

TEMPO ラジカル基を有する常磁性イオン液体の開発

(京大院理*・京大低物セ***) 田中博房*・吉田幸大*・斎藤軍治***)

【序】

イオン液体は蒸気圧が極めて低い、電気伝導性が高い、液体温度範囲が広いなどの特徴を持っており、構成イオンの選択や化学修飾により多様な機能を発現させることが可能である。当研究室ではこれまで多機能性イオン液体の開発を目的として、高伝導性・常磁性イオン液体 [EMI][FeCl₄]などを報告している¹⁾。しかし、磁性スピンを担っているのが無機イオンであるため、化学修飾による液体物性の制御が困難であった。

そこで本研究では、修飾可能な有機分子から成る常磁性イオン液体の開発を目指し、有機ラジカル分子 2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy-4-sulfate陰イオン (TEMPO-OSO₃、図1)と 1-alkyl-3-methylimidazolium陽イオン(RMI、図1)を用いて、イオン液体の合成を試みた²⁾。

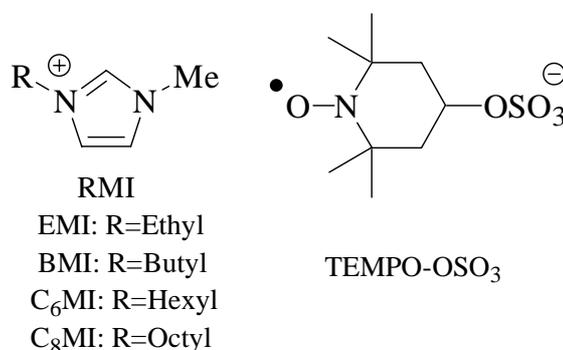


図1. C_nMIとTEMPO-OSO₃の分子構造

【実験】

TEMPO-OHよりNa[TEMPO-OSO₃]・H₂Oを合成し³⁾、アセトンで再結晶したNa[TEMPO-OSO₃]・H₂Oと[RMI]Clの複分解によって[RMI][TEMPO-OSO₃]を合成した(RMI: EMI, BMI, C₆MI, C₈MI)。生成物は酢酸エチル/水、もしくはクロロホルム/水により分液精製した。収率は72%~95%であった。¹H-NMR、IR、エネルギー分散型X線分析(EDS)、及び元素分析により同定し、DSC、交流インピーダンス、ESR、SQUID測定より熱的特性、イオン伝導性、磁性を評価した。

【結果と考察】

1は赤色固体(融点57°C)として得られ、急冷により-22°C以下でガラス状態を示した(表1)。一方、長いアルキル鎖を有する2-4は赤色粘性液体として得られた。1-4はいずれも比較的高いガラス転移温度(-22~-31°C)を持っており、TEMPO基の高い凝集力を示唆している。

粘性ならびにイオン伝導性はArrhenius的溫度依存性を示した。アルキル鎖間のvan der Waals

表1. [RMI][TEMPO-OSO₃]の物性

	陽イオン	ガラス転移点 /°C	融点 /°C	分解点 /°C	イオン伝導度(70°C) /S cm ⁻¹	有効磁気モーメント(70°C) /μ _B
1	EMI	-22 ^a	57	ca. 200	2.0 × 10 ⁻⁴	1.72
2	BMI	-27	- ^b	ca. 230	1.4 × 10 ⁻⁴	1.73
3	C ₆ MI	-27	- ^b	ca. 220	7.8 × 10 ⁻⁵	1.68
4	C ₈ MI	-31	- ^b	ca. 210	4.4 × 10 ⁻⁵	1.61

^a急冷(-30°C min⁻¹)により観測、^b観測されず

相互作用や分子サイズの増加のため、アルキル鎖が長くなるにつれて伝導性が低下している。高いインピーダンスのため、1の融点(57 °C)近傍におけるインピーダンス測定はできていないが、融点以上の60 °Cから64 °Cまで伝導度の大きな増加が観測された。現在、インピーダンス測定用セルの改良を行っている。

