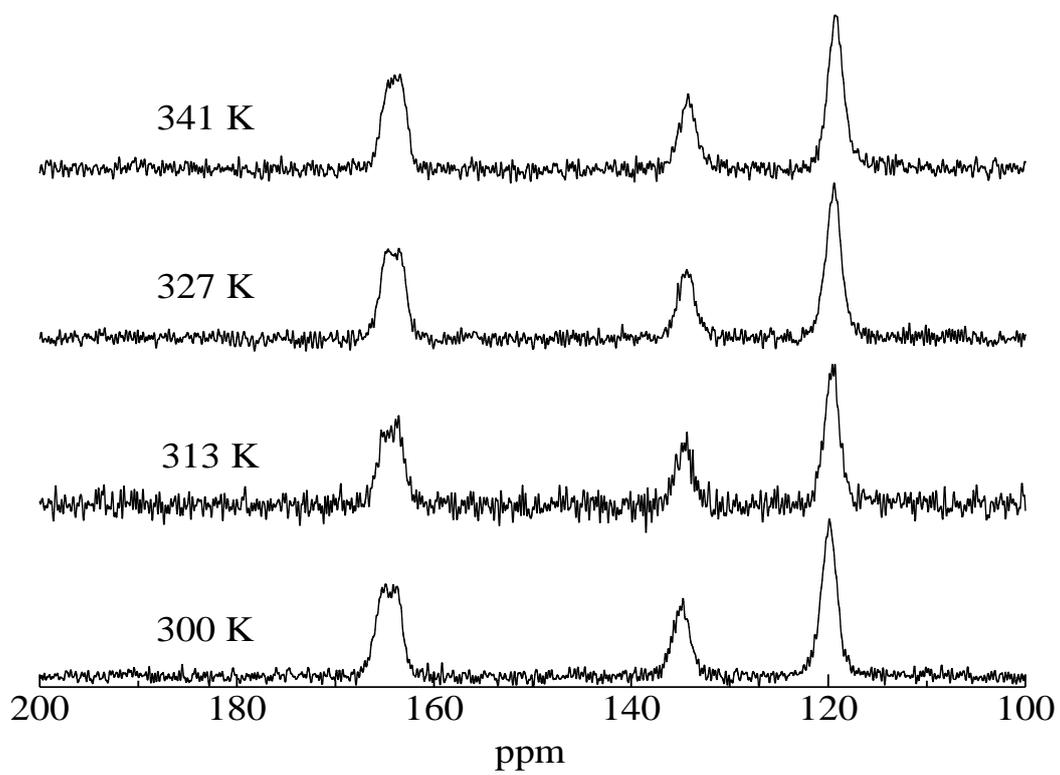


図 F. 2 imidazolium oxalate の高分解能 ^{13}C NMR

スペクトルの温度変化

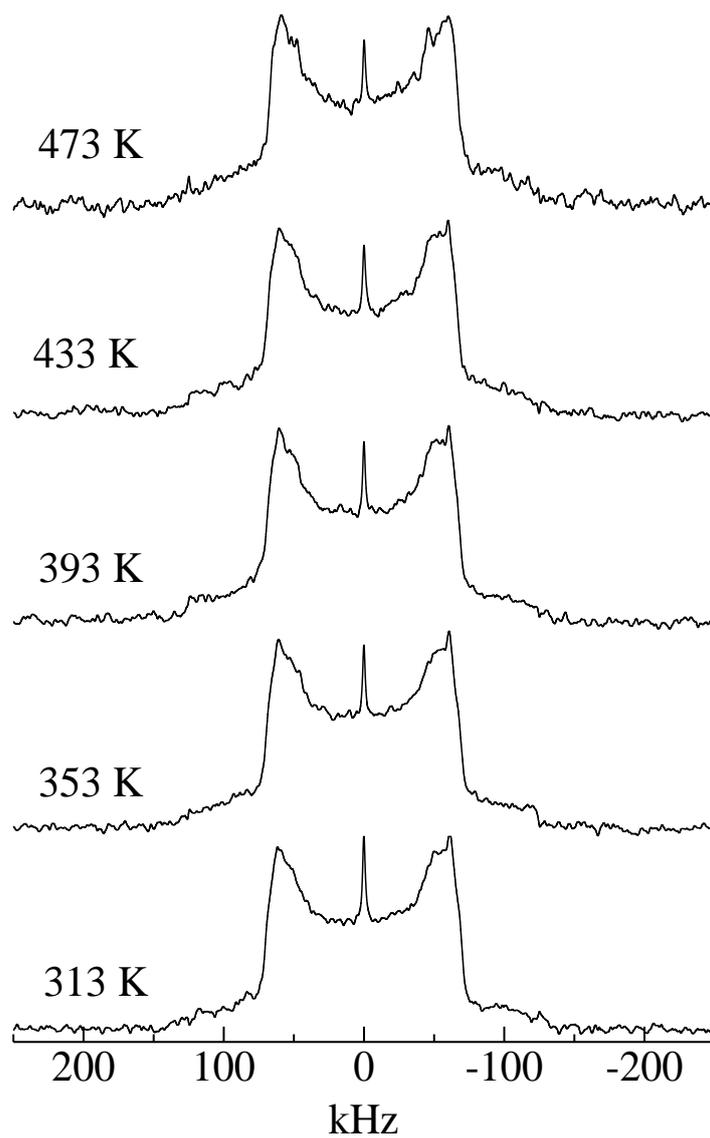


図 F. 3 imidazolium oxalate の ^2H QCPMG NMR スペクトルの温度変化

G. imidazole-d₁

窒素雰囲気下で市販のイミダゾールを重水 10 ml に溶かしそれをデシケータ内で乾燥させる操作を三回繰り返して窒素部分の軽水を重水に置換したイミダゾール (図 2.2) を取り出した。

