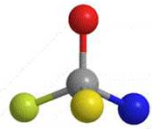


固液中間相（柔粘性結晶・Rotator結晶相・液晶相） 発現メカニズムの解明とイオン伝導体への応用



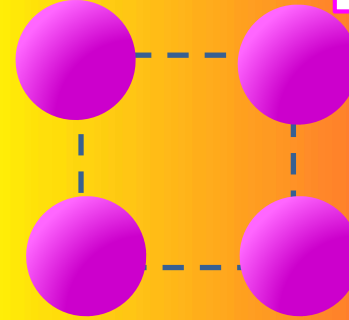
柔粘性結晶相

柔らかい性質を持つ結晶

分子の配向が融解（液体）
分子の重心位置は規則正しい（結晶）

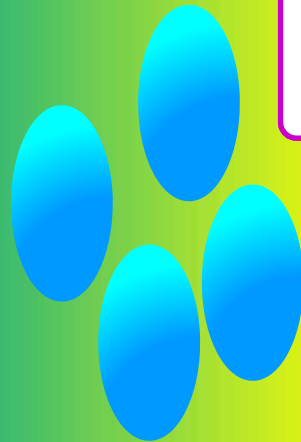
分子の運動状態をNMRで研究

固液中間相



結晶

多くの物質は温度を上げると、結晶相から液相に相転移します。しかし、ある条件を備えた物質は、結晶相と液相の間に固液中間相を持ちます。さらに分子の配向が先に融解する物質（柔粘性結晶）と分子の重心位置が先に融解する物質（液晶）に分けられますが、その発現メカニズムは未解明です。



Rotator結晶相

2次元柔粘性結晶（一軸回転運動）

液体

液晶相

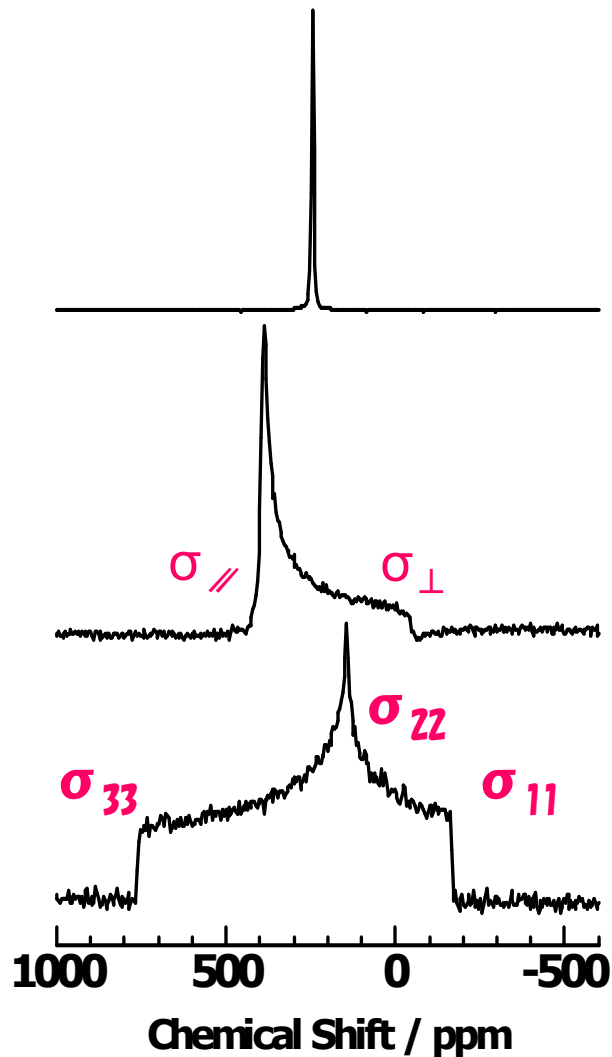
分子の配向は規則正しい（結晶）
分子の重心位置が融解（液体）

分子の運動状態と分子間相互作用を
NMRで研究

NMRの利点

分子の運動状態によりNMRスペクトルの線形・線幅が変わる

^{15}N NMR Spectra of K^{15}NO_2



等方回転運動

σ_{11} , σ_{22} , σ_{33} が平均化
柔軟性結晶

σ_{11} 軸周りの回転運動
(一軸回転運動)

