新規物性機能探求研究領域:複合機能性イオン液体の開発

理学研究科化学専攻 代表者 斎藤 軍治 分担者 横尾 俊信・佐藤 直樹・吉田 幸大



イオン液体(室温溶融塩)は高導電性・低粘性に加えて、高い耐熱性(不揮発性)や耐電 圧性をもち、有機合成用の反応溶媒や、リチウム電池・湿式太陽電池・電気二重層キャパシ タなどの電気化学デバイスの電解質としての応用が期待されている物質群である。本プロジ ェクトでは、イミダゾリウム系陽イオンを用いた高導電性イオン液体の開発、ならびに磁性 や光特性を有する複合機能性イオン液体の開発と、それらの設計指針の創出を目指したもの である。以下に、得られた研究成果を紹介する。

(1) 高導電性イオン液体の開発

無色固体[EMI]I(EMI: 1-エチル-3-メチルイミダゾリウム、図1)とAgX(X = N(CN)2, C(CN)3) の複分解法により、透明液体[EMI][N(CN)2](1、既知物質だが伝導挙 動は報告されていない)ならびに[EMI][C(CN)3](2)を得た(表1)。と もに低粘性、高導電性を有しており、特に1における室温イオン伝導 度(2.7×10⁻² S cm⁻¹)は二成分系イオン液体としては最も高い値であ る。他の研究グループによって報告された 11 種を含めた計 16 種の室 温溶融 EMI 塩の、粘性(n)と等モル伝導度(A = イオン伝導度 / モル濃 度)についてプロットしたところ(図2)、電解質水溶液などと同様に

Walden 則(粘性と等モル伝導度が反比例関係)に従う ことがわかった。また最近、EMIよりも小さな分子量 ならびに高い対称性を有する DMI 陽イオンを用いて 作製した[DMI][N(CN)2] (3)が、1 より高い融点をもつ ものの高い室温イオン伝導度(3.3×10⁻²S cm⁻¹)を示す ことを見出している。現在は、硫黄などのカルコゲン 原子を含んだ複素環陽イオンを用いたイオン液体の 作製に取り組んでいる。



(図 1) イミダゾリウ ム陽イオンの分子構 造 (R = Me: DMI, Et:EMI, n-Bu: BMI)



(図 2) EMI 系イオン液体の粘性(η)-等モル伝導度(Λ)相関図 (Walden プ ロット)。 :本プロジェクトで作 製した EMI 塩、 : 既報二成分系 : 既報三成分系 EMI 塩 EMI 塩、

	イオン液体	融点	分解温度	密度 ª	粘度	交流伝導度 ª	交流磁化率 ^a
_		(°C)	(°C)	$(g cm^{-3})$	(cP)	$(S cm^{-1})$	$(emu mol^{-1})$
1	$[EMI][N(CN)_2]$	-12	ca. 240	1.08	17 ^b	2.7×10^{-2}	
2	$[EMI][C(CN)_3]$	-11	ca. 240	1.11	18^{b}	1.8×10^{-2}	
3	$[DMI][N(CN)_2]$	34	ca. 270	1.14	d	3.3×10^{-2}	
4	[EMI][FeCl ₄]	18	ca. 280	1.42	14 ^c	1.8×10^{-2}	1.6×10^{-2}
5	$[EMI][Fe_{0.5}Ga_{0.5}Cl_4]$	15	<i>ca</i> . 190	1.46	12^{c}	2.0×10^{-2}	8.1×10^{-3}
6	[EMI][GaCl ₄]	11	<i>ca</i> . 130	1.53	13 ^c	2.0×10^{-2}	0.0

