

フェロセニウム系イオン液体の構造に関する理論的研究

(京大院工¹、京都大学 触媒・電池元素戦略ユニット²) ○野口純樹¹、佐藤啓文^{1,2}

Theoretical study on the structure of ferrocenium-based ionic liquids

(Dept. Molecular Engineering, Graduate School of Engineering, Kyoto University¹,ESICB, Kyoto University²) ○Junki Noguchi¹, Hirofumi Sato^{1,2}

【序】

イオン液体は室温で液体として存在する塩を指し、一般に耐熱性、不揮発性、導電性などの有機溶媒にはない多彩な特徴を持つことが知られている。中でも、フェロセニウム系イオン液体は Fe(III) に由来する特徴的な磁性を持つことが確認されており、磁気メモリ等への応用が期待されている^[1]。Fig. 1 のように、弱磁場中でイオン液体を冷却して凝固させた場合は χT の上昇が小さいのに対し、強磁場中では χT が大きく上昇する。弱磁場中の凝固では多結晶が生成し、強磁場中では配向の整った単結晶が得られることが確かめられており、フェロセニウムカチオンが磁気異方性を持っているために強磁場中においては磁場の向きに沿って分子の配向が揃うと考えられている。本研究ではその異方性に着目し、理論計算から融点付近のイオン液体の液体構造の解析を行う。

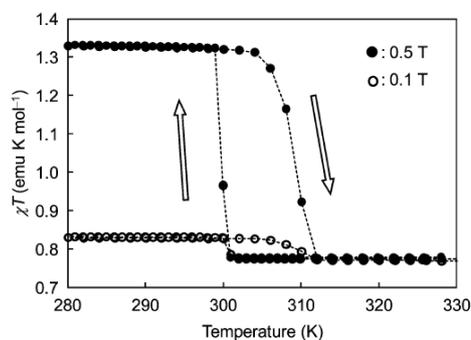


Fig. 1.

[butyloctamethylferrocenium][TFSA] の温度磁化率曲線 (融点 299K)^[1]

【計算方法】

[Fe(Cp)₂]⁺、[TFSA]⁻ についてそれぞれ孤立系で構造最適化を行った。基底関数は DZVP、計算方法は B3LYP 法を用い、Gaussian 09 で計算を行った。[Fe(Cp)₂]⁺ に関しては GAMESS を用いて CASSCF 計算を行い、Spin-Orbit Coupling と 1.0T の外部磁場の影響を加えた波動関数を得た。

また、RISM-VV 計算を行い、液体中での各イオンの動径分布を求めた。それぞれの CH と CF₃ は united atom として扱い、温度は 430K(融点 405K^[2])、数密度は $2.183 \times 10^{-3} \text{ \AA}^{-3}$ とし、各サイトの電荷は MK 電荷を用いた。

【結果と考察】

[Fe(Cp)₂]⁺、[TFSA]⁻ の最適構造を Fig. 2 に示す。[Fe(Cp)₂]⁺ は 2 つの Cp 環の配座について重なり型とねじれ型の 2 通りが考えられるが、重なり型が最安定構造となり、ねじれ型は 0.4 kcal/mol 不安定であった。

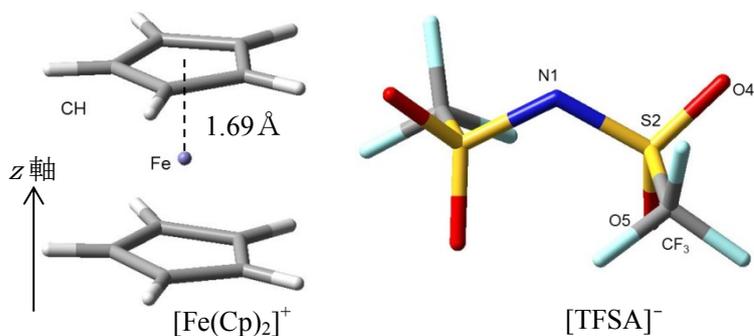


Fig. 2. 各イオンの構造

また、 $[\text{Fe}(\text{Cp})_2]^+$ の最高占有軌道では Fe の d_{xy} と $d_{x^2-y^2}$ の 2 軌道が縮退しており、3 電子が占有する 2E_g 状態をとっていることが分かった。

