

【序】 イオン液体は、イオンだけで構成され常温で液体となる一連の化合物である。イオン液体の液体構造については不明な点が多く、「なぜ、イオンだけで構成されているにもかかわらず融点が常温以下になるか」という疑問は解明されていない。これまでの我々の研究により、

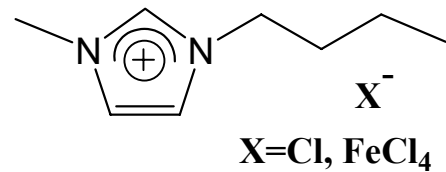
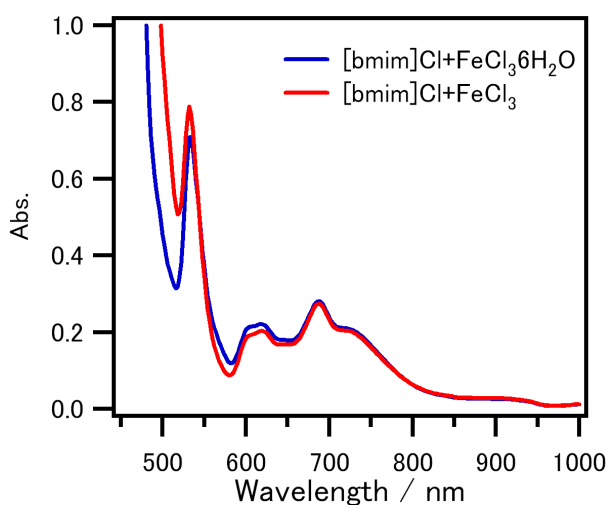
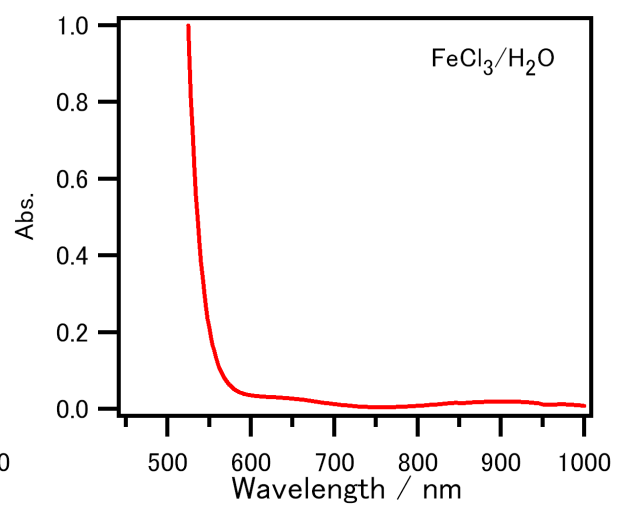


図 1

[bmim]Cl ([bmim] : 1-n-butyl-3-methyl-imidzolium, Cl : chloride) (図 1) を代表とするイオン液体にはカチオンがカラム構造を形成し、そのカラム間にアニオンが収容された局所構造の存在の可能性が指摘されている。¹⁾ そこで本研究では、このような液体構造に着目し、カチオンを[bmim]⁺とし、鉄を含むアニオンを用いることで磁性を有するイオン液体が生成するのではないかと考え、[bmim]FeCl₄ (FeCl₄ : ferritetrachloride) (図 1) を合成した。その結果、予想どおり[bmim]FeCl₄は磁石に反応を示した。[bmim]FeCl₄の磁化率を予備的に測定し、液体構造について紫外可視吸収分光と近赤外ラマン分光を用いて調べたので報告する。

【実験】 [bmim]FeCl₄の合成は、第一段階として[bmim]Clをメチルイミダゾールとクロロブタンから合成し単結晶化し精製した。単結晶化した[bmim]Clと無水塩化鉄 FeCl₃または塩化鉄六水和物 FeCl₃·6H₂Oを1 : 1のモル比で固体のまま室温で混合することで[bmim]FeCl₄を得た。[bmim]Cl、FeCl₃と FeCl₃·6H₂Oは吸湿性があるためすべて操作は乾燥窒素置換したグローブボックス中で行った。

近赤外ラマンスペクトルの測定には、Q-switched Nd:YAG レーザーの基本波 (1064 nm、10 kHz、100 ns) を励起光とし、試料への入射光に対して 90 度方向の散乱光を分光器で波長分解し、光電面に InP/InGaAsP を用いた近赤外イメージインテンシファイア付き CCD (浜松ホトニクス製) で検出した。近赤外の励起光を用いることにより、試料中に含まれる極微量の不純物からの蛍光を回避して、良好な S/N 比のラマンスペクトルを得ることができた。

