

イオン液体の放射線分解反応

金沢大学理工研究域自然システム学系

高橋 憲司*

Ionic liquids are expected as a replacement of processing media for the nuclear fuel cycle. Therefore, an understanding of the interactions of ionizing radiations and photons with ionic liquids is strongly needed. However, the radiation chemistry of ionic liquids is still a relatively unexplored topic although there has been a significant increase in the number of researchers in the field recently.

Keywords: Ionic liquid, pulse radiolysis, nuclear waste extraction, hydrogen gas yields

1 はじめに

イオン液体は、ピュレックス法 (Plutonium-Uranium extraction) で用いられている有機溶媒 (ドデカンおよびトリブチルリン酸 (TBP) など) の代替溶媒として急激に注目を集めている。イオン液体は、不揮発性そして難燃性であるという特徴があり、さらに、抽出後の金属イオンを逆抽出するのではなく、電解反応により析出できる可能性もイオン液体を用いる大きな魅力となっている。また、イオン液体は真空下でも揮発しないという特徴を生かして、X線や電子ビーム照射によるファブリケーションやスパッタリングによる微粒子生成そしてMALDI質量分析装置のマトリックス^{1,2)}などへの応用が展開されており、荷電粒子とイオン液体との相互作用が関与する応用分野がたくさん出現してきた。しかしながら、イオン液体の耐放射線性、放射線分解生成物及び分解機構などのデータは極めて限られており、現在活発な研究が進展しつつある。

ここでは、イオン液体の放射線分解反応に焦点を当て、

これまでに報告されている研究を概観する。

2 パルスラジオリシスによる研究

NISTのNetaらのグループは、パルスラジオリシス法を用いて、イオン液体中でいくつかの反応について一連の研究を行った³⁻⁹⁾。初めは、水の放射線分解生成物 (水和電子, OHラジカル) とイオン液体のイミダゾリウムカチオンとの反応などが調べられたが、その後イオン液体そのものの放射線分解により生成する活性種の反応が検討された。

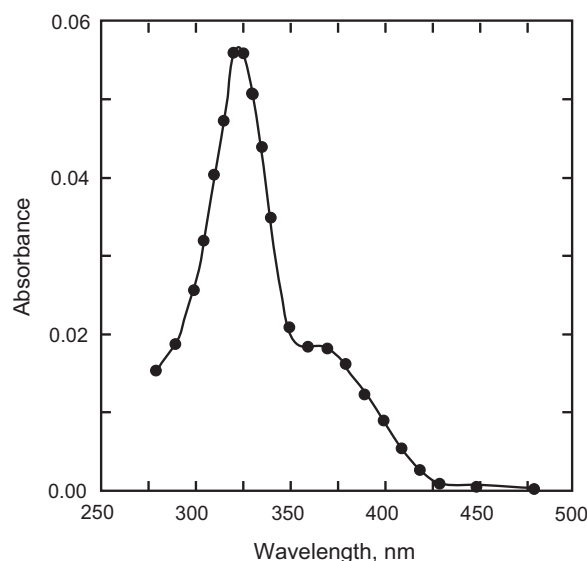
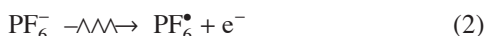


図1 Bmim[•]ラジカルの吸収スペクトル³⁾。
(Reproduced by permission of the American Chemical Society)

Netaらは、水に溶解した1-Butyl-3-methylimidazolium chloride (Bmim-Cl) 溶液のパルスラジオリシスを行い、水和電子がイミダゾリウムカチオン Bmim⁺ とほぼ拡散律速で反応し ($k = 1.9 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$)、323 nm ($\epsilon = 5900 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) に吸収極大を持つ Bmim[•] ラジカルを与える事を見出した (図1)³⁾。また、OHラジカ

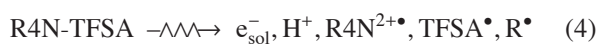
Radiation chemistry of ionic liquids
Kenji TAKAHASHI* (School of Natural System, College of Science and Engineering, Kanazawa University)
〒920-1192 石川県金沢市角間町,
TEL: 076-234-4828, FAX: 076-234-4829,
E-mail: ktkenji@t.kanazawa-u.ac.jp