60°Cでの固体 ²H NMR スペクトルを図 G に示す。スペクトル強度から三回の再結晶で十分に N-H が D に置き換わることが確認できた。

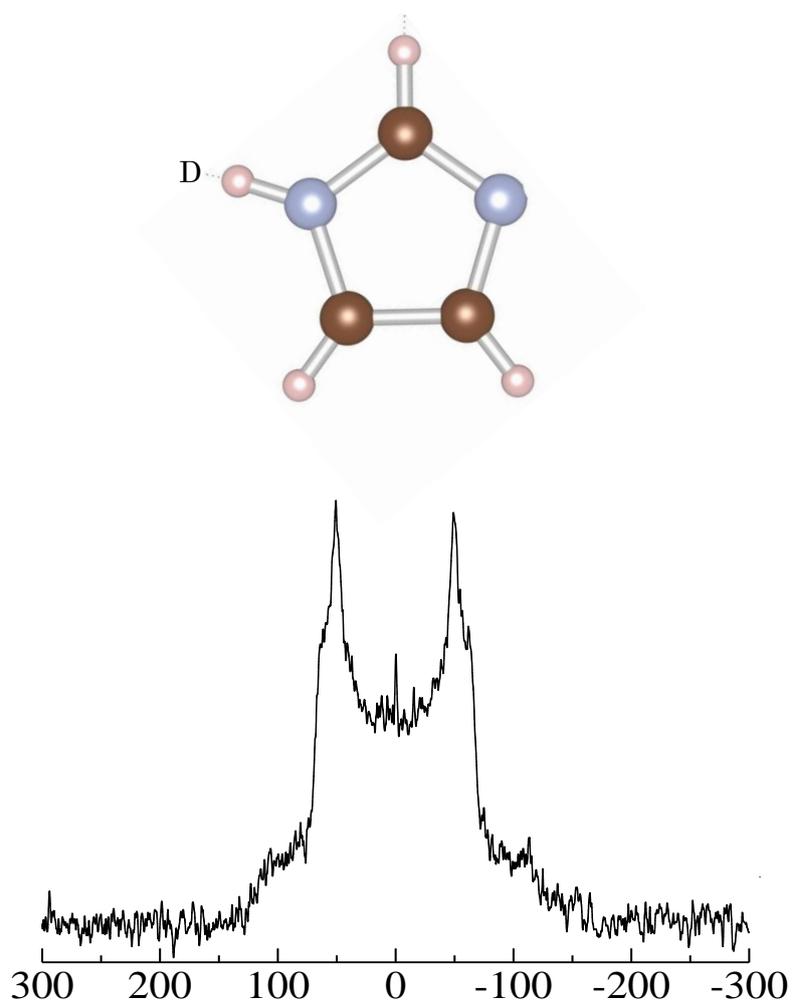


図 G imidazole-d₁ の ²H NMR スペクトル

H. imidazole-d₃

市販の重水素化されたイミダゾールを軽水 20ml に溶かした後、デシケーター内でシリカゲルにより乾燥させることで窒素部分の重水を軽水に置換させた。この操作を三回繰り返し炭素部分のみ重水素化されたイミダゾールを取り出した。

