

# イオン液体中の光化学反応

産業技術総合研究所

加藤 隆二

Ionic liquids have been used as new reaction media in photochemistry. In this article, basic properties of ionic liquids as solvents are briefly reviewed, such as dielectric constant, micro-viscosity. The results of solvation and photodetachment of iodide in ionic liquids are presented as an example of photochemical system.

**Keywords:** Ionic liquid, photochemistry, solvated electron, photodetachment

## 1 はじめに

アニオンとカチオンのみで形成されているイオン液体は、光化学反応を研究する新しい溶媒として注目され、多くの研究が行われている。また、逆にこれらの研究を通してイオン液体の特異性も明らかにされつつある。ここでは、光化学研究の溶媒としてのイオン液体の性質、そして反応例としてヨウ素イオンを取り上げ、その溶媒和と光誘起電子脱離反応について最近の研究を紹介する。本稿で対象とする主なイオン液体は、カチオンとしては *N,N,N*-Trimethyl-*N*-propylammonium (TMPA)、1-butyl-3-methylimidazolium (Bmim)、アニオンは bis(trifluoromethane sulfonyl)imide (TFSA) である (図 1)。

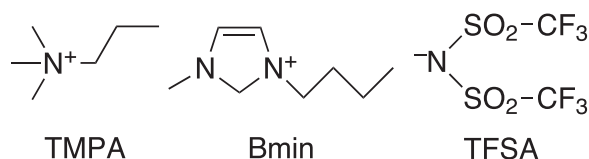


図 1 本稿で扱う主なイオン液体の略称と分子構造

## 2 光反応場としてのイオン液体

光化学の研究において、反応場を与える溶媒の性質が重要であり、溶媒としての特徴は液体の性質を考える上で重要である。ここでは誘電率、粘度について特徴を述べ、純度に関する問題点を指摘する。イオン液体はカチオンとアニオンで形成されているため、大きな誘電率を持つと思われる事が多い。ところが実際には誘電率は 11 から 15 程度<sup>1)</sup> であることが実測され、これはプロパノール程度の大きさであり、特に大きなものとはいえない。この理由としてまず考えなければならないのが分子の大きさである。イオン液体の構成分子には大きなアルキル基がついているため、分子密度は、例えば Bmim-TFSA では 3.5 mol/L とあまり高くないため (メタノールは 25 mol/L)、電荷の密度が低くなっている。また、実際にはイオンは自由に運動しているわけではなく、カチオンとアニオンの間でイオン対を形成していることが指摘されている。実際にイオン液体は半分程度がイオン対であり、残り半分がイオンとして振る舞っていると実験的に評価されている<sup>2)</sup>。そのため、イオン対が極性分子のように動くことで分極に寄与していると考えられている。イオン液体の粘度は非常に高い。通常の粘度計で測ると、例えば Bmim-TFSA では常温で 52 cp である。これはメタノールの 100 倍に近い値である。この高い粘度のため、溶質分子の拡散が遅くなり、分子の出会いに長い時間が必要となる。そのため、多くの反応が基本的には非常に遅くなる。この意味ではイオン液体は光化学反応の媒質としてあまり適しているとは言い難い。高い粘度であることは、配向による溶媒和にも長い時間が必要である事を示唆する。しかし実際に溶媒和ダイナミクスを調べてみると、予想される遅い成分に加えて、非常に速い溶媒和ダイナミクスが観測される<sup>3)</sup>。このことは溶質分子の周りのマイクロな粘性はあまり高くない事を示している。つまり、イオン液体がその位置を少し移動する動きは十分に速いが、分子が入れ替わるような動きは遅い、と考えると理解しやすい。このような動きの特異性を考えると、速い分子運動がまわりの溶媒に