ルも Bmim^+ とほぼ拡散律速に近い速度で反応し ($k = 3.7 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$), OH 付加体 ($\lambda_{\text{max}} = 322 \text{ nm}$, $\epsilon = 2500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) を与える³⁾. 一方, イオン液体 Bmim-PF_6 のパルスラジオリシスでは, パルス照射後, 水溶液中で得られたスペクトルと類似のスペクトルが得られた. 従って, イオン液体 Bmim-PF_6 のパルスラジオリシス初期過程として



のような反応が進行していると考えた. 別の特集記事でも示されるように, イミダゾリウム系のイオン液体ではイオン化により生じた電子はイミダゾリウムカチオンと反応するため, 溶媒和電子は観測されていない.

2002 年に Neta らのグループは, アンモニウム系イオン液体 Methyltributylammonium bis(trifluoro- methylsulfonyl)amide (R4N-TFSA) のパルスラジオリシスの結果を発表した⁴⁾. このイオン液体を構成するカチオン R4N^+ は, 水和電子とは反応しないことが分かっているし, TFSA^- との反応も確認されていないため, イオン液体 R4N-TFSA 中では, イオン化により生じた電子はイオン液体 R4N-TFSA とは反応しないと考えた.



事実, イオン液体 R4N-TFSA にベンゾフェノン, キノンなどを溶解させると, 対応するアニオンの吸収スペクトルが観測された. 従って, アンモニウム系イオン液体 R4N-TFSA では, 溶媒和電子 e_{sol}^- が形成されていると考えられる. しかしながら, 吸収スペクトルや過渡吸収信号などはこの論文では示されていない. 翌 2003 年 Wishart と Neta は同じイオン液体 R4N-TFSA のパルスラジオリシスにより溶媒和電子の吸収スペクトルを測定し報告した (図 2)⁹⁾. この研究により, イオン液体中での溶媒和電子の存在が明確に示された. また, ベンゾフェノンと溶媒和電子の反応を検討したところ, 電子線パルス照射直後に生成する溶媒和電子の生成量が, ベンゾフェノンの濃度により変化する事を見出した. つまり, イオン液体のイオン化により生成した電子が, 溶媒和が完了する前の状態の溶媒和電子 (ドライ電子, e_{th}^-) とベンゾフェノンが反応する事が示された (図 3). イオン液体中での溶媒和ダイナミクスは双極性分子プローブなどを用いて調べられているが, 一般にイオン液体の溶媒和緩和は遅く, イオン化により生じた電子が熱平衡化し完全に溶媒和が完了するまでの時間はサブナノ秒程度である (反応式 (6)).

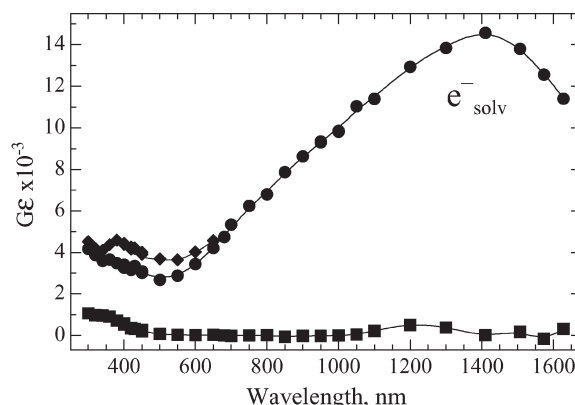


図 2 イオン液体 R4N-TFSA 中での溶媒和電子の吸収スペクトル (パルス照射後: 50 ns, 300 ns, 1 μs)⁹⁾. (Reproduced by permission of the American Chemical Society)

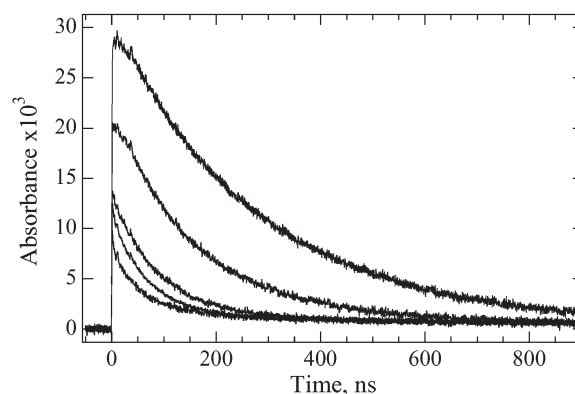


図 3 イオン液体 R4N-TFSA 中での溶媒和電子とベンゾフェノンの反応 (プローブ波長 900 nm, ベンゾフェノン濃度は上から 0, 24, 48, 64 及び 90 mmol/L)⁹⁾. (Reproduced by permission of the American Chemical Society)



従って, ドライ電子の溶媒和が完了する前に溶質と反応するチャンスが高いため, 図 3 に見られるように, 電子線パルス内で完了する「電子の消滅」が溶質濃度とともに増大する傾向が観測される.