σ_{22} と σ_{33} が平均化
Rotator結晶相

分子運動が束縛された状態

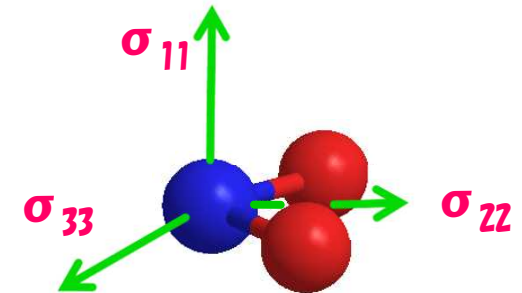
σ_{11} , σ_{22} , σ_{33} が平均化されない

下図のように電子密度が x, y, z 方向で異なる場合 ($\sigma_{11} \neq \sigma_{22} \neq \sigma_{33}$)、左下の線形が得られます (x, y, z 方向の電子密度に対応した線形)。

分子運動がおこると、左図中段・上段のように線形が変化します。



NMRの場合、線形と線幅から分子の運動状態を知ることができます。

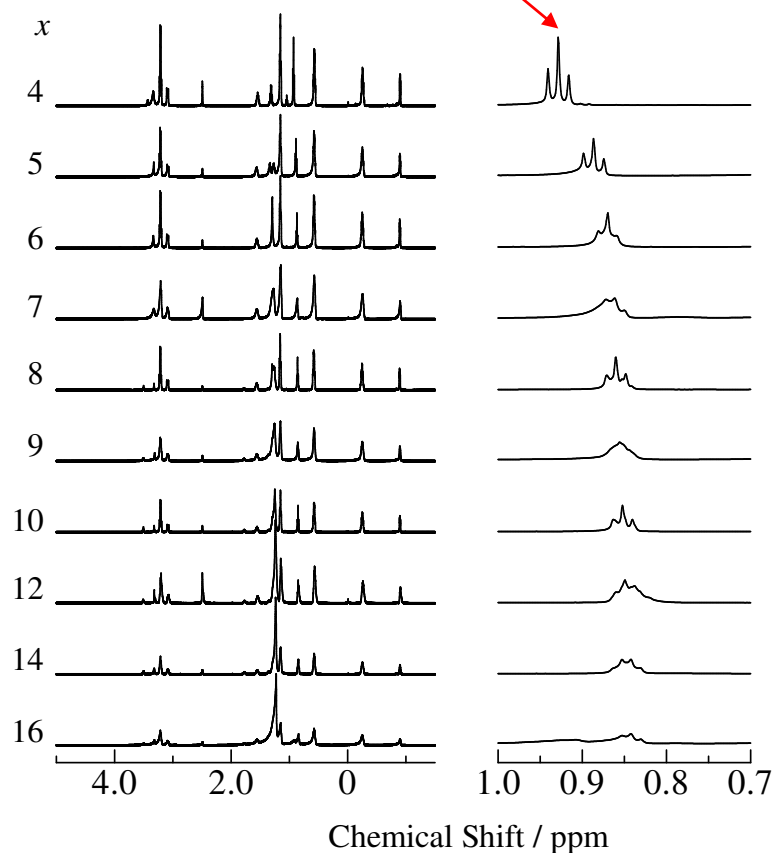
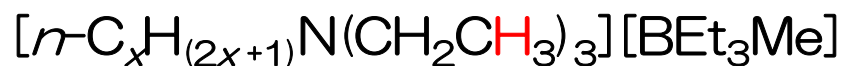


σ_{11} , σ_{22} , σ_{33} : 遮蔽テンソルの主値

NMRの利点

電子密度を反映する

^1H NMR Spectra of $[n\text{-C}_x\text{H}_{(2x+1)}\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3][\text{BEt}_3\text{Me}]$



アルキル鎖が長くなるほど、エチル基の末端 CH_3 基の電子密度が大きくなる。

↓
陽イオンの電子密度が大きい = イオン性が小さくなる。→ 分子間に働く相互作用が小さくなっていく。

↓
凝集体になった際、結晶性が失われていく。

($x > 7$ で液晶相)

($x = 6, 7$: Rotator結晶)