閉じこめられている“かご効果”が発現する可能性が高い。実際にラジカル反応の磁場効果をプローブとしてミクロな粘性が研究されており、効率の良い“かご効果”によって大きな磁場効果が発現する事が明らかになってきている<sup>4)</sup>。このようなミクロな構造ダイナミクスがイオン液体の反応場としての特異性の起源と大きな要因となっており、局所構造の有無が物理化学の一つのトピックスとなっている<sup>5)</sup>。このような特異性の理解は、イオン液体を化学反応の媒質として利用する道を拓くものであり、また、イオン液体の性質を理解する上でも重要である。分光学的な性質として、イオン液体の色、つまり吸収スペクトルについて考えてみる。イオン液体を構成する Bmim 分子は  $\pi$  電子を持っており、深紫外領域 ( $\leq 250$  nm) に吸収を持つことが予想できる。分子が液体を構成したときに分子間相互作用によって吸収スペクトルが大きく変化することは、例えばベンゼンなどの芳香族液体で観測されている。そのため、イオン液体における溶液物性を考える上で、吸収スペクトルの液体化による変化の検討は欠かせない。初期の研究では 350 nm 程度まで吸収端が伸びているという報告があり、特異な電子状態の形成が示唆されていた<sup>6)</sup>。ところが最近になって充分高い純度のイオン液体が入手できるようになり、これまでの報告を比較したところ、このような“裾”は観測されず(図 2)、これまでの試料には多くの不純物の混入があったことが明白となった<sup>7)</sup>。このような純度が

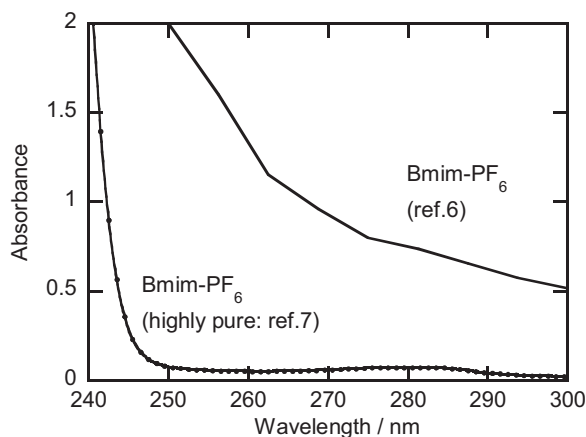


図 2 イオン液体 Bmim-PF<sub>6</sub> の吸収端における吸収スペクトル (光路長 1 cm のセルを使用)

及ぼす問題はイオン液体の研究でしばしば問題となっている。これは新しい材料系が研究され始めた初期の時期によく起こることではあるが、いまだにイオン液体の純度について多くの議論が行われ、過去のいくつかの研究