以上, イオン液体のパルスラジオリシスの研究の一部を紹介した. 溶媒和電子の反応については, 今回の別の

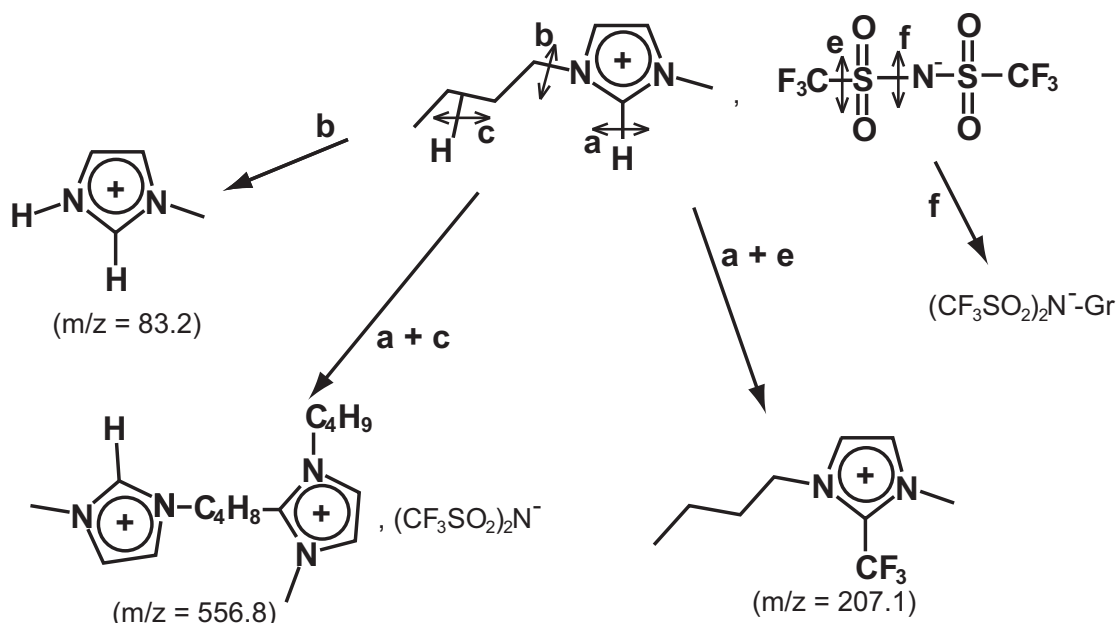


図4 イオン液体 Bmim-TFSA の放射線分解反応スキーム¹⁰⁾。(Reproduced by permission of the Royal Society of Chemistry)

特集記事で紹介されるので参照して頂きたい。

3 イオン液体の放射線分解と溶媒抽出

イオン液体の放射線分解に関する研究の多くは、核燃料再処理工程での溶媒抽出を考えている事が多い。初めに、Moisy らのグループによる成果を紹介する。彼らは、¹³⁷Cs を線源に用いてイミダゾリウム系およびアンモニウム系イオン液体のガンマ線分解生成物について検討した。イオン液体 Bmim-TFSA あるいは Bmim-PF₆ に最大 525 kGy の吸収線量に相当する照射を行うとイオン液体は真っ黒に変色するが、イオン液体の密度、表面張力、屈折率および電気伝導度に大きな変化はなかった¹⁰⁾。しかし、粘度はわずかに増加した (Bmim-TFSA:45.1 から 63.4 mPa·s, Bmim-PF₆:235 から 354 mPa·s)。このような粘度の増加は、放射線分解によりカチオンが高分子化するためと考えられる。また、照射によるイオン液体の色の変化はアニオンの種類により、Cl⁻ < TFSA⁻ < PF₆⁻ の順番に変化した。吸収線量 1200 kGy 相当のガンマ線照射後の不揮発性放射線分解生成物は 1 mol% 以下であった。イオン液体 Bmim-TFSA の放射線分解初期の反応としては、カチオン Bmim⁺ からのブチル基の離脱、イミダゾリウム環の 2 位の水素原子の離脱およびブチル基からの水素原子の離脱が指摘されている。一方、アニオンの放射線分解としては、アニオンが TFSA⁻ の場合は CF₃[•] ラジカルの生成、PF₆⁻ の場合は F 原子の生成な