測定は広幅プローブで QE 法を行った。25°Cでの固体 ²H NMR スペクトルを図 H に示す。N-D の信号は見られないことから N-D は三回の操作で十分に軽水に置き換わることが分かった。

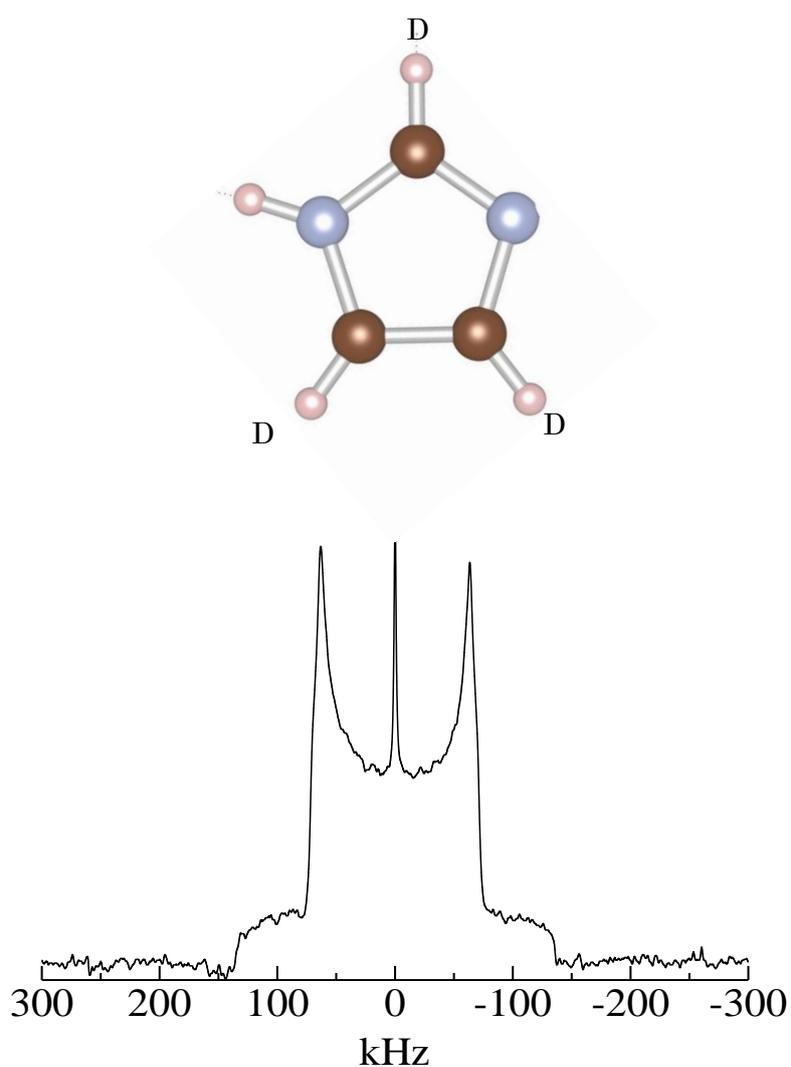


図 H imidazole-d₃ の ²H NMR スペクトル

I. imidazolium succinate の電気伝導度

試料作製

乳鉢で十分細かくした imidazolium succinate をペレット状に固めるため治具 A (図 I. 1) に入れ、室温で 50 MPa で 30 分加圧した。取り出したペレットは、直径 15 mm、厚さ 1~2 mm とした。ペレット両面には銀ペーストを塗布した。

実験

電気伝導度測定装置の構成を図 I.2 に示す。検出部に東陽テクニカ社製 MT-Z-300、測定部に東洋テクニカ社製 WAYNE KERR LCR METER 4100、温度コントローラーに Chroma 社製 DC POWER SUPPLY 62012P-80-60 を使用して測定した。電気伝導度は 20Hz~1M Hz の周波数範囲でのインピーダンスを測定することで求めた。

