

4A07

ケイ素を含むイミダゾリウム系イオン液体の分子間振動ダイナミクス

(The State University of New Jersey, Rutgers, Department of Chemistry and Chemical Biology)

○城田秀明, Edward W. Castner, Jr.

{緒言}

室温イオン液体はカチオンとアニオンのイオン種のみから構成されながら、室温で液体であるという不思議な物質である。近年、その特殊な物性についての基礎科学的な興味のみならず、その材料への応用についても非常に注目を浴びている¹⁾。しかしながら、イオン液体の様々な基礎物性や分子科学的性質は、未知の部分が多い。本討論では、我々が新規に合成したサイドグループにケイ素を有する三種類のイミダゾリウムカチオンと bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (NTf₂⁻) アニオンのペアのイオン液体について、その超高速分子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。ポリシロキサンなどケイ素を含む高分子は、低粘度・低融点・低ガラス転移温度を示すことが知られているが、イオン液体に関するケイ素の置換効果についての報告は少ない。本研究では、分子設計のしやすいカチオンについて、ケイ素を含む三種類の置換基に注目している。

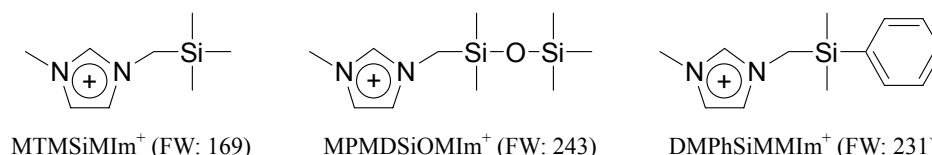


Chart 1. Chemical Structures of MTMSiMIm⁺, MPMDSiOMIm⁺, and DMPHSiMMIm⁺ Cations.

{実験}

フェムト秒光カー効果分光装置は既に報告されているデザイン²⁾に基づいて作製したものであり³⁾、装置応答時間は半値幅で約 35 フェムト秒である。時間分解分光測定実験は、23±1°Cで行った。カー信号の時間軌跡は、750 ピコ秒まで測定した。試料である 1-methyl-3-trimethylsilylmethylimidazolium (MTMSiMIm⁺) , 1-methyl-3-pentamethyldisiloxymethylimidazolium (MPMDSiOMIm⁺) , 1-dimethylphenylsilylmethyl-3-methylimidazolium (DMPHSiMMIm⁺) カチオン (Chart 1) と bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (NTf₂⁻) アニオンとのペアのイオン液体は、報告されている標準的な合成手法⁴⁾に従って合成した⁵⁾。

{結果と考察}

これら三種類のケイ素を含むカチオンと NTf₂⁻アニオンとのペアのイオン液体の 22°Cでの粘度は、MTMSiMIm⁺/NTf₂⁻が 98 cP, MPMDSiOMIm⁺/NTf₂⁻が 89 cP, DMPHSiMMIm⁺/NTf₂⁻が 312 cP である。溶液の粘度に大きく寄与する因子として分子の質量やフレキシビリティ、分子間相互作用が挙げられる。興味深いことに、この三種類のカチオンの中で最も分子量が大きくシロキシ基を有する MPMDSiOMIm⁺のイオン液体が最も低い粘度を示した。

ピコ秒領域 (3 – 750 ピコ秒) のカー信号の時間軌跡は、四成分の指数関数でフィットした。最も速い成分の時定数は約 1 ピコ秒、次に速い成分の時定数は約 5 ピコ秒、その次に速い成分の時定数は約 35 ピコ秒であり、三種類のイオン液体であまり大きく変わらない。しかしながら、最も遅い成分の時

定数は, $\text{MTMSiMI}^+/\text{NTf}_2^-$ が 253 ピコ秒, $\text{MPMDSiOMI}^+/\text{NTf}_2^-$ が 277 ピコ秒, $\text{DMPHSiMMI}^+/\text{NTf}_2^-$ が 655 ピコ秒であり, イオン液体によって大きく異なることが分かった. この遅い緩和の時定数の違いは, 三種類のイオン液体の粘度の違いと大まかに相関がある.

Fig. 1(a) – (c) にカー信号の時間軌跡をフーリエ変換して得られた $0 - 750 \text{ cm}^{-1}$ 領域の三種類のイオン液体のカースペクトルを示す. フェムト秒領域の振動ダイナミクスについて注目するために, ピコ秒領域の拡散的な緩和成分 ($3 - 750$ ピコ秒のカー信号の時間軌跡について四成分の指数関数のフィットで求めた最も速い成分を除く三成分) の寄与は除いてある. 約 150 cm^{-1} 以上の周波数領域の数多くあるバンドは, イオン液体を構成するカチオンとアニオンの分子内振動に由来するものである. 150 cm^{-1} 以下の非常に幅広いバンドは, 主として分子間振動運動に由来するものである.