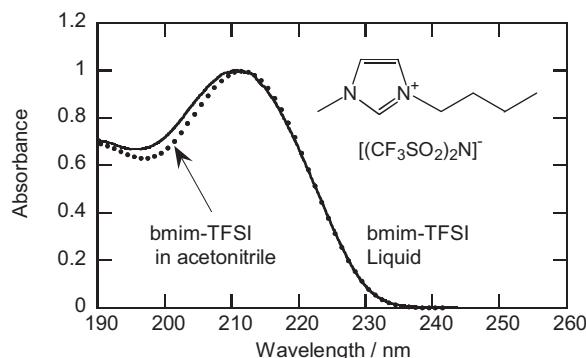


図 3 イオン液体 Bmim-TFSA の吸収スペクトル (光路長 500 nm 程度のセルを使用) 点線はアセトニトリル溶液中での吸収スペクトル

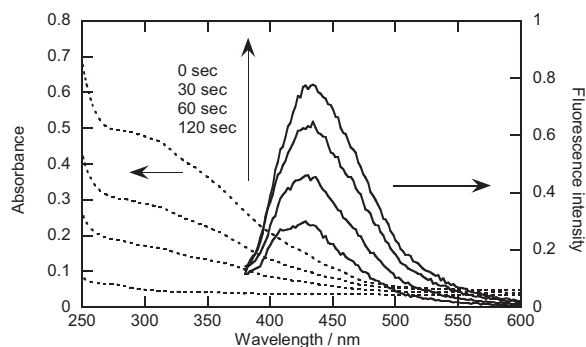


図 4 イオン液体 Bmim-TFSA の吸収・発光スペクトルの紫外線 (220 nm) 励起効果

が不純物の影響であることが明らかとなった例もある。イオン液体は蒸溜など一般的な手法で精製することが難しく、合成時、またはその後の取り扱いによって生じた不純物を取り除くことが難しい。現在、簡便な精製法の確立が望まれている。ある程度高い純度のイオン液体を用いて、イオン液体自身の吸収スペクトルの測定が行われた<sup>7)</sup>。上述のように液体試料は濃度が高い (10 mol/L 程度) ため、それ自身の吸収スペクトル測定が困難である (仮に 1cm の光路長のセルを用いた場合、吸光度が 10000 程度になってしまう)。そこで、数百 nm の光路長の薄膜セルを用いた測定が各種イミダゾリウム塩について行われた (図 3)。得られた液体のスペクトルは溶液中の構成分子のスペクトルとよく一致しており、液体中で電子的に強い分子間相互作用が生じていないことがわかる。基本的な光化学特性として、蛍光特性があり、イオン液体についても若干の研究が行われてきた。初期には

吸収端を励起すると特異な蛍光が観測される<sup>6)</sup>との報告があり、イオン液体の特異性を示すものとして注目された。しかし、この吸収端の起源は上述のように不純物であることがわかり、結局、得られた蛍光は不純物からのものであると考えるのが妥当といえる。実際に 230 nm 付近の吸収ピーク波長で励起した際には蛍光が観測されていない。さらに図 4 に示すように、照射時間とともに蛍光が観測され始め、吸収も大きくなっていることから、光照射によって色がついた強い蛍光を発する分解生成物が生じる現象であると理解できる<sup>8)</sup>。イミダゾリウム系イオン液体は無(弱)蛍光性であり、光励起によって効率よく分解が起こることが明らかとなってきた。不純物に加え、反応生成物の除去も簡単ではないため、イオン液体を用いた光化学の計測には十分な注意が必要である。

### 3 イオン液体中でのヨウ素イオンの光化学

イオン液体中の光化学研究の一例としてヨウ素イオン I<sup>-</sup> の研究を紹介する。ヨウ素イオンの電荷のやりとりは後述するような光化学反応として興味深く、さらに電気化学におけるレドックスとしても用いられており、色素増感太陽電池デバイスにおける重要な素反応の一つでもあり、実際にイオン液体を用いた太陽電池の研究が活発に行われている。

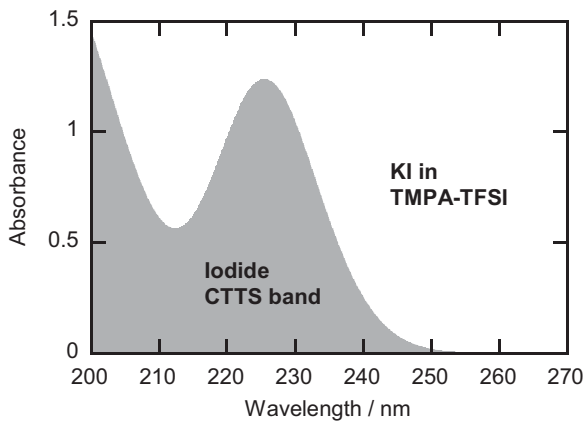


図 5 イオン液体 TMPA-TFSA 中の I<sup>-</sup> の吸収スペクトル (Charge Transfer to Solvent (CTTS) 吸収)

I<sup>-</sup> の溶媒和とその反応性を調べるためには、その特徴的な吸収スペクトルを観測する必要がある。極性溶媒中の I<sup>-</sup> は紫外領域に特徴的な CTTS (Charge Transfer to Solvent) 吸収帯を示すことが知られている。CTTS 遷移の終状態は電子が広がった状態であるため、吸収ピーク

