

蛍光および磁性特性を有するイオン液体の開発

(京大院理¹, 京大化研²) 吉田幸大¹, 斎藤軍治¹, 平松孝章², 佐藤直樹²

【序】室温溶融塩、特に 1,3-ジアルキルイミダゾリウム陽イオン(C_nMI , 図 1)から成るイオン液体を物性研究の視点から見た場合、最大の魅力はその優れたイオン伝導性である。実用面に関しても、湿式太陽電池や電気二重層キャパシタなどの電気化学デバイスへの応用には、高いイオン伝導性が要求される。当研究室でもこれまで、 $[C_2MI][N(CN)_2]$ が単純型イオン液体としては最も高いイオン伝導度($2.7 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$)をもつことを報告している[1]。本討論会では、-1 価の金属錯体がもつ多彩な電子状態に由来する機能性発現に着目した、高導電性に加え常磁性[2,3]や蛍光特性[4]を有する複合機能性イオン液体の開発について報告する。

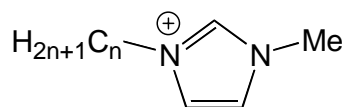


図 1. 1,3-ジアルキルイミダゾリウム (C_nMI)陽イオンの分子構造

【実験】

・**常磁性イオン液体**：4 種の C_nMI 陽イオン($n = 2, 4, 6, 8$)と 2 種の FeX_4 陰イオン($X: Cl, Br$)から成る計 8 種の塩を作製した。いずれの塩も等量の $[C_nMI]X$ と FeX_3 をグローブボックス中で混合し、数日間攪拌することにより得た。同定は元素分析ならびに 1H NMR 測定より行なった。

・**蛍光イオン液体**：5 種の C_nMI 陽イオン($n = 0, 2, 4, 6, 8$)との $Au(CN)_2$ 塩を作製した。いずれの塩も乾燥 Me_2CO 中での $[C_nMI]Cl$ と $K[Au(CN)_2]$ の複分解法より作製し、固体 HMI 塩($n=0$)ならびに C_2MI 塩は $AcOEt$ からの再結晶により、液体 C_4MI 塩、 C_6MI 塩ならびに C_8MI 塩は CH_2Cl_2/H_2O 溶液を用いた分離・抽出により精製した。同定は元素分析、EDX ならびに 1H NMR 測定より行なった。

【結果と考察】

・**常磁性イオン液体**： $[C_2MI][FeBr_4]$ (融点 $46^\circ C$) 以外は全て室温溶融塩で、静磁化率(χ)測定から、有効磁気モーメントは室温で $5.7-5.9\mu_B$ と見積もられた。これは高スピン状態の $Fe(III)$ イオン (spin-only 値: $5.92\mu_B$) に帰属でき、いずれの塩も温度低下とともに反強磁性的相互作用による χT 値の減少を示す。凝固後、 $[C_2MI][FeCl_4]$ と $[C_2MI][FeBr_4]$ はそれぞれ 4.2 K、12.5 K 以下で反強磁性秩序を示す。7 種の室温溶融塩の中では、 $[C_2MI][FeCl_4]$ が最も高いイオン伝導度($2.0 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ at $25^\circ C$)ならびに低い粘度(18 cP at $25^\circ C$)を示す。アルキル鎖長の増加とともにイオン伝

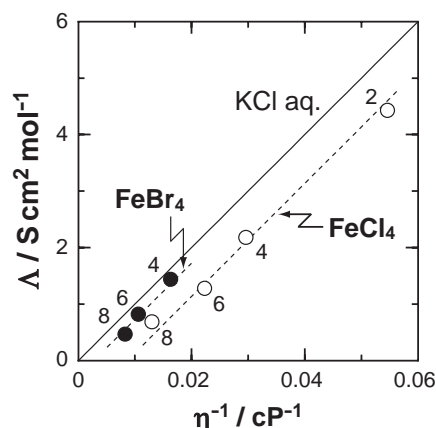


図 2. $[C_nMI][FeX_4]$ の粘性(η)の逆数-モル伝導度(Λ)プロット(図中の数字は n 値)。実線は希釈 KCl 水溶液のデータから導出された理想 Walden ライン

