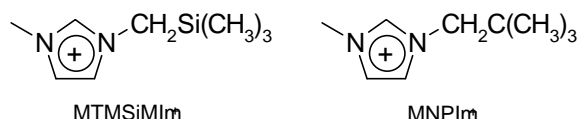


シリコンを有する新規イミダゾリウム系イオン液体の超高速ダイナミクス

(Rutgers Univ., Dept. of Chem. & Chem. Biol.) 城田秀明、Edward W. Castner, Jr.

{ 緒言 }

近年、環境への配慮などから、イオン液体が注目を浴びている¹⁾。しかしながら、合成に用いる溶媒の代替など、その応用にかなり重点が置かれており、その基礎的な物性などは、未知の部分が多い。(室温)イオン液体は複雑な形状をしたイオン対からなるが、室温近傍で液体であるという特殊な液体であるため、その分子間相互作用も特異性を示すと考えられる。本研究では、新規に合成したサイドグループに Si を有するイミダゾリウム (1-methyl-3-trimethylsilylimethylimidazolium, MTMSiIm⁺) 系イオン液体の超高速ダイナミクスをフェムト秒光カー効果分光によって調べ、その結果について議論する。特に注目するのは、分子間相互作用の影響が現れる分子間振動ダイナミクスである。また、Si 置換の効果を見るために、1-methyl-3-neopentylimidazolium (MNPIIm⁺) 系イオン液体と比較検討する。

Chart 1. Chemical structures of MTMSiIm⁺ and MNPIIm⁺ Cations.

{ 実験 }

フェムト秒光カー効果分光装置は既報のデザイン²⁾に基づいて作製したものであり³⁾、装置応答時間は約 37 フェムト秒(半値幅)である。カー分光の実験は、 23 ± 1 で行った。カー信号の時間軌跡は、740 ピコ秒まで測定した。MTMSiIm⁺、MNPIIm⁺ (Chart 1) をベースにした tetrafluoroborate (BF₄⁻) と bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (NTf₂⁻) アニオンとのペアのイオン液体は、定法⁴⁾に従い合成した⁵⁾。

{ 結果と考察 }

22 におけるイオン液体の粘度は、MTMSiIm⁺/NTf₂⁻: 98.3 cP、MNPIIm⁺/NTf₂⁻: 161 cP、MTMSiIm⁺/BF₄⁻: 631 cP、MNPIIm⁺/BF₄⁻: 4638 cP である。MTMSiIm⁺イオン液体の方が MNPIIm⁺イオン液体に比べて、NTf₂⁻イオン液体については 1.6 倍、BF₄⁻イオン液体は 7.4 倍程度粘度が低い。つまり、イミダゾリウムカチオンのサイドグループの Si 置換は、イオン液体の粘度を低下させる効果がある。

密度汎関数法 (B3LYP/6-311+G(d,p)) により MTMSiIm⁺ と MNPIIm⁺ の構造最適化の計算を行い、電子構造を求めたところ、サイドグループの中心原子 (TMSiM 基の Si と NP 基の C) に正の電荷が大きく、その電荷は TMSiM 基の Si が +0.77、MNPIIm⁺ おける NP 基の C が +0.60 である。また、イミダゾリウム環の電荷は、MTMSiIm⁺ と MNPIIm⁺ の間で違いはほとんどない。一方で、MTMSiIm⁺ における TMSiM 基の Si-C (メチル基) の結合長は 1.876 Å、NP 基の C-C (メチル基) の結合長は 1.542 Å である。この MTMSiIm⁺ と MNPIIm⁺ の電子構造の違いと粘度の結果を比較すると、MTMSiIm⁺ の Si の正の電荷は MNPIIm⁺ の C よりも大きい、メチル基による立体的な効果が影響し、アニオンとの相互作用は MTMSiIm⁺ の方が MNPIIm⁺ よりも弱くなることを示唆している。

ピコ秒領域 (3 - 740 ps) のカー信号の時間軌跡は、3 成分の指数関数でフィットした。速い成分の時定数は約 2.5 ピコ秒、中間の成分の時定数は約 18 ピコ秒で、両成分とも測定した 4 つのイオン液体

であり変わらない。しかし、遅い成分の時定数は約 300 ピコ秒から約 4 ナノ秒と、イオン液体によって大きく異なる。ファンデルワールス体積と粘度の積に対する遅い成分の時定数のプロットから、測定範囲を大きく超えた時定数を持つイオン液体 $\text{MNPI}^+/\text{BF}_4^-$ を除いて、両者の関係は比例することが分かった。