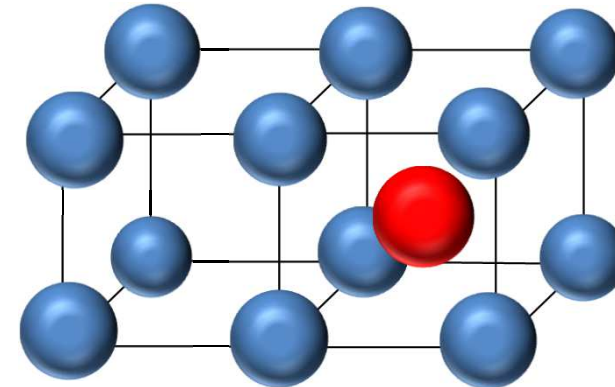
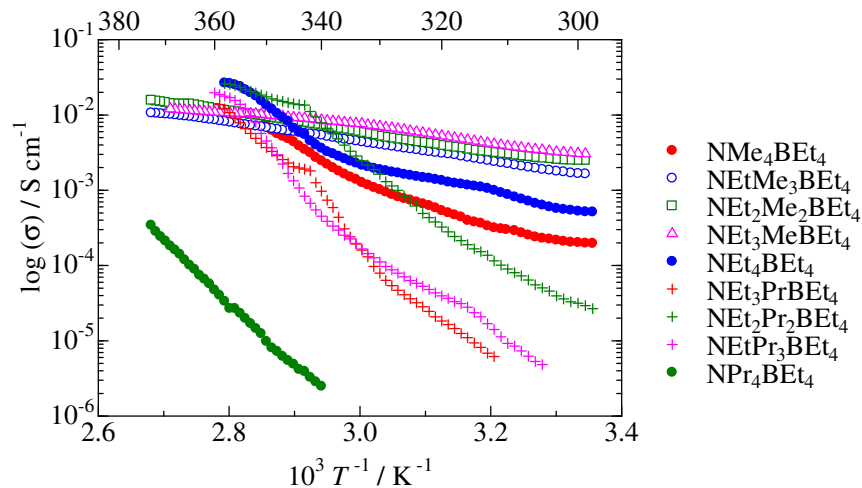
($x = 1 \sim 5$: 柔粘性結晶)

T. Hayasaki, S. Hirakawa, and H. Honda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2013**, 86, 993.

Y. Yamada, E. Kashimoto, and H. Honda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2019**, in Press.

柔粘性イオン結晶・イオン性液晶 イオン伝導体になる → 次世代電池に応用可能

電気伝導度測定の結果



イオン拡散 → 伝導性

どんな結晶にも必ず格子欠陥があります（右上図で赤のイオンが左側でない）。柔粘性イオン結晶の場合、格子欠陥にイオンがジャンプできるので、イオン伝導体としての性質を持ちます。

左上図のように $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ といった大きなイオン伝導性を示すので、全固体電池に応用が期待されています。

柔粘性イオン結晶に関する論文

- Y. Yamada, E. Kashimoto, and H. Honda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2019**, *in Press*.
- Y. Kotani and H. Honda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2019**, 92, 768.
- S. Hirakawa, Y. Kotani, T. Hayasaki, and H. Honda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2015**, 88, 1735.
- S. Hirakawa and H. Honda, *Z. Naturforsch.*, **2015**, 70, 521.
- S. Hirakawa, Y. Morimoto, and H. Honda, *Hyperfine Interactions*, **2015**, 230, 101.
- T. Hayasaki, S. Hirakawa, and H. Honda, *Z. Naturforsch.*, **2014**, 69a, 433.
- T. Hayasaki, S. Hirakawa, and H. Honda, *Am. Chem. Sci. J.*, **2014**, 4, 745.
- T. Hayasaki, S. Hirakawa, and H. Honda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2013**, 86, 993.
- T. Hayasaki, H. Honda, and S. Hirakawa, *Hyperfine Interactions*, **2013**, 222, 27.
- H. Honda, *Z. Naturforsch.*, **2007**, 62a, 633.
- H. Honda, S. Ishimaru, and R. Ikeda, *Z. Naturforsch.*, **1999**, 54a, 519.
- N Onoda-Yamamuro, H. Honda, R. Ikeda, *et. al.*, *J. Phys. Condence Matter*, **1998**, 10, 3341.
- H. Honda, N. Onoda-Yamamuro, S. Ishimaru, *et. al.*, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **1998**, 102, 148.
- H. Honda, M. Kenmotsu, N. Onoda-Yamamuro, *et. al.*, *Z. Naturforsch.*, **1996**, 51a, 761.
- H. Honda, S. Ishimaru, N. Onoda-Yamamuro, and R. Ikeda, *Z. Naturforsch.*, **1995**, 50a, 871.
- H. Honda, M. Kenmotsu, H. Ohki, *et. al.*, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **1995**, 99, 1009.
- M. Kenmotsu, H. Honda, H. Ohki, *et. al.*, *Z. Naturforsch.*, **1994**, 49a, 247.

分子が激しく運動している結晶－柔粘性結晶(Plastic Crystal) 化学と教育 64巻 (2016) p.216