結果

図 I. 3 に imidazolium succinate の電気伝導度を示す。測定は 302~430 K の温度範囲で行った。電気伝導度は低周波側の平坦になっているところの値を用いた。

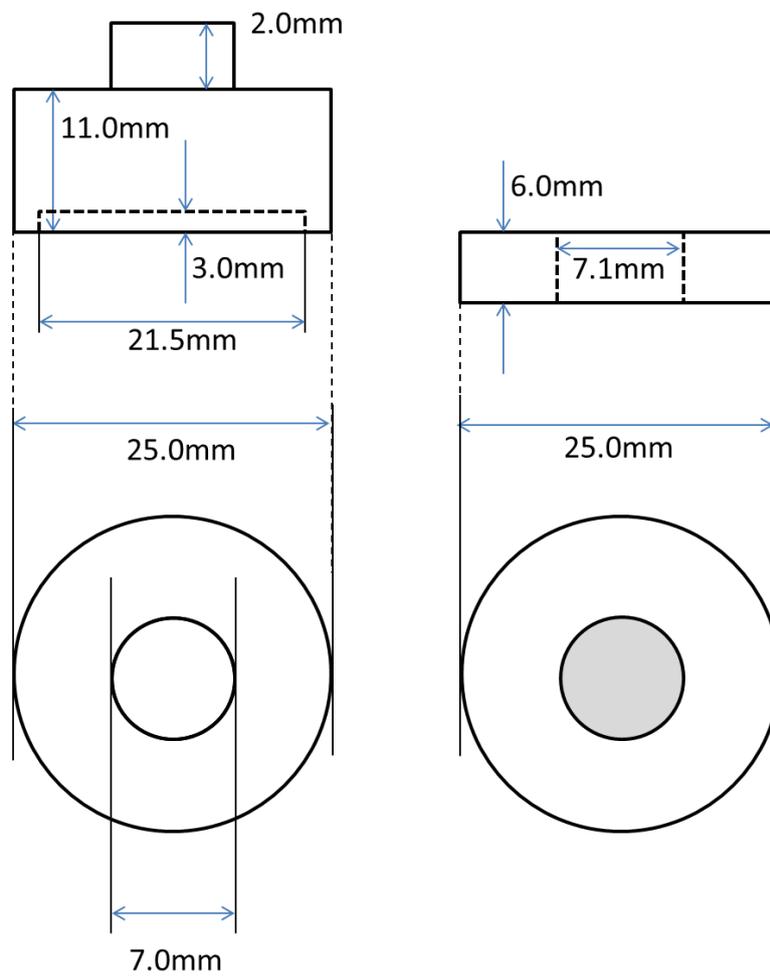


図 I.1 試料ペレットの治具

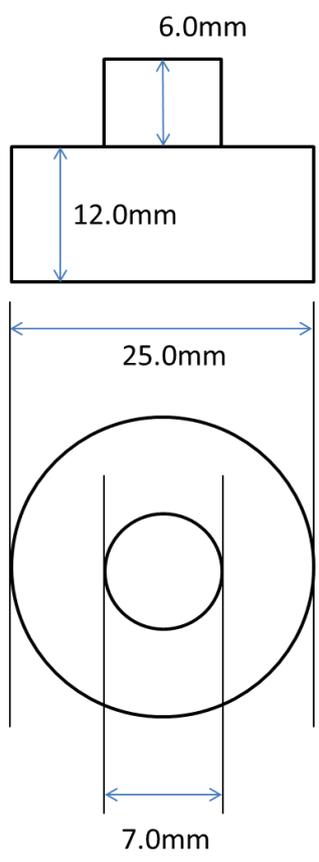
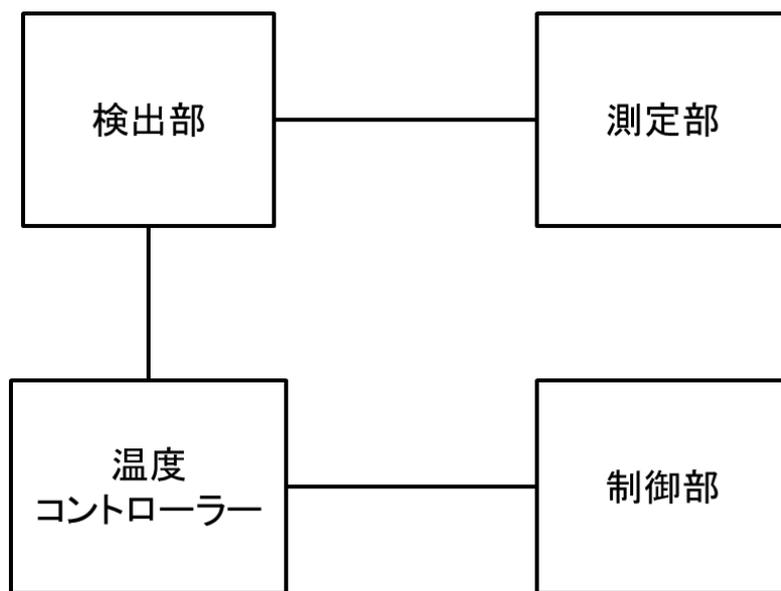