エネルギーは溶媒和の強さを反映する。TMPA-TFSA において I<sup>-</sup> イオンの CTTS 吸収スペクトルの測定結果を図 5 に示す。他の極性溶媒との吸収ピーク位置の比較から、このイオン液体中では I<sup>-</sup> イオンは、誘電率からの予想よりもかなり強く溶媒和されていることがわかった<sup>9)</sup>。図 3 に示したようにイミダゾリウム塩では紫外域にカチオン自身の非常に強い吸収があり、溶質である I<sup>-</sup> の CTTS 吸収を計測することは簡単ではない。そこでアニオンとして I<sup>-</sup> を持つイオン液体、Bmim-I<sup>-</sup> について吸収スペクトルを調べたところ<sup>10)</sup>、イミダゾリウムカチオンと I<sup>-</sup> イオンの錯体形成が生じ、吸収スペクトルが大きく変化する事がわかった。

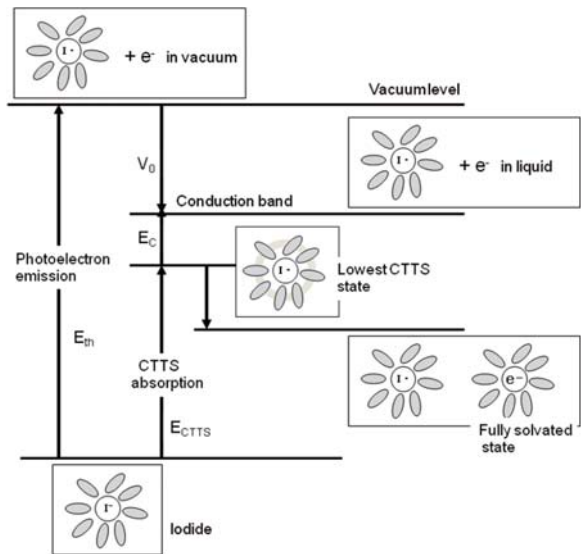


図 6 極性溶媒中でのヨウ素イオン I<sup>-</sup> の電子状態

図 6 に示すように、CTTS 吸収の終状態は溶媒中に電子が広がった状態である。その電子を溶媒中で無限遠に引き離れた状態は液体中での電子の伝導体である。真空準位から測った伝導体のエネルギー位置は伝導体エネルギー  $V_0$  と呼ばれており、放射線化学において、液体中の電子の挙動を考える重要なパラメーターである。図 4 に示してあるように、 $V_0$  の見積もりのためには、I<sup>-</sup> イオンの光電子放出しきい値と、CTTS 状態のクーロンエネルギーが必要である。まず、光電子放出しきい値であるが、これはイオン液体中の I<sup>-</sup> に真空紫外線を当て、励起波長を変えながら放出電子を観測し、そのスペクトルから決定できる。TMPA/TFSA において I<sup>-</sup> イオンの光電子放出しきい値は 6.5 eV と決定され、CTTS 吸収ピーク位置は 5.51 eV であった。クーロンエネルギーは種々の溶媒の研究例から 0.4 eV とすると、 $V_0$  はおよそ 0.6 eV と見積もることができる<sup>11)</sup>。炭化水素液体の

$V_0$  は電子の移動度  $\mu_e$  と相関がある事が知られている。例えばネオペンタンで  $V_0 = -0.45$  eV と大きな負の値で、 $\mu_e = 65$  cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> の大きな値を持っており、一方、ヘキサンでは  $V_0 = 0$  eV であり、 $\mu_e = 0.1$  cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> となる。この相関を適用すると、TMPA-TFSA 中での電子移動度は  $\mu_e = 100$  cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> を超えることが予想される。イオン液体中では電子がトラップされることが予想され、このような高い移動度の状態は短寿命であると思われる。実際、電子捕捉剤を用いた電子捕捉速度の実験では、超高速電子捕獲が起こることが観測されており、瞬間的に電子が素早く動く事を裏付けている極性溶媒中で  $I^-$  の CTTS 励起によって、電子が脱離し、溶媒和電子が生成することが知られている。イオン液体でも同様の電子脱離反応が起こることが予想され、実際に TMPA-TFSA において検討を行った。230 nm のパルスレーザーによって CTTS 励起を行い、生成する溶媒和電子を過渡吸収分光法によって測定した。得られたスペクトルを図 7 に示す。TMPA-TFSA のパルスラジオリシスによって得られたスペクトルをよく似たスペクトルが近赤外領域に観測された。