(表1)本プロジェクトで作製したおもなイオン液体の性質

a: 20 , b: 22 , c: 30 , d: 未測定

(2) 高導電性-常磁性イオン液体の開発

水銀をはじめとする無機液体金属・合金、フェライ トなどを分散させた磁性流体、逆 Moses 効果を示す硫 酸銅水溶液など、室温で磁性をもつ無機液体は数多く 知られているが、有機物としては、数種のチアゾリル 系中性ラジカルが室温で常磁性液体を形成することが 報告されているに留まり、導電性をも示す有機常磁性 液体の報告例はない。本プロジェクトでは、導電性と 常磁性を併せ持つイオン液体の開発を目的として、無 色固体IEMIICIと褐色固体 Fe^{III}Cl₃をモル比 1:1 で混合す ることにより、融点 18 の褐色液体[EMI][Fe^{III}Cl₄] (4) を得た(表1)。図3に4の交流磁化率(χ)の温度変化を 示す。室温磁化率(1.6×10⁻² emu mol⁻¹)より、鉄(III)イ オンは高スピン状態(S = 5/2)をとることが予想され、4 は室温溶融常磁性液体であることがわかる。なお、融 解(矢印)による磁化率変化は見られず、凝固後、4.2 K 以下で反強磁性転移を示す。室温イオン伝導度は 1.8×10⁻²S cm⁻¹と高く、これまで報告例のない高導電性 -常磁性有機液体の開発に成功したと言える。希釈常磁 性Fe0.5Ga0.5Cl4塩(5)や非磁性GaCl4塩(6)も同程度の高導 電性ならびに低粘性を示した(表1)。また、BMI 陽イ オンを用いて作製した[BMI][Fe^{III}Cl₄] (7)も室温溶融常 磁性液体であることを見出した。室温磁化率は4と同 程度 (1.5×10⁻² emu mol⁻¹) であるが、凝固後の4 で観 測された磁気秩序は2Kまで見られなかった。

鉄(II)イオンとの EMI 塩[EMI]₂[Fe^{II}Cl₄] (8)は、アセト ニトリル/トルエン中での混合法により得た。4-6 と較 べて高い融点(86)は、静電相互作用に起因してい る。放射光(SPring-8、ビームライン BL02B2)を用い た粉末 X 線回折測定ならびに Rietveld 解析(名古屋大 学工学部坂田誠研究室との共同研究)より、既報



(図 3) [EMI][M^{III}Cl₄] (M = Fe (4), Fe_{0.5}Ga_{0.5} (5), Ga (6))の交流磁化率(χ') の温度変化 (交流磁場:1 Oe, 20 Hz)



(図 4) [EMI][Fe^{III}Cl₄] (4)の静磁化率の
 温度変化(加熱過程、冷却過程)

[EMI]₂[M^{II}Cl₄] (M = Co, Ni)と同型構造であることがわかった。

(3) 蛍光イオン液体の開発

ジシアノ金酸錯体は金属原子間相互作用(aurophilic)による励起錯体を形成することによっ て蛍光を発することから、光センサーやバイオセンサーなどの光機能性材料への応用が期待 されている。本プロジェクトでは、Au(CN)2 陰イオンを含むイオン液体の開発を目指して、 [EMI]Cl もしくは[BMI]Cl と K[Au(CN)2]の複分解法により無色針状結晶[EMI][Au(CN)2](9, 融

点 64)ならびに無色液体[BMI][Au(CN)₂]塩 (10) を作製した。0.3 重量%ほどの塩素が不純物として 混入しているものの、10 は Au(CN)₂塩としては初 めての室温溶融塩である。単結晶構造解析より、9 は van der Waals 半径和と同程度の短い Au(I)-Au(I) 間相互作用をもつ Au(CN)₂ 一次元鎖を形成してい ることがわかった。9 の室温における蛍光スペク トルを図4に示す。固体状態では可視領域400nm 付近に蛍光を呈したものの、この蛍光バンドは融 解により消失した。室温溶融塩10の蛍光特性につ いては今後、測定・検討する予定である。

以上、本プロジェクトではおもに陰イオン種の 特徴を利用した機能性イオン液体の新規開拓と、 機能評価を行なった。今後は陽イオン種の改良に 焦点を絞り、高導電性ならびに複合機能性イオン 液体の開拓研究を継続していく予定である。



(図 4) [EMI][Au(CN)₂] (9)固体の室温に おける蛍光(赤)、ならびに励起スペクト ル(青)

主な研究成果外部報告

・学会報告等

(1) Y. Yoshida, J. Fujii, K. Muroi, A. Otsuka, G. Saito, M. Takahashi, T. Yoko, "Highly Conducting Ionic Liquids Based on 1-Ethyl-3-methylimidazolium Cation", International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals, 2004.6.27-7.2, Wollongong, Australia