図 I.1 試料ペレットの治具



図I.2 電気伝導度測定装置の構成

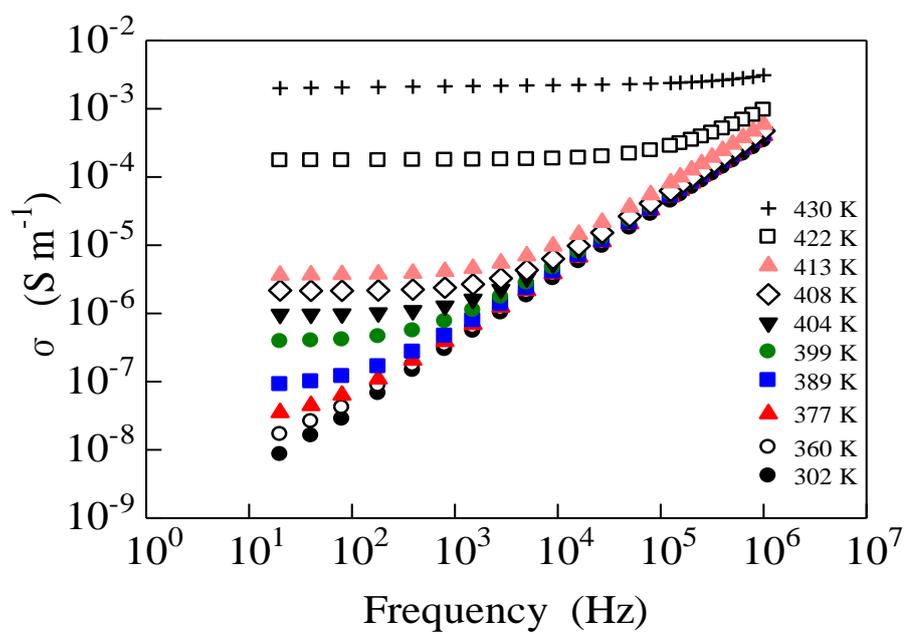


図 I.3 imidazolium succinate の電気伝導度の周波数依存性

参考文献

- [1]M.Yamada, I. Honma, *Polymer.*, 46, 8349 (2004).
- [2]M.Yamada, I. Honma, *Polymer.*, 46, 2986 (2005).
- [3]G. Will, *Z. Kristallogr.*, 129 , 211 (1969).
- [4]S. Martínez-Carrera, *Acta Crystallogr.*, 20, 783, (1966).
- [5]B.M. Craven, R.K. McMullan, J.D. Bell, H.C. Freeman, *Acta Crystallogr. B.*, 33, 2585, (1977).
- [6]T. E. Decoursey, *Physiol. Rev.*, 83, 475, (2003).
- [7]A. Kawada, A. R. McGhie, M. M. Labes, *J. Chem. Phys.*, 52, 3121, (1969).
- [8]J.T. Daycock, G.P. Jones, J.R.N. Evans, J.M. Thomas, *Nature.*, 218, 673, (1968).
- [9]W. Münch, K.-D. Kreuera, W. Silvestria, J. Maiera, G. Seifertb, *sol. st. ionics.*, 145, 437, (2001).
- [10]F. Sevil, A. Bozkurt, *J. Phys. Chem. Solids.*, 65, 1659, (2004).
- [11]S. Bureekaew, S. Horike, M. Higuchi, M. Mizuno, T. Kawamura, D. Tanaka, N. Yanai, S. Kitagawa, *Nature Materials.*, 8, 831, (2009).
- [12]K. Pogorzelec-Glaser, J. Garbarczyk, Cz.Pawlaczyk, E. Markiewicz, *Materials Science-Poland*, 24, 245, (2006).
- [13]K. Pogorzelec-Glaser, Cz.Pawlaczyk, A. Pietraszko, E. Markiewicz, *J. Pow. Sour.*, 173, 800, (2007).