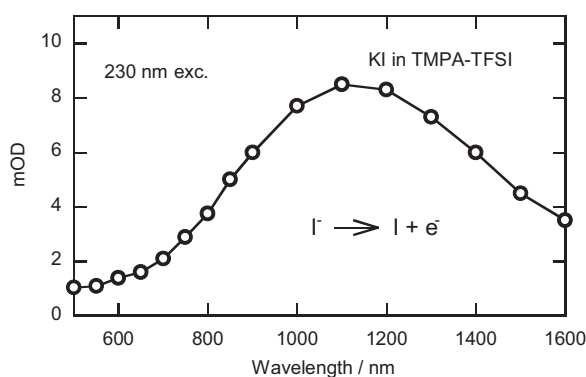


図 7 イオン液体 TMPA-TFSA 中でのヨウ素イオンの光電子脱離反応によって生成した溶媒和電子の吸収スペクトル

$I^-$  からの電子脱離反応の収率については詳しく調べられている。水中では、 $I^-$  からの電子脱離過程の収率は 0.29 とかなり高い値になっている。塩の添加効果についても調べられており、水に LiCl などの塩を添加することで反応収率が減少することがわかっている。水中のイオンの存在が電子脱離反応を抑制するのならば、イオン種からなるイオン液体においても収率の低下が予想される。しかしながら実際には純水より若干大きな収率 (0.34) で電子が生成することがわかった。これは塩の添加効果はイオンによる電場などの効果ではなく、金属

イオンと溶媒和電子の間に生じる相互作用によって解離効率が減少するためであることを示唆している<sup>9)</sup>。 $I^-$  の CTTS 吸収帯の位置と溶媒和電子の吸収ピーク位置に相関がある事が指摘されている<sup>12)</sup>。これまで報告されてきた多くの溶媒における結果とともに TMPA-TFSA における結果をプロットしたものを図 8 に示す。あきらかに相関からずれており、イオン液体の特徴を示しているように見える。このずれの起源はおそらく、イオン液体を構成するカチオンの構造が、イオニックな部分と疎水的な部分を併せ持つためであると予想し、 $Br^-$  イオンについても系統的な検討を行った<sup>13)</sup>。その結果、ハロゲンイオンはカチオンのアンモニウムイオンの近傍のイオン性を有する部位に溶媒和されているのに対し、電子はカチオンのアルキル鎖の近くに溶媒和されているためであると結論した。このため、CTTS 吸収帯の位置と溶媒和電子の吸収ピークの相関がみかけ悪くなったと考えることができる。このような溶媒和の二面性も、反応溶媒としてイオン液体を考える際に重要な要素である。