どが指摘されている。彼らが提案している放射線分解スキームを図 4 に示した。

また彼らは、アンモニウム系イオン液体 R4N-TFSA についても同様の研究を行っている¹¹⁾。2000 kGy 照射後のカチオン R4N⁺ の濃度は約 2.7 から 1.8 mol/L へ減少し、アニオン TFSA⁻ の濃度は 2.6 から 1.9 mol/L へ減少した。この放射線による分解をどう見るかは見解が分かれるところであるが、彼らはイオン液体 R4N-TFSA は放射線に対して極めて安定であるとしている。また、彼らは水や空気存在下での放射線分解についても検討している。一般に水の存在は、カチオン R4N⁺ の放射線分解を促進する事が見出された。主な放射線分解生成物としては、カチオンからはブチル基、メチル基および水素原子の脱離によるラジカルが生成し、これらの一部はカチオン R4N⁺ のブチル鎖と結合して二重結合を形成する。一方、アニオンの放射線分解生成物は F 原子あるいは CF₃[•] ラジカルであり、これらはカチオン R4N⁺ と反応して、様々な二次分解生成物が生成される。

ノートルダム大学の D. Bartels らは、バンデグラフ加速器 (2.8 MeV) を用いてイオン液体の放射線分解で生じる水素の生成量を調べた¹²⁾。それらの結果を表 1 に示した。イミダゾリウム系 Hmim とピリジニウム系 Hdmap のイオン液体ではほぼ同じ水素生成 (G(H₂) = 2.6 × 10⁻⁸ mol/J) であるが、ピロリジニウム Bmpyrr およびアンモニウム系 Et3NH イオン液体ではやや大

表 1 イオン液体の放射線分解による水素生成 G 値 (アニオンは全て TFSA⁻)¹²⁾

カチオン	G(H ₂) (10 ⁻⁸ mol/J)	密度 (g/cm ³)
Hmim ⁺	2.6±0.2	1.37
Hdmap ⁺	2.6±0.2	1.35
Bmpyrr ⁺	6.5±0.5	1.41
Et3NH ⁺	7.2±0.6	1.36
P88814 ⁺	25±2	1.02

Hmim = 1-hexyl-3-methylimidazolium,

Hdmap = 1-hexyl4-(dimethylamino)pyridinium,

Bmpyrr = 1-butyl-1-methylpyrrolidinium,

Et3NH = triethylammonium,

P88814 = trioctyl(tetradecyl)phosphonium.

きな水素生成 G 値 (G(H₂) = 6.5–7.2×10⁻⁸ mol/J) である。アルカン系の有機溶媒では、最も高い G 値は G(H₂) = 6×10⁻⁷ mol/J 程度であり、二重結合が増えるにつれて G(H₂) は一般に減少する。ベンゼン (G(H₂) = 3.9×10⁻⁹ mol/J), イミダゾール (G(H₂) = 3×10⁻⁹ mol/J), そしてピリジン (G(H₂) = 2.8×10⁻⁹ mol/J) の水素生成 G 値であるが、それら分子にアルキル側鎖をつけると急激に G(H₂) は増大する (例えばブチルベンゼン, G(H₂) = 2.6×10⁻⁸ mol/J)。従って、イミダゾリウムおよびピリジニウム系のイオン液体の G(H₂) がイミダゾールやピリジンと比較して大きいのは、アルキル側鎖の影響と考えられる。

