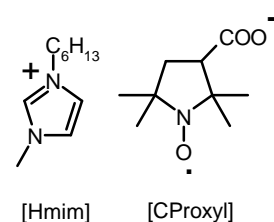


常磁性イオン液体の電子スピン交換と並進拡散

(東工大院理工) 河合明雄, 三宅祐輔, 渋谷一彦

【序】イオン液体は室温で液体の塩として 90 年代初頭から注目され、不揮発なグリーン溶媒や不燃性のイオン伝導液体としてなど、その利用が広く検討されている。このようなイオン液体の特徴として、正負両イオンの組み合わせで性質をデザインできる点がある。この特徴により、イオン液体の用途が大きく広がっており、またイオン液体の基礎的性質を研究するためのモデル試料の作成も容易になっている。近年、遷移金属イオンのイオン液体が研究され^[1]、常磁性液体として注目されている。常磁性液体としては磁性物質コロイド溶液が古くから知られるが、これらは不均一液体で基礎研究材料とはなり難い。近年開発された常磁性イオン液体は、基本的に純物質であるため、基礎研究材料としてふさわしい。本研究は、このような常磁性イオン液体中での分子間相互作用、特に並進拡散と電子スピン交換の知見を得ることを目指し、有機ラジカルや遷移金属イオンの常磁性イオン液体を合成して ESR 観測による研究を行った。

【実験】常磁性イオン液体の合成^[2] [Hmim][CProxy] と [Bmim][CProxy] は、市販のイオン液体 [Hmim][Br] と [Bmim][Br] 対し CProxyl の銀塩による塩交換反応で、また [Bmim][FeCl₄] は^[1]、[Bmim][Cl] と FeCl₃ · 6H₂O を混合して合成した。いずれのサンプルも水分を真空ポンプで除き、サンプル管を封じきった。ESR 測定は X-band パルス ESR 分光器 (Bruker ESP580)^[3] を用い、40 ~ 340K の範囲で行った。

**【結果と考察】**

有機ラジカルイオン液体 図 1 はイオン液体 [Bmim][PF₆] に対し今回合成した [Bmim][CProxy] を様々な割合で混合し、[Bmim][CProxy] の濃度 (図中は wt.% で表示) を極めて広い範囲で変化させて観測した室温の ESR スペクトルである。観測にかかっているのは [Bmim][CProxy] 中の CProxyl イオンのニトロキシド基である。常磁性種の濃度が低いとき (0.74%) は ¹⁴N 核スピンによる 3 本分裂があらわれ、遅い分子回転の影響で非等強度となっている。^[4] 濃度が 18% まで上がるとこれらが 1 本線のスペクトルとなった。これは、CProxyl アニオンが並進拡散によって衝突して電子スピンを交換し、その結果として核スピン状態の区別がつかなくなるためである。18% より高濃度では線幅が徐々に細くなった。同様の結果は [Hmim][CProxy] の場合にも得られた。これらの線幅尖鋭化は、CProxyl アニオン間の電子スピン交換が高速になり、核スピン状態の区別がより一層つかなくなるためである。この線幅尖鋭化に関しては Kivelson の理論が知られており、本研究で

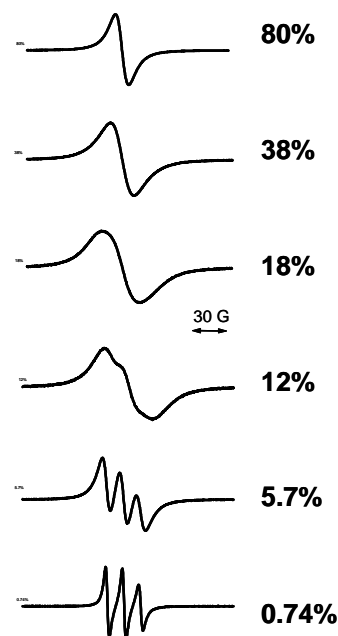


図 1 常磁性イオン液体 [Bmim][CProxy] の電子スピン交換と線幅尖鋭化現

はこれに基づいて線幅を解析して電子スピン交換速度を評価した。過去の有機溶媒中での研究から、CProxyl ラジカル間の電子スピン交換は拡散律速で起きることが知られている。そこで、イオン液体中での電子スピン交換速度とイオン液体粘度から見積もった並進拡散速度とを比較したところ、電子スピン交換速度定数が数分の一であった。^[5] この原因をイオン液体中のイオン種の並進拡散過程に対するモデルをもとに議論する。