- [14]K. Momma and F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.*, 41, 653, (2008).
- [15]R. Vold, *In Nuclear Magnetic Resonance Probes of Molecular Dynamics*; Tycko, R., Ed.; Kluwer Academic Publishers: Norwell, MA, 1994; pp 27-112.
- [16]R. R. Vold, R. L. Vold, *In Advances in Magnetic and Optical Resonance*, Vol. 16; W. S. Warren, Ed.; Academic Press Inc: San Diego, 1991; pp 85-171.
- [17]T. Araya, A. Niwa, M. Mizuno, K. Endo, *Chem. Phys.* 2008, 344, 291.
- [18]F. H. Larsen, H. J. Jakobsen, P. D. Ellis, N. C. Nielsen, *Chem. Phys. Lett.* 1998, 292, 467.
- [19]J. C. MacDonald, P. C. Dorrestein, M. M. Pilley, *Cryst. Growth. Des.*, 1, 29, (2001)
- [20]F. H. Larsen, *J. Magn. Reson.*, 171, 293, (2004).
- [21]J. Schaefer, E. O. Stejskal, *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 1032, (1976).
- [22]安藤勲, 第5版実験化学講座8, 丸善 (2006).
- [23]B. M. Fung, A. K. Khitrin, K. Ermolaev, *J. Magn. Reson.*, 142, 97, (2000).
- [24]M. Mehring, *Principles of High Resolution NMR in Solids*, Springer-Verlag (1983).
- [25]原田義也, 基礎化学選書12 量子化学, 裳華房 (1978).
- [26]D. M. Brink, and G. R. Satcher, *Angular Momentum*, Oxford Univ. Press (1968).
- [27]A. Abragam, *The principles of nuclear magnetism*, Clarendon Press (1983).
- [28]B. S. Hickman, M. Mascal, J. J. Titman, I. G. Wood, *J. Am. Chem. Soc.*, 121, 11486, (1999).
- [29]M. Mizuno, Y. Hamada, T. Kitahara, M. Suhara, *J. Phys. Chem. A.*, 103, 4981, (1999).
- [30]Samantha K. Callear and Michael B. Hursthouse, *Crystal Structure Report Archive*, National Crystallography Service, University of Southampton, (2008).
- [31]A. Rachochi, K. Pogorzalet-Glaser, A. Pietraszko, J. Tritt-Goc, *J. Phys.: Condens. Matter* 20, 505101, (2008).
- [32] T. M. Barbara, *J. Magn. Reson.* **69**, 311(1986).

謝辞

本論文をまとめるにあたり、指導教官である金沢大学理工研究域教授 水野元博先生に多くの励ましとご指導を頂くことにより、様々な研究の困難を乗り越えることができました。ありがとうございました。

金沢大学理工研究域准教授 井田朋智先生には、日ごろからゼミ等を通して大変お世話になりました。また、研究に対しても多くの助言を頂きました。ありがとうございました。

金沢大学理工研究域 大橋竜太郎助教には、実験を中心に指導していただき大変お世話になりました。NMR の基礎的なところから、実際の測定まで多くのことを学びました。ありがとうございました。

熊谷翼秀君、宮東達也君には測定の助力から議論まで大変お世話になりました。感謝いたします。

理論化学研究室の後輩たちには日頃の質問や議論を通して多くの協力を頂きました。感謝致します。

最後に長い学生生活に対して精神的、経済的に支えてくれた両親と姉弟に深く感謝します。

参考論文

T. Umiyama, R. Ohashi, T. Ida, and M. Mizuno

Analysis of Molecular Motion of Proton-Conductive Imidazolium Hydrogen Succinate Crystal using Solid-State NMR.

Chem. Lett., 2013, 42, 1323.