(2) Y. Yoshida, J. Fujii, K. Muroi, A. Otsuka, G. Saito, "Preparation and Characterization of High Conducting Ionic Liquids Based on EMI Cations", 21st Century COE-RCMS Conference: Frontiers of Physical Chemistry on Molecular Materials, 2004.1.13-1.14, Nagoya

・論文発表等

(1) "1-Ethyl-3-methylimidazolium Based Ionic Liquids Containing Cyano Groups: Synthesis, Characterization and Crystal Structure", Y. Yoshida, K. Muroi, A. Otsuka, G. Saito, M. Takahashi, T. Yoko, *Inorg. Chem.*, **43**, 1458-1462(2004).

(2) "Highly Conducting Ionic Liquids Based on 1-Ethyl-3-methylimidazolium Cation", Y. Yoshida, J. Fujii, K. Muroi, A. Otsuka, G. Saito, M. Takahashi, T. Yoko, *Synth. Metals*, accepted.

(3) "1-Ethyl-3-methylimidazolium (EMI) Salts Containing Paramagnetic Irons: Liquid $[EMI][FeIIICl_4]$ and Solid $[EMI]_2[FeIICl_4]$ ", Y. Yoshida, A. Otsuka, G. Saito, S. Natsume, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, M. Takahashi, T. Yoko, *Inorg. Chem.*, submitted.

(4) "電子伝導性および磁性イオン性液体",斎藤軍治,イオン性液体 開発の最前線と未来 ,大野弘 幸監修,シーエムシー出版,137-143(2003).

新規物性機能探求研究領域:機能性ポルフィリンアレーの電子状態の解明

大学院理学研究科 代表者 大須賀篤弘 大学院工学研究科 代表者 田中 一義



近年、ポルフィリンを構成ユニットとする様々な超分子が合成されており、それらの電子・ 光物性の基礎研究が進む中で、従来の有機分子にはみられない興味深い性質が明らかになり つつある。縮環ポルフィリンは非常に有効共役長が長いことが知られている。我々は縮環ポ ルフィリンアレイの三次非線形光学特性に興味を持ち、理論計算により下図 Z2Q, T2Q, M2Q, D2Q の軌道および超分極率の計算を行った。

T2Q の計算した吸収スペクトルはブルーシフトであったが、D2Q の Q バンドは T2 (ポル フィリンテープ)より長波長シフトが予想された。また、キノイド型ダイマーの 3 次非線形 光学定数は負の値と予測され、凹レンズ効果が見られるはずである(通常は正の値で凸レン ズ効果)。これらの計算結果をまとめると次のような結論が得られる。

(1)キノイド型ポルフィリンでは、Q バンドの 0.7eV 下に禁制 Q₀バンド(第一励起状態)が存 在する。(2)キノイドダイマーの対称性を低下させると、Q_xバンドとの mixing によって Q₀バ ンドが許容となり、ポルフィリンテープ(T2)を超える長波長吸収も実現可能(**D2Q**)と予

想される。 (3)キノイドダイマーの三次超 分極率 は、大きな負の値であり、特異的 な非線形光学応答が期待される。 (4)**Z2Q** はコンフォメーションにより電子状態が 変化する:fold型キノイド twist型ビラ ジカル。ただし、両者の相対的安定性につ いて更なる検討が必要。

2.5 B_x 1.993(x) 0.500(x) Excitation Energy (eV) $B_x \frac{0.775(x)}{x}$ 2.0 0.040(z) 2.758(x) Q_x <u>2.936(x)</u> Q_{x}^{+} 2.041(x) 0.009(y) Q_{x}^{+} 2.142(x) 1.5 Q_0^- 0.792(x Q0⁻ 0.013(z) 0 Q_0^+ 0.018(y) $Q_x = \frac{1}{0.425(x)}$ $Q_0^+ \overline{0.039(y)}$ 1.0 0.5 D2Q T2Q

キノイドダイマーの励起状態

主な研究成果外部報告

・論文発表等

(1) "Quantum-Chemical Investigation of the Electroabsorption Spectra of Directly meso-meso Linked Porphyrin Arrays: Essential Role of Charge-Transfer Excited States Accidentally Overlapping with Soret Bands", Y. Matsuzaki, A. Nogami, Y. Iaki, N, Ohta, N. Yoshida, N. Aratani, A. Osuka, K. Tanaka, *J. Phys. Chem..A*, **2005**, in press.