Fig. 1 (d) に示すように, $\text{MTMSiMI}^+/\text{NTf}_2^-$ と $\text{MPMDSiOMI}^+/\text{NTf}_2^-$ の低振動数領域の幅広いスペクトルの形状は比較的類似していることが分かる. しかしながら, $\text{DMPHSiMMI}^+/\text{NTf}_2^-$ のスペクトルは両者のものとは全く異なる. 三種類のイオン液体の粘度の結果と併せて考えると, このスペクトルの違いは, 分子間 (イオン種間) 相互作用エネルギーの違いやカチオンの分極や電荷分布の違いが現れているものと考えられる.

{参考文献}

- (1) 例えば, 大野弘幸監修, *イオン液体II: 驚異的な進歩と多彩な近未来* (シーエムシー出版, 2006); P. Wasserscheid, T. Welton ed., *Ionic Liquids in Synthesis* (WILEY-VCH, 2003).
- (2) D. McMorro, 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. Papageorgiou, Kalyansundaram, M. Gratzel, *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 1168.
- (5) H. Shirota, E. W. Castner, Jr., *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*, 21576; H. Shiroita, E. W. Castner, Jr., manuscript in preparation.

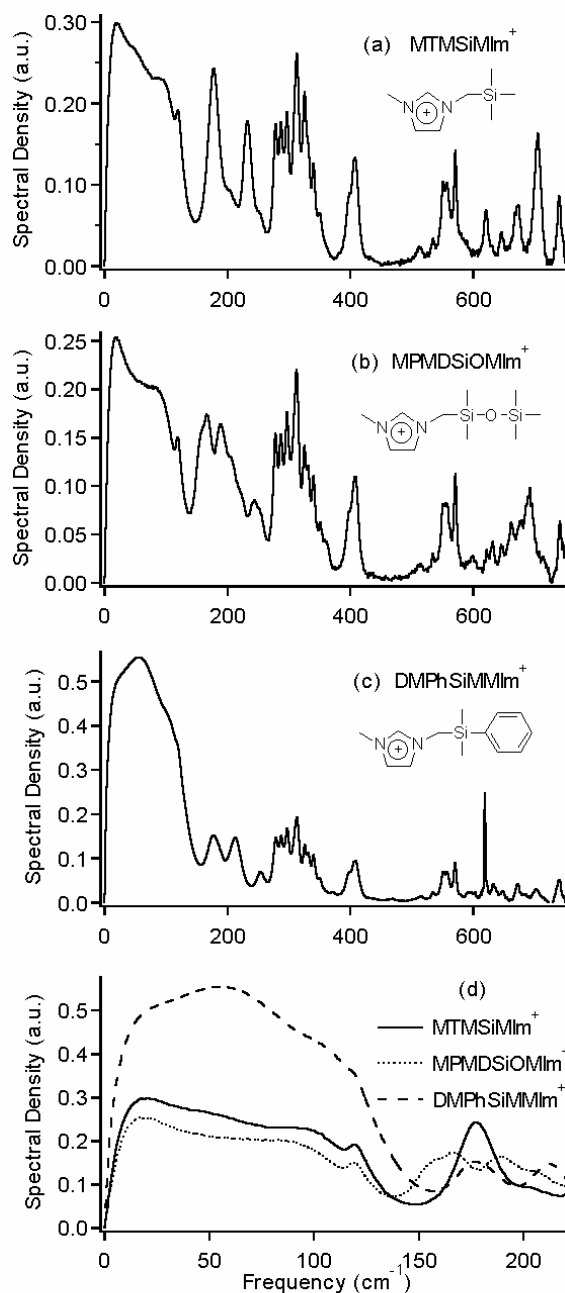


Fig. 1. Kerr spectra with the frequency range of $0 - 750 \text{ cm}^{-1}$ for (a) $\text{MTMSiMI}^+/\text{NTf}_2^-$, (b) $\text{MPMDSiOMI}^+/\text{NTf}_2^-$ and (c) $\text{DMPHSiMMI}^+/\text{NTf}_2^-$. (d) Comparison of low-frequency region ($0 - 220 \text{ cm}^{-1}$) of the Kerr spectra for the ionic liquids.