一方、ピロリジニウム及びアンモニウムなどのアミン系ではイミダゾリウムおよびピリジン系とは傾向が異なる。ピロリジン及びトリメチルアミンの水素生成 G 値はそれぞれ 6.6×10⁻⁷ および 9.8×10⁻⁷ mol/J であり、表 1 に示した対応するイオン液体よりも 10 倍ほど大きな G(H₂) である。一般にアミノ基は隣接する C-H 基の水素引き抜きを促進するが、アミノ基を 4 級化することによりこの効果は縮小する事が知られている。以上より、イオン液体は一般的なアルカン系の有機溶媒よりも小さな水素生成 G 値であるといえる。

北京大学の Wei らは、ストロンチウムイオン Sr²⁺ の溶媒抽出に及ぼすイオン液体への照射効果について、イオン液体 Bmim-TFSA に抽出助剤としてクラウンエーテルを用いた系で検討している¹³⁾。以下の式で定義した分配係数 D_{Sr} と抽出率 E_{Sr} は、放射線照射前はそれぞれ 728 および 99.7% と極めて高い値であった (図 5)。

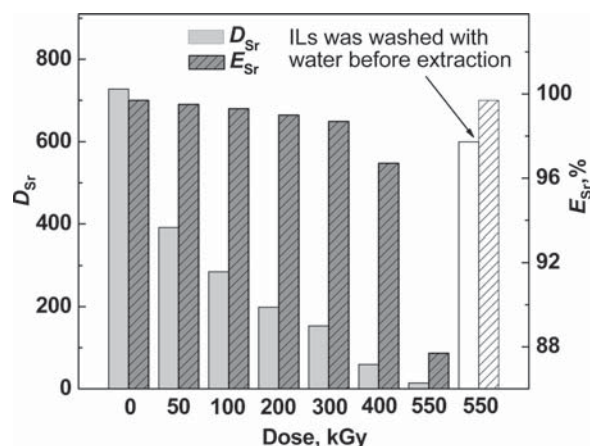


図 5 イオン液体 Bmim-TFSA/クラウンエーテル系での Sr²⁺ の水溶液からの溶媒抽出に及ぼす放射線照射効果¹³⁾。(Reproduced by permission of the American Chemical Society)

$$D_{Sr} = \frac{2(C_i - C_f)}{C_f} \quad (7)$$

$$E_{Sr} = \frac{C_i - C_f}{C_i} \quad (8)$$

ここで、 C_i および C_f は抽出前後の Sr²⁺ の濃度である。係数 2 は、抽出体積の比率を表している。比較のために行ったイオン液体 Bmim-PF₆ あるいはクロロホルムを用いた同様の抽出操作では、 D_{Sr} はそれぞれ 30 および 0.77 であった。しかしながら、吸収線量 550 kGy 相当の照射後、分配係数 D_{Sr} は 15 にまで減少した。一方、抽出率 E_{Sr} は 87.7% であった。分配係数 D_{Sr} の大幅な低下の原因は、放射線照射により生成した H⁺ が Sr²⁺ と競争的にクラウンエーテルにより捕獲されるためであることが分かった。照射後のイオン液体を水洗浄して抽出を行うと、分配係数 D_{Sr} は 600 まで改善された。一方、通常操作では高濃度の硝酸水溶液 (3 mol/L) からの抽出となるため、イオン液体への放射線照射により生成する H⁺ の影響はほとんど無視できる。実際、3 mol/L 硝酸水溶液を用いた実験では放射線照射前後で大きな変化はなく分配係数は $D_{Sr} = 4$ 程度であった (図 6)。この分配係数の値は、トルエンなどの通常の有機溶媒での分配係数よりも大きな値であった。

アルゴン国立研究所の Shkrob らは、イオン液体の放射線分解生成物について ESR による測定および分解機構の推定を行い次のような初期反応機構を提案している¹⁴⁾。ここで、C⁺ はイオン液体のカチオン、A⁻ はアニ

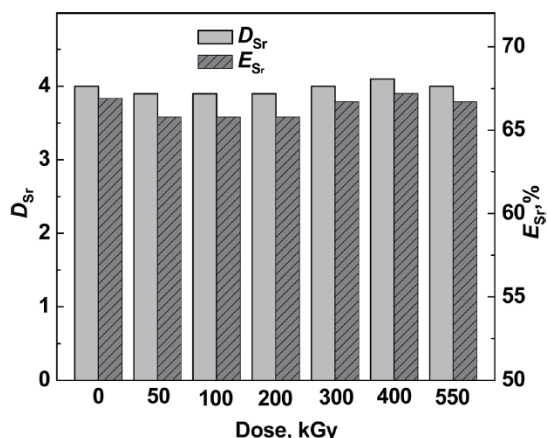


図 6 イオン液体 Bmim-TFSA/クラウンエーテル系での Sr^{2+} の硝酸水溶液 (3 mol/L) からの溶媒抽出に及ぼす放射線照射効果¹³⁾. (Reproduced by permission of the American Chemical Society)

オンを意味する .