1 - 4のneat状態における室温ESRスペクトルは、いずれもLorentz型信号を示した(図2)。g因子は2.0067~2.0068と見積もられ、ニトロキシド系ラジカルの値とよく一致している。線幅 ΔH_{pp} はアルキル鎖が短くなるにつれて1.62 mT(4)から1.14 mT(1)に小さくなる。これはアルキル鎖長とともに、neat状態でのスピンの濃度が下がることによる、交換による先鋭化のためだと考えられる。また、すべての塩は 1×10^{-3} Mの CHCl_3 溶液中で、TEMPOラジカルの ^{14}N 核スピン($I=1$)による超微細構造($A_N=1.59 \sim 1.60$ mT)を持つESR信号を示した(図3)。

1 - 4の静磁化率測定を0.1 Tの磁場下で行った。有効磁気モーメントは $1.61 \sim 1.73 \mu_B$ (70 °C)と見積もられ、90%以上の $S=1/2$ ラジカルに対応する。Curie-Weiss則によく合致し、Curie定数は $0.33 \sim 0.39 \text{ emu K mol}^{-1}$ 、Weiss温度は $-0.46 \sim -4.3 \text{ K}$ と見積もられた。 χT (χ : 磁化率)は約50 K以下でTEMPOラジカル間の反強磁性相互作用によって減少し、1.9 Kまで長距離秩序は見られなかった。1は融点(57 °C)付近で χT の値が $0.02 \text{ emu K mol}^{-1}$ 上昇した(図4)。これはスピン対を生成していた一部のTEMPO-OSO₃陰イオンが融解に伴い解離したためと考えられる。しかし、[EMI][FeCl₄]や[EMI][FeBr₄]では融解による χT の減少($0.02 \sim 0.05 \text{ emu K mol}^{-1}$)を観測しており¹⁾、この違いについては現在検討中である。

【参考文献】

- 1) (a) 齊藤軍治, イオン性液体 - 開発の最前線と未来 -, 大野弘幸監修, シーエムシー出版, pp.137-143 (2003). (b) Y. Yoshida, A. Otsuka, G. Saito, S. Natsume, E. Nishibori, M. Tanaka, M. Sakata, M. Takahashi, T. Yoko, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2005**, 78, 1921. (c) Y. Yoshida, G. Saito, *J. Mater. Chem.* **2006**, 16, 1254.
- 2) Y. Yoshida, H. Tanaka, G. Saito, *Chem. Lett.*, in press.
- 3) H. Akutsu, J. Yamada, S. Nakatsuji, *Synth. Met.* **2001**, 120, 871.

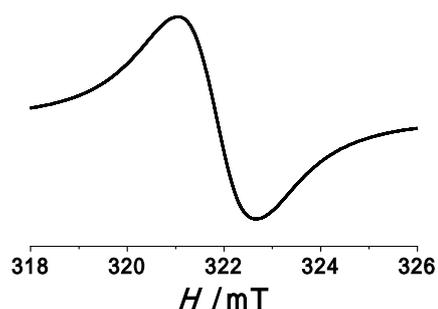


図2. 4のneat状態の室温ESRスペクトル

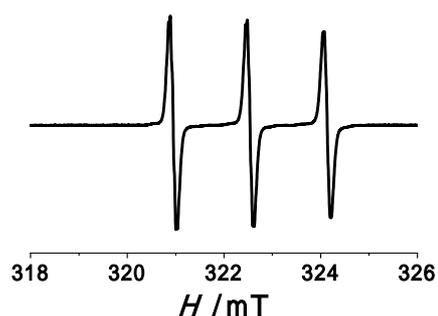


図3. 4の 1×10^{-3} M CHCl_3 溶液中の室温ESRスペクトル

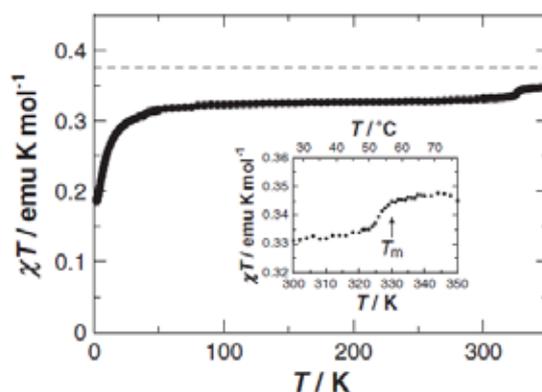


図4. 1の昇温過程における χT の温度依存性(χ : 磁化率)。点線は $S=1/2$ スピンに対応した χT 値($0.375 \text{ emu K mol}^{-1}$)