新規物性機能探求研究領域: 共役系を持つ金属錯体の物性化学

化学研究所分子集合解析領域 佐藤 直樹 工学研究科分子工学専攻 榊 茂好



共役系を持つ金属錯体、例えば、フタロシアニン金属錯体やポルフィリン金属錯 体は多様性に富む電子状態と構造を取り、物理化学、分子科学的にも、また、機能分 子材料として応用面でも興味が持たれている。本プロジェクトでは、 共役系金属錯 体で、半導体的性質を有するリチウムフタロシアニンの電子状態を実験的および理論 的に明らかにすることを試みている。

(1) リチウムフタロシアニン薄膜の空準 位電子構造の逆光電子分光測定

金属錯体の固体電子物性研究にとって、 エネルギーギャップ近傍の電子構造を知 ることは不可欠である。紫外光電子分光法 (UPS)が価電子準位の電子構造観測によ く用いられる。しかし、空準位の電子構造 は、真空中で試料に照射した単色電子が固 体中の低い空準位に緩和する際の発光を 検出する逆光電子分光法(IPES)で原理的 には検出できるが、その過程の量子収率が 本質的に低いことなどから、電子線照射に 弱い錯体ではごく少数の測定例しかない。 本研究では、このような難しさを克服しつ つ、中性ラジカルとしての興味があるリチ ウムフタロシアニン(LiPc)蒸着膜につい て、構造多形に主眼を置いた空準位電子構 造の直接観測を行った。

【序】LiPc は結晶や蒸着膜で x 形、α 形な どの多形を示し、それぞれ電子吸収スペク トルは異なる [1]。ギャップ近傍の電子構 造の違いが考えられるが、価電子構造には



図1 LiPc の IPE スペクトル

違いが認められない [2]。そこで、空準位の電子構造に違いがあると考え、それぞれの多形の LiPc 薄膜を調製し、IPES 測定を行った。

【実験】ガラス基板上の LiPc 蒸着薄膜は、蒸着時の基板温度(室温/150 °C 以上) や、(x形 調製後にアセトンにさらすことにより x 形とα形の作り分けができる [1,3]。 そこで、室温と 200 °C の金属基板上に蒸着した薄膜(それぞれ x 形、概ね α 形)と、 室温蒸着後アセトンにさらした薄膜(α形)とを IPES 測定に用いた。膜構造は電子 吸収スペクトル、X線回折により確認した。

IPES 測定は、運動エネルギー(4~12 eV)を走査しながら電子線を試料に照射し、 9.8 eV に感度極大をもつバンドパス型検出器で放出光を計測して行った。

【結果と考察】電子吸収、X線回折の結果により、室温で金属基板上に調製した蒸着 膜が正方晶系の x 形、それをアセトン処理した膜が斜方晶系の α 形であることを確認 した。200 °C 基板への蒸着膜は概ね α 形と判断できる。

双方の逆光電子分光スペクトル(実線)をガウス関数(点線)でフィッティング(破 線)した結果を図1に示す。矢印で示したスペクトル構造に顕著な違いが認められた。 破線の矢印の構造はSOMOのa₁u軌道に、実線の方NLUMOのe_g軌道に、分子軌道計 算の結果[2]から帰属できる。双方の結晶構造を比較すると、x形のみに隣接分子間 の有意な原子間接触が存在する[4]。違いの認められた軌道の両方がこの原子間接触 に関わることから、x形では分子間の軌道相互作用がa₁u軌道のエネルギーを押し上げ、 e_g軌道に対しては縮退を解くようにはたらいていると解釈できる。この結果は、固体 中で分子間の空準位の間にはたらく強い軌道相互作用を直接とらえた初めての例と 言えよう。

[1] 例えば、M. Brinkmann, C. Chaumont, H. Wachtel, and J. J. André, Thin Solid Films 283 (1996) 97. [2] 藤本斉、私信。 [3] M. Brinkmann, J. C. Wittmann, C. Chaumont, and J. J. André, Thin Solid Films 292 (1997) 192. [4] H. Sugimoto, M. Mori, H. Masuda and T. Taga, J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1986) 962.

