

# 1A19 磁性イオン液体 (bmim [FeCl<sub>4</sub>], nbmim [FeCl<sub>4</sub>]) の構造と熱的磁氣的性質

○ 林 賢<sup>1</sup>・Saha Satyen<sup>1</sup>・稲村 泰弘<sup>2</sup>・榎原 俊郎<sup>2</sup>・山室 修<sup>2</sup>・濱口 宏夫<sup>1</sup>  
 ( <sup>1</sup>東大院理・<sup>2</sup>東大物性研 )

【序】 「イオン液体」は、イオンのみから構成されるにもかかわらず常温で液体となる一連の化合物の総称である。これまでの bmim<sup>+</sup> (1-n-butyl-3-methyl-imidazolium) をカチオンとするイオン液体についての一連の研究から液体

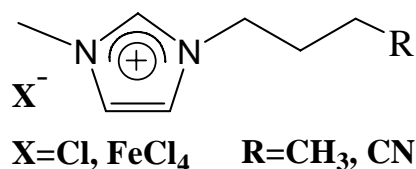
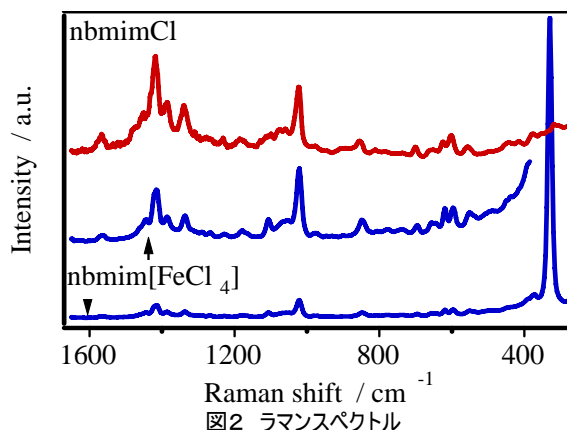


図1 構造式 bmim<sup>+</sup>, nbmim<sup>+</sup>

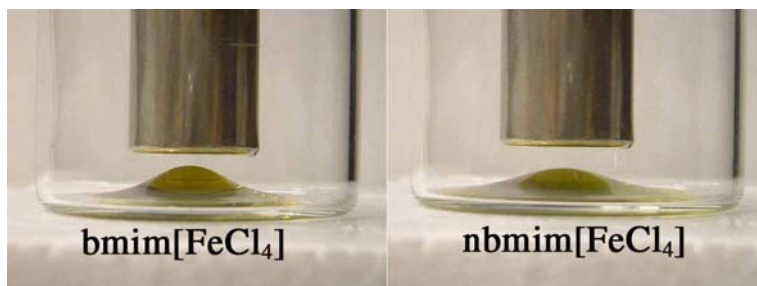
構造について理解が深まりつつある。我々は、bmim<sup>+</sup> をカチオンとするイオン液体には、分子内回転異性を伴う複数の局所構造 (規則的なメソスコピック構造) が存在するのではないかと考えている。そこで、鉄を含むアニオンを用いることで、興味ある磁気特性を示すイオン液体を生成することができる可能性があると考え、bmim[FeCl<sub>4</sub>] を合成し、(図 1) その性質を調べた。すでに bmim[FeCl<sub>4</sub>] が強く磁石に反応すること、また室温での磁化率、ラマンスペクトル等を報告した<sup>1)</sup>。本研究ではさらにカチオンを nbmim<sup>+</sup> (1-butyrionitrile-3-methylimidazolium) に変えた nbmim[FeCl<sub>4</sub>] を合成し(図 1)、ラマン分光等により同定した。基礎物性を調べるため bmim[FeCl<sub>4</sub>] と nbmim[FeCl<sub>4</sub>] の磁化測定、熱測定を行った。また、室温での bmim[FeCl<sub>4</sub>] と nbmim[FeCl<sub>4</sub>] の磁石に対する反応を比較した。

【実験】 nbmim[FeCl<sub>4</sub>] の合成は bmim[FeCl<sub>4</sub>] と同様に二段階で行った。一段階目にメチルイミダゾールと 1-クロロブチロニトリルから白色固体の nbmimCl を合成した。二段階目に nbmimCl と無水塩化鉄 FeCl<sub>3</sub> を 1 : 1 のモル比で固体のまま室温で混合し濃褐色液体の nbmim[FeCl<sub>4</sub>] を得た。nbmim[FeCl<sub>4</sub>] の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 (図 2)。bmim[FeCl<sub>4</sub>]、nbmim[FeCl<sub>4</sub>] の相変化を調べるため、断熱型熱量計を用いてモル熱容量を測定した。磁化測定には bmim[FeCl<sub>4</sub>]、nbmim[FeCl<sub>4</sub>] をセルロースのカプセルに入れ、SQUID 磁化測定装置 (MPMS-5S) を用いた。それぞれの試料の 300 K における磁化の磁場依存性 (-1T ~ 1T) と、磁化率の温度依存性