まず、イオン液体のイオン化により生成したホール h^+ はイオン液体のカチオン C^+ (反応式 (9)) あるいはアニオン A^- (反応式 (10)) に捕獲される。アニオンは、ホールにとってはより深いトラップであり、またプロトンアクセプターでもあるので、(反応式 (9)) で生成したジカチオンはアニオンへプロトンを渡すか(反応式 (11))、アニオンから電子を受け取る(反応式 (12))。イミダゾリウムやピリジニウムなどの芳香族系カチオンは、強力な電子捕捉剤であり(反応式 (13))、溶媒和電子 e_{sol}^- は捕獲されて中性ラジカル C^* が生成する。また、アンモニウム系やピロリジニウム系のイオン液体では、熱平衡化した電子 e_{th}^- はアニオン欠陥 (V^-) などに捕獲されて F 中心あるいは溶媒和電子などになる(反応式 (16))。トラップされた電子 e_{tr}^- はイオン液体中に存在するプロト

ン性不純物 BHA と反応し水素原子を生成する(反応式 (14))。また、芳香族系イオン液体では、電子捕獲したカチオン由来のラジカル C^* は、イオン液体と反応し、ダイマー ${}^*C_2^+A^-$ を形成する(反応式 (17))。イミダゾリウムカチオンダイマーは、イミダゾール環の 2 位の位置の炭素同士が C(2)-C(2) 結合を形成した構造で、近赤外および可視域に光吸収バンドがある。

4 まとめ

以上、これまでに報告されてきたイオン液体の放射線分解反応について概観した。イオン液体に関連する論文は全体像を把握するのが困難なほど急激に増加している。溶媒の構成成分が全てカチオンとアニオンという極めて特異な環境は、これまでの放射線分解機構とは異なるメカニズムも存在するであろう。オンサガーの逃散距離はどの程度であろうか、そしてイオン液体の比誘電率のみを考慮すればいいのであろうか? 電子とホールの再結合確率はどれくらいか? また、溶媒和電子生成の G 値はどれくらいであろうか? 放射線で分解しない安定なイオン液体は合成できるであろうか? 「デザイナー流体」であるイオン液体は、様々な可能性を秘めた新規物質群であり、この分野の今後の更なる発展と、放射線化学ならではの研究手法との融合を期待して結びとしたい。

参考文献

- 1) Y. Dessiatierik et al., J. Phys. Chem. A, 110, 1500 (2006).
- 2) N. Hellwig et al., Anal. Bioanal. Chem., 395, 2457 (2009).
- 3) D. Behar et al., J. Phys. Chem. A, 105, 7607 (2001).
- 4) D. Behar et al., J. Phys. Chem. A, 106, 3139 (2002).
- 5) J. Grodkowski and P. Neta, J. Phys. Chem. A, 106, 5468 (2002).
- 6) J. Grodkowski and P. Neta, J. Phys. Chem. A, 106, 90308 (2002).
- 7) J. Grodkowski and P. Neta, J. Phys. Chem. A, 106, 11130 (2002).
- 8) A. Skrzypczak and P. Neta, J. Phys. Chem. A, 107, 7800 (2003).
- 9) J. Wishart and P. Neta, J. Phys. Chem. A, 107, 7261 (2003).
- 10) L. Berthon et al., J. Chem. Soc., Dalton Trans., 2526 (2006).
- 11) E. Bosse et al., J. Chem. Soc., Dalton Trans., 924 (2008).

- 12) P. Tarabek et al., *Radiat. Phys. Chem.*, 78, 168 (2009). 14) I. Shkrob et al., *J. Phys. Chem. B*, 111, 11786 (2007).
13) L. Yuan et al., *J. Phys. Chem. B*, 113, 8948 (2009).