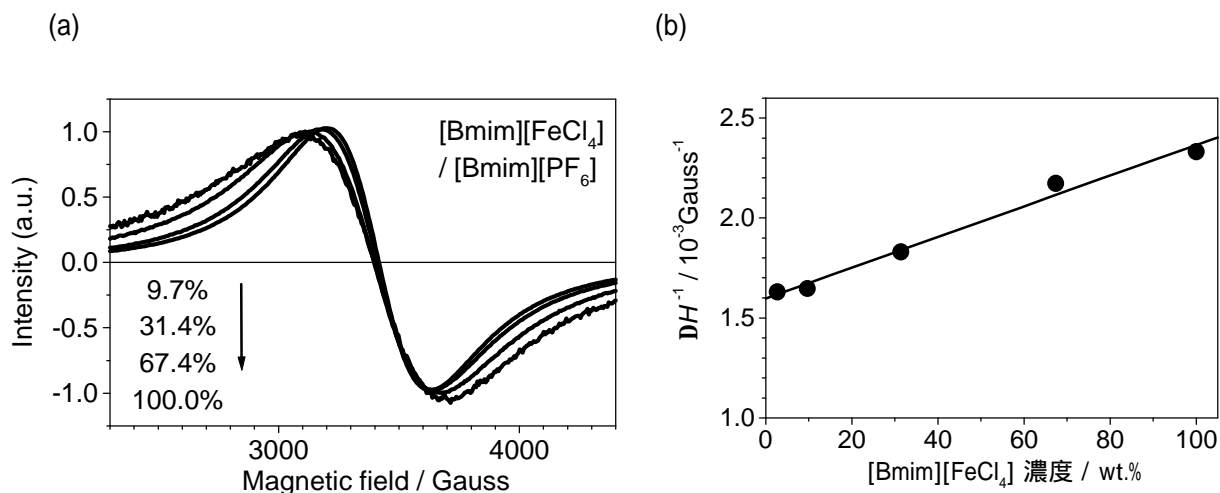


図2 (a) [Bmim][PF₆] に希釈した常磁性イオン液体 [Bmim][FeCl₄]の ESR スペクトルと
(b) その線幅の逆数の FeCl₄ イオン濃度依存性

遷移金属イオン液体 図 2a は、図 1 と同様にイオン液体[Bmim][PF₆]に対し [Bmim][FeCl₄] を様々な割合で混合して[Bmim][FeCl₄]濃度を変化させた際の室温の ESRスペクトルである。この場合は $g = 2$ 付近に ESR ラインが 1 本現れており、これは FeCl₄ イオン分子内 Fe(III) の ⁶S 状態における $M_s = +1/2 - 1/2$ 遷移と考えられる。図 2a では、常磁性種の濃度が高くなるに従って線幅が細く変化していることがわかる。FeCl₄ イオン濃度が 2 wt.% 程度以下では線幅は一定で、これより高くなると線幅の尖鋭化が観測された。これは有機ラジカルイオン液体で観測された線幅尖鋭化と同じく FeCl₄ イオン間の電子スピン交換によるものと考えられる。従って、Kivelson の理論に従って ESR 線幅 (ΔH) の逆数を濃度に対してプロットしたところ、図 2b のような直線関係を示すグラフが得られた。このことから、[Bmim][FeCl₄] 中でも電子スピン交換が起きていることがわかる。[Bmim][FeCl₄]の線幅尖鋭化に関しては、電子スピン交換に関わるスピン状態に関する詳細が不明で、電子スピン交換速度定数の決定には至っていない。[Bmim][FeCl₄]の ESR スペクトルに関しては、[Bmim][PF₆]で 10wt.%に希釈したサンプルの場合、低温において $g = 4$ のピークが観測された。討論会では、このピークに相当するスピン状態まで加味して[Bmim][FeCl₄] 中の電子スピン交換について議論する。

【Reference】

- [1] S.Hayashi, H.Hamaguchi, Chem.Lett., 2004, 33, 1590.
- [2] Hmim: 1-Hexyl-3-methylimidazolium, Bmim: 1-Butyl-3-methylimidazolium, CProxyl : carboxylproxyl.
- [3] A.Kawai, T.Hidemori, K.Shibuya, Mol.Phys., 2006, 104, 1573.
- [4] A.Kawai, T.Hidemori, K.Shibuya, Chem.Lett., 2004, 33, 1464.
- [5] 詳細は本討論会 3P138