

所属・資格 化学科・教授

申請者氏名 浅地 哲夫

研究課題		水素結合分子錯体の分子運動と相転移
報告の概要	研究目的 および 研究概要	水素結合によって複数の分子が、結晶中で集合体を形成している場合がある。このような場合について、水素結合の温度変化と構成分子の運動状態の変化にどのような相関があるか、また分子運動と構造相転移との関係について調べる。具体的には DABCO(1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octane) と 2-Chlorobenzoic acid との 1 : 2 分子錯体中の DABCO 分子の分子運動と水素結合プロトンのプロトン移動について、 ¹ H NMR や ³⁵ Cl NQR のスピン格子緩和時間の温度変化測定から知見を得ることを試みる。
	研究の結果	DABCO 分子は、N-H...O 水素結合によって 2 つの 2-chlorobenzoic acid (2-CIBA) に結合し三量体を形成している。温度可変 X 線構造解析、DSC 測定、SHG 測定から $T_c = 323$ K に相転移をもつ強誘電体であることが報告されている。共鳴周波数 45.08 MHz で測定した ¹ H NMR のスピン格子緩和時間 T_1 の温度変化は、 $T = 210$ K 付近で T_1 極小値 0.052 s を示した。相転移温度 T_c において、 T_1 の温度変化曲線の勾配に変化が観測された。 ³⁵ Cl NQR のスピン格子緩和時間は約 280 K 以上で急激な減少を示した。
	研究の考察・反省	観測された T_1 極小は DABCO 分子の擬 3 回軸まわりの再配向運動によって説明できる。低温から相転移温度に近づくとき、 T_1 の温度変化曲線の勾配がきつくなるのは、運動の速さが非指数関数的に増大するためと予想される。低温相における T_1 の温度変化曲線を BPP の式を用いて解析し、運動の活性化エネルギー 22 kJ mol ⁻¹ および温度無限大における運動の相関時間として 5.2×10^{-15} s が得られる。運動の相関時間は T_c において 6×10^{-12} s に達する。運動の励起に伴って隣の三量体中の 2-CIBA との相互作用が弱まり、三量体が対称中心をもつようになり、強誘電体から常誘電体へ相転移するものと推測される。NQR スピン格子緩和時間の急激な減少は、高温になると三量体電子状態の遅い揺らぎが生じるようになることを示唆する。この揺らぎは、N-H...O 水素結合に関与するプロトンのダイナミクスと関係していると予想される。
研究発表 学会名 発表テーマ 年月日/場所 研究成果物 テーマ 誌名 巻・号 発行年月日 発行所・者	<p>※この欄は、本報告書提出時点で判明している事項についてご記入ください。</p> <p>研究成果物 Reorientation of deprotonated DABCO (1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octane) cation and proton transfer in organic ferroelectric adduct DABCO-2(2-Chlorobenzoic acid) Tetsuo Asaji Journal of Molecular Structure 1159 (2018) 174-178. DOI: 10.1016/j.molstruc.2018.01.050</p> <p>研究成果物 Reorientation of DABCO (1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octane) in halogen-bonded molecular complex DABCO-2(C₆F₅I) Tetsuo Asaji, Kosuke Shido, Hiroki Fujimori Journal of Molecular Structure 1169 (2018) 81-84. DOI: 10.1016/j.molstruc.2018.05.053</p>	