Figure 1 にカー信号の時間軌跡をフーリエ変換して得られたスペクトルを示す。0 – 200 cm^{-1} の非常に幅広いスペクトルは、分子間の振動による寄与が大きいものの、分子内振動バンドもいくつか見られる。幅広い低振動数スペクトルは、Ohmic 関数と二つの antisymmetrized Gaussian 関数でフィットした。さらに、明らかな分子間振動バンドに関しては、antisymmetrized Gaussian 関数もしくは Lorentzian 関数をフィットに加えた (Figure 1)。興味深いことに、幅広い分子間振動スペクトルの各フィット関数のピーク振動数およびスペクトルの一次モーメントの振動数は、 MTMSiMI^+ イオン液体の方が MNPI^+ イオン液体よりも低振動数である。また、Si 置換による幅広い分子間振動スペクトルの各フィット関数のピーク振動数およびスペクトルの一次モーメントの振動数の変化は、 BF_4^- をペアにするイオン液体の方が NTf_2^- をペアにするイオン液体よりも大きい。このことは、 MTMSiMI^+ イオン液体の方が MNPI^+ イオン液体よりも分子間振動ダイナミクスに関わる分子間相互作用が弱いことを示している。また、この分子間振動スペクトルにおける Si 置換によるスペクトル特性振動数 (フィット関数のピーク振動数とスペクトルの一次モーメント) の変化は、イオン液体の粘度における Si 置換効果と相関があることが分かった。

{ 参考文献 }

- 1) For example, P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, 39, 3772; M. J. Earle, K. R. Seddon, *Pure Appl. Chem.*, **2000**, 72, 1398.
- 2) D. McMorow, W. T. Lotshaw, G. A. Kenney-Wallace, *IEEE J. Quantum Electron.* **1988**, 24, 443.
- 3) H. Shirota, E. W. Castner, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 12877.
- 4) S. V. Dzyuba, R. A. Bartsch, *J. Heterocyclic Chem.*, **2001**, 38, 265; J. D. Holbrey, K. R. Seddon, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 2133; P. Bonhote, A.-P. Dias, N. Papargorgiou, Kalyansundaram, M. Gratzel, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 1168.
- 5) H. Shirota, E. W. Castner, Jr., Submitted.

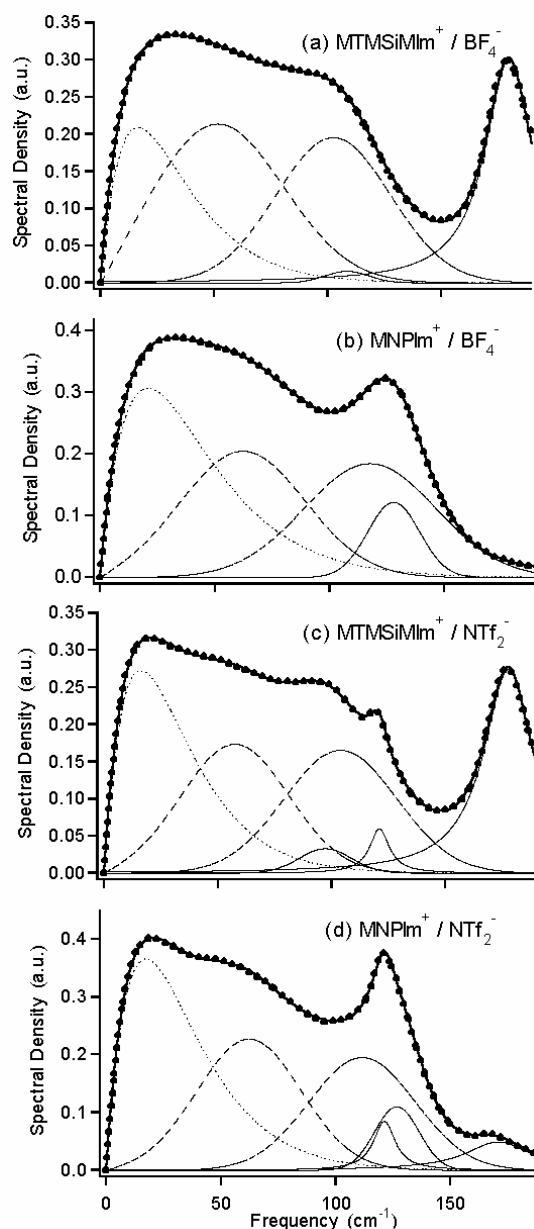


Figure 1. Low frequency Kerr spectra of the RTILs. Bold dots are data, bold solid lines are complete fits, short dashed lines are Ohmic line shapes, long dashed lines are anti-symmetrized Gaussian line shapes, and thin solid lines are intramolecular fits (Lorentzian or anti-symmetrized Gaussian line shapes).