

所属・資格 化学科・教授

申請者氏名 浅地 哲夫

研究課題		結晶の動的構造と物性の相関
報告の概要	研究目的 および 研究概要	結晶中の分子・イオンの運動状態の変化と強誘電性など様々な物性の発現との間には密接な関係が予想される。様々な物質の機能発現や相転移の原動力となる分子運動を磁気共鳴分光学の観点から調べる。 <sup>1</sup> H NMR や <sup>35</sup> Cl NQR のスピン格子緩和時間の温度変化を測定し、その解析から分子運動の速さ（頻度）や運動の活性化エネルギーについて知見を得ることを試みる。
	研究の結果	有機陽イオンを含む金属塩は有機陽イオンの運動の励起に伴って、興味深い物性の変化を示すことが知られている。有機陽イオンとして4員環アンモニウムであるアゼチジニウムをもつ[(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> ][M(HCOO) <sub>3</sub> ] (M = Zn, Mg)結晶中の有機陽イオンの運動について実験データを詳しく解析した。 また、DABCO(1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octane)と安息香酸誘導体との1:2分子錯体を合成し、これら結晶中のDABCO分子の分子運動を <sup>1</sup> H NMRのスピン格子緩和時間T <sub>1</sub> の温度変化測定から調べた。DABCOと安息香酸誘導体との結合の性質とDABCO分子の再配向運動の活性化エネルギーとの間の相関について検討した。
	研究の考察・反省	DABCOと安息香酸誘導体との結合の性質の指標として、安息香酸誘導体のpK <sub>a</sub> からDABCOの共役酸H <sub>2</sub> DABCOのpK <sub>a</sub> を引いた値ΔpK <sub>a</sub> を用いると、良い相関が認められた。すなわち、ΔpK <sub>a</sub> が大きくなるほど活性化エネルギーが大きくなることがわかった。ΔpK <sub>a</sub> が大きいということは、安息香酸誘導体のpK <sub>a</sub> が大きいこと、すなわち、プロトン供与能が低下することを意味しており、DABCO分子へのプロトン移動が不完全である方が両者の結合が強くなっていることが予想された。完全にプロトン移動が起こって、完全なイオン結合になるよりも、プロトンが両者の中間にあって両者を結びつける状態、いわゆる水素結合状態に近づく方が両者の間の結合が強固であると理解できる。
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</p> <p>Ring-Puckering Motion of Azetidinium Cation in a Metal-Organic Perovskite [(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>][M(HCOO)<sub>3</sub>] (M = Zn, Mg) – A Thermal and <sup>1</sup>H NMR Relaxation Study – Tetsuo Asaji, Yoshiharu Ito, Hiroki Fujimori, and Biao Zhou The Journal of Physical Chemistry C <b>123</b> (2019) 4291-4298. DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b11789</p>	