(5 から 350 K) を測定した。

**【結果と考察】** 合成された濃褐色液体のラマンスペクトルには、 $330\text{ cm}^{-1}$  に  $\text{FeCl}_4^-$  帰属されるバンドがあり、アニオンは  $\text{FeCl}_4^-$  であることがわかった



(図 2)。また、 $400\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$  領域のラマンスペクトルを拡大し、一段階目で合成した nbmimCl の液体のラマンスペクトルと比較すると非常によく似ていることからカチオンが nbmim<sup>+</sup> であることがわかり、合成された濃褐色液体は nbmim[FeCl<sub>4</sub>] であると同定できた (図 2)。

どちらの磁性イオン液体も磁石に反応し、室温では bmim[FeCl<sub>4</sub>] がより強く磁石に反応した。上の写真に示したように、磁石とガラスの底面との距離を 4.7 mm に固定すると bmim[FeCl<sub>4</sub>] では磁石と液面の距離は 1.5 mm であるのに対し nbmim[FeCl<sub>4</sub>] では、3.0 mm であった。しかし、300 K におけるモル磁化率は bmim[FeCl<sub>4</sub>] は  $0.0137\text{ emu/mol}$ , nbmim[FeCl<sub>4</sub>] は  $0.0146\text{ emu/mol}$  であり、モル磁化率は大きな差がないことがわかった。磁性イオン液体の磁石に対する反応は、粘度、表面張力などの様々な要因によって決まるものと考えられる。

熱測定の結果から、bmim[FeCl<sub>4</sub>] の融点は 264.6 K であり、ガラス転移温度は 182 K であることがわかった (図 3.1)。一方、nbmim [FeCl<sub>4</sub>] の融点は二つ観測され 308 K と 294.6 K であり、ガラス転移温度は 200 K であることがわかった (図 3.2)。この結果から二つの磁性イオン液体はガラスなることがわかった。また、nbmim [FeCl<sub>4</sub>] の融点が 308 K であることから室温付近では nbmim [FeCl<sub>4</sub>] は過冷却状態であり、nbmim [FeCl<sub>4</sub>] は bmim [FeCl<sub>4</sub>] より粘度が高くなると考えられる。

二つの磁性イオン液体の磁氣的挙動は同様な振る舞いを示し、磁化の磁場依存性は直線的に変化し、磁化率の温度依存性は常磁性的挙動を示した (図 4)。また、bmim[FeCl<sub>4</sub>] と nbmim[FeCl<sub>4</sub>] の磁化率の逆数プロットは直線的であり、ワイス温度はいずれも約 -4 K であり反強磁性相互作用があることがわかった。

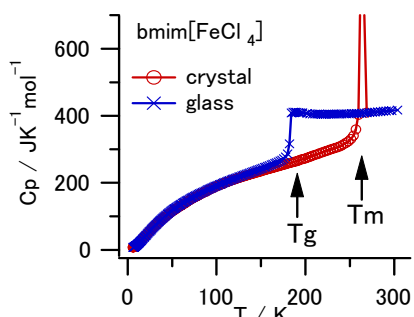


図3.1 モル熱容量の温度依存性

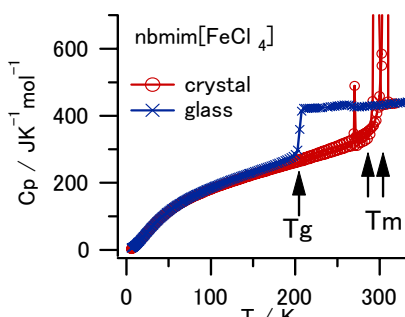


図3.2 モル熱容量の温度依存性

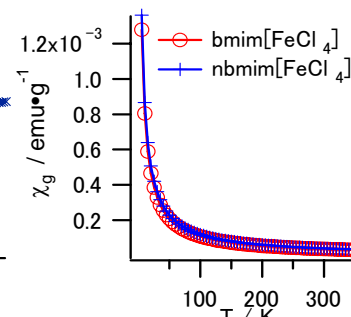


図4 磁化率の温度依存性

**【参考文献】**

1 ) S.Hayashi, H. Hamaguchi Chem. Lett.vol.33 No.12 1590-1591