図2 [bmim]FeCl₄の紫外可視吸収スペクトル図3 FeCl₃水溶液の紫外可視吸収スペクトル

[bmim]FeCl₄ のアニオンが FeCl₄⁻であることを確認するため紫外可視吸収スペクトルを測定した。比較のために FeCl₃ の水溶液の紫外可視吸収スペクトルを測定した。紫外可視吸収スペクトルは U-3500(日立)を用いて測定した。

磁化率の測定は、[bmim]FeCl₄ (0.18 g) を綿にしみ込ませた状態で行った。SQUID 磁化測定装置 (MPMS-5S) を用いて測定した。

【結果と考察】 磁性イオン液体

[bmim]FeCl₄ の合成では、いずれの塩化鉄も混合すると[bmim]Cl と接触している部分からすぐに液化した。FeCl₃を用いたときは一層の濃褐色の液体となった。一方、FeCl₃·6H₂Oを用いたときには二層の液体となり濃褐色の液相と黄色の液相となった。濃褐色の液相は[bmim]FeCl₄層であり、黄色の液相は水層であった。[bmim]FeCl₄は水と分離することがわかり、水層の混濁がなくなってから[bmim]FeCl₄と水層を分離した。それぞれの塩化鉄から合成した[bmim]FeCl₄の紫外可視吸収スペクトルは同様なピークを示した(図2)。可視領域にカチオンの吸収はないので、アニオンは同一であることがわかった(図2)。[bmim]FeCl₄の紫外可視吸収スペクトルは FeCl₃ 水溶液の紫外可視吸収スペクトルとまったく異なり、既知の FeCl₄⁻のスペクトルと一致することから、アニオンが FeCl₄⁻であることを確認できた(図2、図3)。[bmim]FeCl₄のラマンスペクトルは、FeCl₄アニオンに帰属されるバンド強度が非常に大きく、400 cm⁻¹以上の領域では[bmim]Clのラマンスペクトルとよく似ている(図4)。[bmim]Clのラマンスペクトルとの相似から[bmim]FeCl₄にも部分的にカチオンがカラム構造を形成している液体構造が存在するものと考えられる(図4)。[bmim]FeCl₄は磁石に反応する。FeCl₃·6H₂Oを用いて合成したときにできた二層の液体で[bmim]FeCl₄層が磁石に引き付けられることが顕著に確認できた。[bmim]FeCl₄の磁化率測定は綿に液体をしみ込ませて行ったので、予備的な値であるが約 37×10⁻⁶ cm³g⁻¹となった。比較のために四つの化合物の室温での質量磁化率を示した(表1)。[bmim]FeCl₄の質量磁化率は水よりも2桁も大きく、固体である硫酸銅よりも1桁も大きく、[bmim]FeCl₄は液体として極めて大きな磁気モーメントを持つことがわかった。

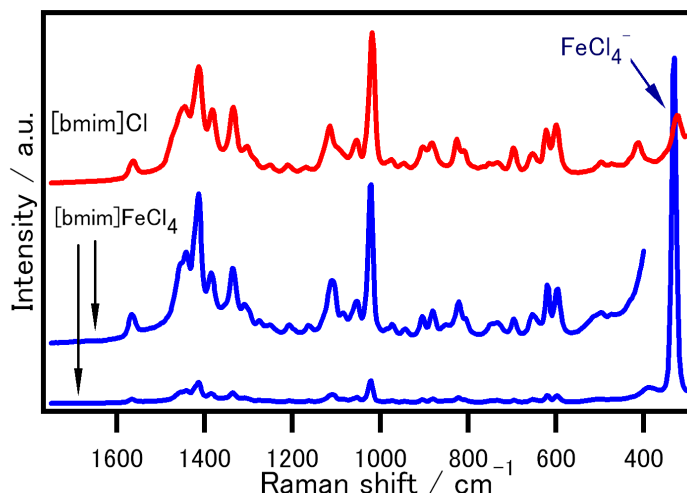


図4 [bmim]Clと[bmim]FeCl₄のラマンスペクトル

	質量磁化率 (10 ⁻⁶ cm ³ g ⁻¹)
[bmim]FeCl ₄	37.0
水	-0.72
硫酸銅	6.3
ベンゼン	-0.712
鉄アンモニウム ミョウバン	13.6

表1 質量磁化率

【謝辞】 磁化率は、東京大学低温センターの共同利用装置で測定していただきました。

【参考文献】

1) H. Katayanagi, S. Hayashi, H. Hamaguchi, K. Nishikawa, Chem. Phys. Lett. 119, 460-464 (2004).