3.25 Å 4.11 Å (A) x-形二量体 (B) α-形二量体

(2) 理論計算によるアプローチ

リチウムフタロシアニン(LiPc)の 構造はDFT法で最適化した。B3LYP 関数を交換・相関項に使用し、3-21G 基底関数を使用した。得られた構造 は実験結果に良く一致していた。リ チウムフタロシアニンは3種類の

図2 リチウムフタロシアニン二量体の最適構造

固体結晶構造、α,β,x形の物性との関連を検討したいが、系のサイズなどを考慮して、 二量体の理論的計算を行った。構造は、LiPcの構造は単量体で最適化したものを採用 し、LiPc間の距離、面のずれ、LiPcの回転角を最適化した。軌道エネルギー、ΔSCF 計算には 6-31G基底関数を使用した。ただし、Liに配位しているN原子には d 分極 関数を追加した。これらの計算には Gaussian 98 プログラムを使用した。

得られた構造は固体結晶の部分構造を良く再現している(図2)。x 形二量体では、 二つの LiPc は互いに重なっており、Li 間距離も短いのに対して、α形二量体では二 つの LiPc はずれていて、Li 間距離も長い。

Koopmans の定理はイオン化や電子付与に際し、軌道緩和を考慮していないことか ら、ΔDFT 計算を行った。また、二量

体の x 系は閉穀系であるが、このよう な軌道が近縮退系での閉殻系の電子親 和力の計算には、CAS-SCF 法が必要で ある。系が大きいことから CAS-SCF 計算は 2 軌道 - 2 電子の電子相関を含 めた。これらの結果も表 1 に示した。

表1 (LiPc)₂の電子親和力(*E*_a)

	DFT	CAS-SCF
x 形 2 量体	3.27	1.28
α 形 2 量体	3.30	1.38
 (単位 eV)		

LUMO の軌道エネルギーは x 形も α 形もほぼ同じで、観測された電子親和力の差の ような相違は見られなかった。 Δ DFT および Δ CAS-SCF 計算では、x 形二量体は α 形二 量体よりも電子親和力が小さく、傾向は実験結果と一致している。しかし、絶対値お よび x 形二量体と α 形二量体との差が再現されていないが、これは、結晶に比べて二 量体では、差が小さいためと考えられる。x 形二量体の電子親和力が α 形のそれより も小さいのは x 形では LiPc 間距離が短く、空軌道が上に押し上げられているためで ある。

主な研究成果外部報告

N. Sato, K. Tsutsumi, H. Yoshida, M. Sumimoto, H. Fujimoto and S. Sakaki, "Correlation between polymorphism and electronic properties of lithium phthalocyanine studied on the basis of electronic structures observed for the unoccupied states," European Conference on Organic Electronics and Related Phenomena 2003 (ECOER'03), Wye, September 22-26, 2003..

N. Sato, K. Tsutsumi, H. Yoshida, H. Fujimoto, M. Sumimoto and S. Sakaki, "Polymorphism and electronic structures of unoccupied states in lithium phthalocyanine thin films studied using inverse photoemission spectroscopy," The 2nd Workshop on Advanced Spectroscopy of Organic Materials for Electronic Applications (ASOMEA-II), Hayama, October 21-25, 2003...

N. Sato, H. Yoshida and K. Tsutsumi, "Direct observation of electronic structure of unoccupied states in metal phthalocyanine thin films," Third International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP-3), New Orleans, July 11-16, 2004.

・論文発表等

N. Sato, H. Yoshida, K. Tsutsumi, M. Sumimoto, H. Fujimoto and S. Sakaki, "Electronic structures of unoccupied states in lithium phthalocyanine thin films of different polymorphs studied by IPES," *Appl. Surf. Sci.* 212-213 (2003) 438-440.