導性は減少し、また FeBr₄ 塩よりも FeCl₄ 塩の方が高い導電性を示す。唯一室温よりも高い融点をもつ[C₂MI][FeBr₄]は、融解により 2 桁程度のイオン伝導度の上昇を示す ($6.5 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ at 30 °C \rightarrow $2.1 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ at 60 °C)。7 種の室温溶融塩のモル伝導度 (Λ)と粘度(η)の逆数の関係(Walden プロット)を図 2 に示す。いずれの塩も、会合体形成を無視できる希釈 KCl 水溶液のデータから導出された理想 Walden ラインよりも下側にプロットされる。これは電氣的に中性な会合体が形成することによってイオン伝導性が低下することに起因し、KCl 水溶液の $\Lambda\eta$ 値からのズレ $\Delta(\Lambda\eta)$ を会合体に関するパラメータと見なすことができる。図 2 より、アルキル鎖長とともに $\Delta(\Lambda\eta)$ が増大しており、会合体形成が促進されていることが分かる。FeBr₄ 塩の $\Delta(\Lambda\eta)$ が FeCl₄ 塩よりも小さいのは、FeBr₄ 塩の方が電子雲拡大効果が顕著で、またモル濃度が小さいため、会合体形成が抑制されるためだと考えられる。

・**蛍光イオン液体**：無色針状結晶 HMI 塩(融点 103 °C)ならびに C₂MI 塩(融点 64 °C)は、van der Waals 半径和(3.6 Å)より短い Au(I)⋯Au(I)間相互作用による Au(CN)₂ 二量体ならびに無限一次元鎖を形成し、ともに青色の蛍光を呈する(図 3(a),(b))。一方、淡黄色液体 C₄MI 塩(融点 11 °C)、C₆MI 塩(融点 13 °C)ならびに C₈MI 塩(ガラス転移点-61 °C)は、強度は弱いものの青から青緑色の蛍光を呈する。図 3(c)-(e)にこれら室温溶融塩の室温における蛍光スペクトルを示す。いずれも 376-390 nm と 450-470 nm に 2 本の蛍光バンドを示す。拡張 Hückel 計算より、[Au(CN)₂]_x オリゴマーのサイズ (x) とともに HOMO-LUMO ギャップが減少することが示されており[5]、観測された 2 本の蛍光バンドは、イオン液体中にサイズの異なるオリゴマー種が存在することを示唆している。サイズの大きなオリゴマー種に帰属される低エネルギーバンドは凝固後も観測され(図 3(f))、強度は融解時に比べ 2-3 桁高い。イオン伝導度はアルキル鎖長の増加とともに減少する (C₄MI 塩: $1.5 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ at 25 °C C₈MI 塩: $5.6 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ at 25 °C)

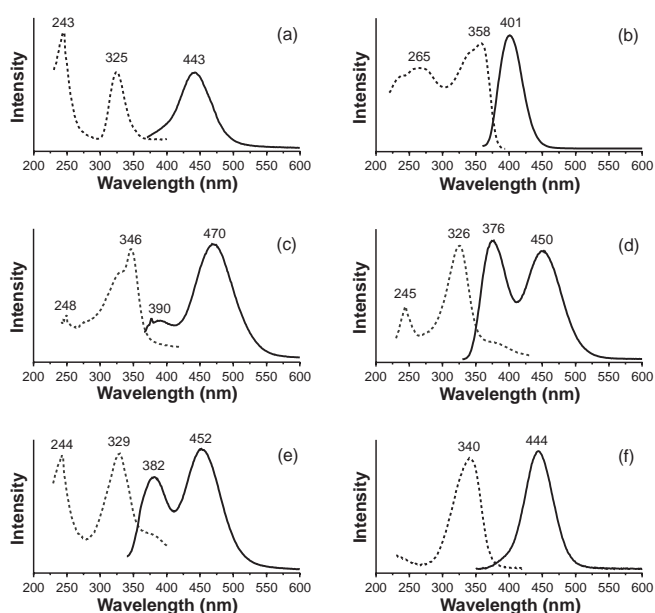


図 3. [C_nMI][Au(CN)₂]の蛍光(実線)および励起(点線)スペクトル: (a) n = 0 (室温), (b) n = 2 (室温), (c) n = 4 (室温), (d) n = 6 (室温), (e) n = 8 (室温), (f) n = 8 (液体窒素冷却下)

【参考文献】 [1] Y. Yoshida, K. Muroi, A. Otsuka, G. Saito, M. Takahashi, T. Yoko, *Inorg. Chem.*, **43**, 1458 (2004). [2] Y. Yoshida, A. Otsuka, G. Saito, S. Natsume, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, M. Takahashi, T. Yoko, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **78**, 1921 (2005). [3] Y. Yoshida, G. Saito, *J. Mater. Chem.*, **16**, 1254 (2006). [4] Y. Yoshida, J. Fujii, G. Saito, T. Hiramatsu, N. Sato, *J. Mater. Chem.*, **16**, 724 (2006). [5] M. A. Rawashdeh-Omary, M. A. Omary, H. H. Patterson, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 10371 (2000).