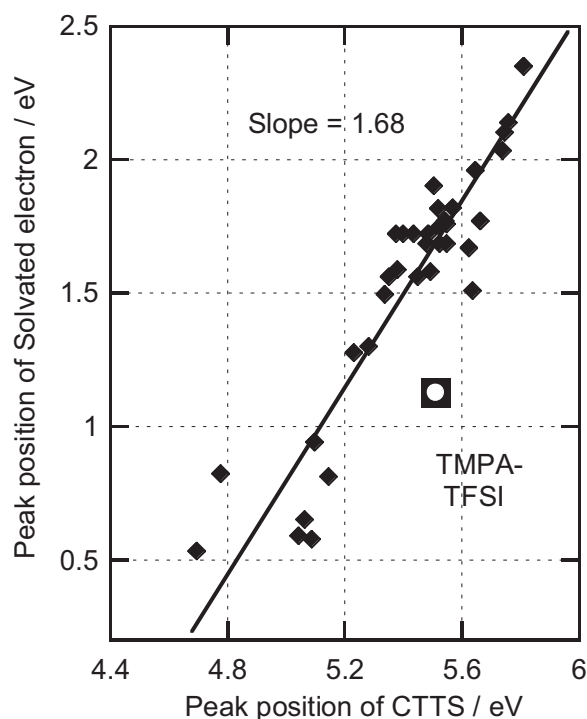


図 8 各種極性溶媒中での  $I^-$  の CTTS 吸収帯のエネルギーと溶媒和電子の吸収エネルギーの相関。イオン液体 TMPA-TFSA についても示してある。

$I^-$  からの電子脱離の後には、ヨウ素原子と  $I^-$  が反応して、 $I_2^-$  が生成する。さらに二つの  $I_2^-$  から  $I_3^-$  が生成す

る。イオン液体中のこれらの反応についても過渡吸収分  
光によって詳しく調べられている<sup>14)</sup>。さらに  $I_3^-$  の光分  
解反応とその後の再結合反応についても最近報告され、  
かご効果による速い再結合が観測されている<sup>15)</sup>。

#### 4 まとめとこれから

数年前、イオン液体は新しい溶媒として華々しく登場  
した。そのため、過度の期待がいくつかの誤解を生んだ  
事もあったように感じている。最近では、多くの研究者が  
しっかりとした研究を積み重ねた結果、その性質や特徴  
について基盤ができあがりつつあり、イオン液体の真価  
はこれから発揮されるのではないかと思う。応用面では  
電気化学デバイスを始め、種々の反応媒質にも応用され、  
今後大きな広がりを持つと期待されている。応用分野の  
開拓、そして機能の設計を行う上で溶媒としての性質を  
深く理解することがより重要となり、光化学の研究を通  
じたイオン液体の性質の研究は、この要請に応える方向  
で進んでいるように思う。さらに理解を深め、特異な化  
学反応に結びつくことを期待している。

#### 参考文献

- 1) C. Wakai, A. Oleinikova, M. Ott, and H. Weingartner, *J. Phys. Chem. B*, 109, 17028 (2005).
- 2) H. Tokuda, S. Tsuzuki, M. A. B. Susan, K. Hayamizu, and M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B*, 110, 19593 (2006).
- 3) A. M. Funston, T. A. Fadeeva, J. F. Wishart, and W. Castner Jr., *J. Phys. Chem. B*, 111, 4963 (2007).
- 4) T. Yago, and M. Wakasa *J. Phys. Chem. C*, 115, 2673 (2011).
- 5) K. Iwata, H. Okajima, S. Saha, and H. Hamaguchi, *Acc. Chem. Res.* 40, 1174 (2007).
- 6) A. Paul, P. K. Mandal, and A. Samanta, *Chem. Phys. Lett.* 402, 375 (2005).
- 7) R. Katoh, *Chem. Lett.* 36, 1256 (2007).
- 8) R. Katoh, and K. Takahashi, *Rad. Phys. Chem.* 78, 1126 (2009).
- 9) R. Katoh, Y. Yoshida, Y. Katsumura, and K. Takahashi, *J. Phys. Chem. B*, 111, 4770 (2007).
- 10) R. Katoh, M. Hara, and S. Tsuzuki, *J. Phys. Chem. B* 112, 15426 (2008).
- 11) R. Katoh, *J. Phys. Chem. B* 112, 14971 (2008).
- 12) M. F. Fox, and E. Hayon, *Chem. Phys. Lett.* 25, 511 (1974)
- 13) R. Katoh, *Chem. Phys. Lett.* 482, 259 (2009).
- 14) K. Takahashi, S. Sakai, H. Tezuka, Y. Hiejima, Y. Katsumura, and M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B*, 111, 4807 (2007).
- 15) Y. Nishiyama, M. Terazima, and Y. Kimura, *Chem. Phys. Lett.* 491, 164 (2010).