

プロトン伝導性のイミダゾリウム—カンファースルホン酸塩におけるキラリティの効果

(東北大工¹・東北大院工²・東北大多元研³) ○佐藤千慧¹・三部宏平²・武田貴志^{2,3}・星野哲久^{2,3}・芥川智行^{2,3}

Effects of Chirality on the Proton Conducting Imidazolium - Camphorsulfonate Salts

(¹School of Engineering, Tohoku University, ²Graduate School of Engineering, Tohoku University, ³IMRAM, Tohoku University) ○Chisato Sato,¹ Kohei Sambe,² Takashi Takeda,^{2,3} Norihisa Hoshino,^{2,3} Tomoyuki Akutagawa^{2,3}

The introduction of chirality has a potential to exhibit unique molecular assemblies and physical properties. Herein, we focused on the proton conducting organic salts between imidazolium (Im^+) and chiral camphorsulfonates. Two salts of chiral 1*S* and racemic camphorsulfonate were evaluated to examine the effect of asymmetrical crystalline environments for the dynamic behavior and ionic conductivity. Both salts had the isostructural proton conducting pathways elongated at the zig-zag manner along the *b*- and *c*-axes, which also indicated the order-disorder type phase transitions due to the thermal activated molecular motion of Im^+ cations. After the phase transition to high temperature phase, the activation energies of the ionic conductivities for chiral and racemic salts were observed at 1.36 and 1.52 eV, respectively.

Keywords: Imidazolium; Proton conductivity; Camphorsulfonate; Chirality; Hydrogen-bond

キラリティの導入は、光学特性や電子物性などに影響を与える事が報告されている。本研究では、プロトン伝導性のイミダゾリウム (Im^+)カチオンの対アニオンとしてキラルなカンファースルフォネート (CS^-)を導入した(Im^+)(CS^-)塩に注目した。キラルな (Im^+)(1*S*- CS^-)とアキラルな (Im^+)(*Rac*- CS^-)結晶を作製し、キラリティがもたらす非対称な結晶空間が分子運動やプロトン伝導性に及ぼす効果について検討を行った。X線結晶構造解析の結果、(Im^+)(1*S*- CS^-)と(Im^+)(*Rac*- CS^-)は同形構造であり、ユニットセルの *b* および *c* 軸にジグザグ状のプロトン伝導パスを形成していた (図 1)。両塩は異なる温度で秩序—無秩序転移を示し、高温相ではプロトン伝導性が確認された。キラル体とラセミ体の活性化エネルギーは、それぞれ 1.36 と 1.52 eV であった (図 2)。

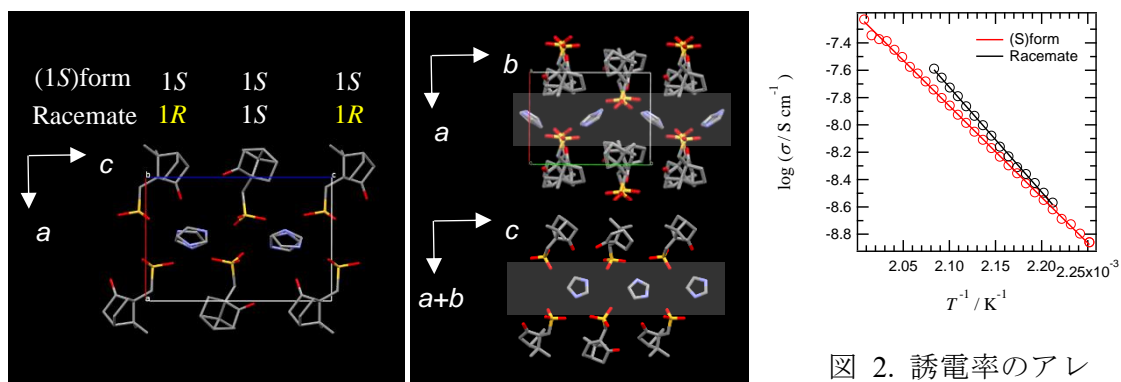


図 1. (Im^+)(CS^-)塩の結晶構造 (左) とプロトン伝導パス

図 2. 誘電率のアレニウスプロット