次に、 $[\text{Fe}(\text{Cp})_2]^+$ の CASSCF 計算を行った。Active space は 2 軌道 3 電子とし、擬縮退した 2 状態を状態平均して計算した。外部磁場を i 軸方向 ($i = x, y, z$) から印加したときの最安定状態の相対エネルギー ΔE_i と応答するスピンの期待値 $\langle S_i \rangle$ を Table 1 に示す。 z 軸方向から磁場がかかった時が最も安定化が大きく、この結果から z 軸が磁化容易軸であることが分かった。これは磁化率測定の実験で得られた容易軸方向と一致している。また、 x, y 軸方向の磁場にスピンのみが全く応答しないことからスピンは外部磁場の方向に因らず容易軸方向に向いていることが明らかになった。

Table 1.

外部磁場に対するカチオンの応答

磁場の方向 i	$\Delta E_i (\text{cm}^{-1})$	$\langle S_i \rangle$
x	0.00	0.00
y	0.00	0.00
z	-0.46	0.50

Table 2 には RISM-VV 計算に用いた各サイトの電荷を示し、計算の結果から得られた Fe-TFSA 各サイト間と CH-TFSA 各サイト間の動径分布関数をそれぞれ Fig. 3 と Fig. 4 に示した。グラフから Fe、CH 共に最も近接しているのは O 原子であることが分かった。両者を照らし合わせると、Fe から 3.5 \AA のショルダーの部分では x, y 軸方向から、Fe から 5 \AA のピークの部分では z 軸方向から O 原子が接近していると推測することができる。

Table 2. 各サイトの電荷 δ

サイト	$\delta/ e $
Fe	0.29
CH	0.07
N	-0.34 ^[3]
S	0.78 ^[3]
O	-0.50 ^[3]
CF ₃	-0.12 ^[3]

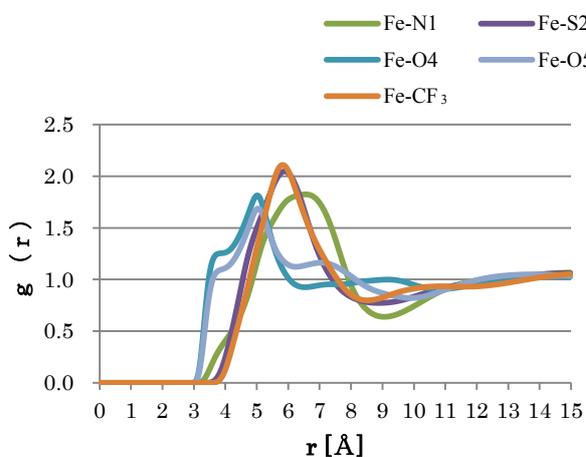


Fig. 3. Fe から TFSA 各サイトの動径分布

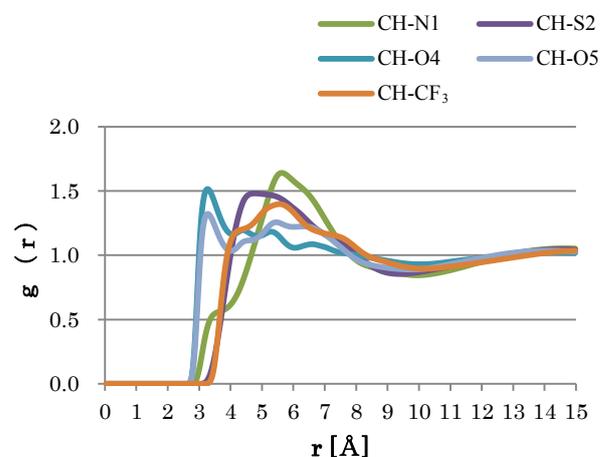


Fig. 4. CH から TFSA 各サイトの動径分布

【文献】

- [1] Y. Funasako, T. Mochida, T. Inagaki, T. Sakurai, H. Ohta, K. Furukawa, T. Nakamura, *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 4475 – 4477.
- [2] T. Inagaki, T. Mochida, M. Takahashi, C. Kanadani, T. Saito, D. Kuwahara, *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 6795 – 6804.
- [3] X. Zhong, Z. Liu, D. Cao, *J. Phys. Chem. B* **2011**, 115, 10027–10040.