

## 放射線化学反応場としてのイオン液体の利用

日本原子力研究開発機構

木村 敦\*

Radiation induced polymerizations and reductions in ionic liquids are introduced in this report. Ionic liquids are suitable substitutes not only for organic solvents as media for radiation induced reactions but also enhance their reactivities.

**Keywords:** Ionic liquid, gamma ray, pulsed electron, radiation induced polymerization, radiation induced reduction

### 1 はじめに

近年、様々な特性を有するイオン液体が数多く合成され、電気化学、有機化学、環境工学、さらには機械工学に至るまで幅広い分野で応用研究が進んでいる。放射線化学分野では、イオン液体の化学的安定性および不揮発性を利用して、乾式再処理技術等の核燃料サイクルの溶媒への応用などが検討されている。また、イオン対で構成されているイオン液体は特異的なイオン反応や電子移動反応を生じることから、放射線化学反応場として用いる研究もおこなわれている。イオン液体の基礎的な知見については本号の特集記事「イオン液体入門」をご覧ください。本稿では、イオン液体を放射線重合反応および放射線還元反応として用いた研究についてご紹介する。

### 2 放射線重合反応場としてのイオン液体の利用

一般の有機溶媒に対するイオン液体の重合反応場としての優位性として、有機合成反応や電気化学反応同様に、不揮発性、広い電位窓、耐熱性および化学的安定性などが挙げられる。しかし、溶質である高分子も揮発しないことから、合成反応生成物の分離や精製が困難であるこ

とに留意する必要がある。イオン液体の高分子重合反応場への応用は放射線照射法に限らず、一般的な重合開始剤を用いたラジカル重合から、イオン重合、金属触媒重合、重縮合、開環重合、および電解重合等、数多く行われている。例えば、重合開始剤を用いたイオン液体中のメタクリル酸メチル (MMA) やスチレンのラジカル重合では、一般的な有機溶媒であるベンゼン中よりも成長速度定数が増加、重合停止速度定数が減少し、得られた高分子の分子量も 10 倍大きくなった<sup>1)</sup>。また、イオン重合においても、ブレンステッド酸を触媒としたスチレンのカチオン重合においてイオン液体を溶媒として用いることで、一般溶媒系では起こりにくいリビングカチオン重合が生じることが明らかとなった<sup>2)</sup>。

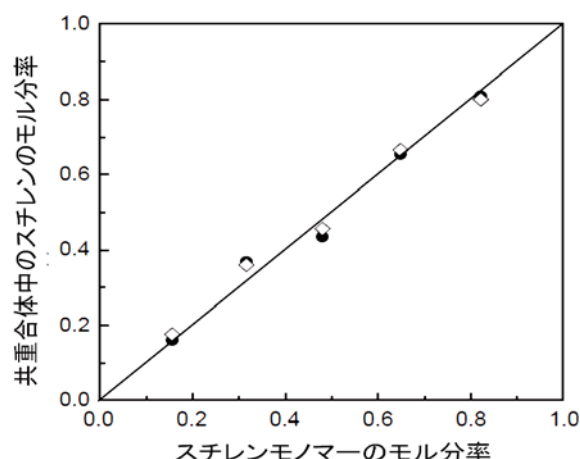


図 1 Choline chloride-ZnCl<sub>2</sub> 中のスチレンと MMA の放射線共重合反応におけるスチレンモノマーのモル分率と共重合体中のスチレンのモル分率の相関 : イオン液体のみ, : イオン液体/THF=4/1

Application of ionic liquid as a reaction field of radiation chemistry

Atsushi KIMURA\* (Japan Atomic Energy Agency)  
〒370-1292 群馬県高崎市綿貫町 1233,  
TEL: 027-346-9384, FAX: 027-346-9687,  
E-mail: kimura.atsushi81@jaea.go.jp

一方で、放射線重合反応にイオン液体を適用した研究の報告例は少ない。上海応用物理学研究所の Wu らのグループはビニルポリマー類であるスチレン、MMA、メタクリル酸ブチル (BMA) のイオン液体中の放射線重合

に関する知見をいくつか報告している。まず、Choline chloride·ZnCl<sub>2</sub> 中のスチレンと MMA の放射線共重合反応において、スチレンモノマーのモル分率が共重合体中のスチレンのモル分率と比例関係にあることを見出した(図1)。この結果より、Choline chloride·ZnCl<sub>2</sub> 中のスチレンの共重合反応は、一般的な有機溶媒中同様にカチオンやアニオンではなくラジカルを駆動とした重合によるものと結論付けた<sup>3)</sup>。加えて、スチレン単体の Choline chloride·ZnCl<sub>2</sub> 中の放射線重合反応を行ったところ、一般的な有機溶媒中に比べて単量体転化率および生成したポリスチレンの分子量が増加した<sup>4)</sup>。

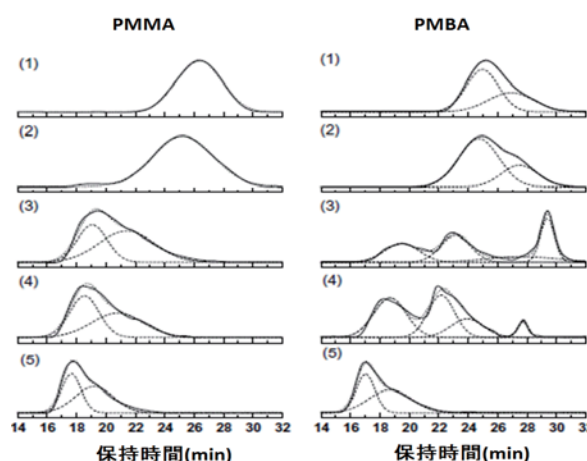


図2 5 kGy の  $\gamma$  線照射によって得られた Choline chloride·ZnCl<sub>2</sub>/THF 混合溶液中の PMMA および PBMA のゲル浸透クロマトグラム(GPC) Choline chloride·ZnCl<sub>2</sub>/THF の組成比 (v/v): (1) 1/4; (2) 2/3; (3) 3/2; (4) 4/1; (5) Choline chloride·ZnCl<sub>2</sub> 混合溶液のみ

また、Choline chloride·ZnCl<sub>2</sub>/有機溶媒混合溶液中の MMA および BMA の放射線重合反応を行った<sup>5)</sup>。その結果、図2に示すように Choline chloride·ZnCl<sub>2</sub>/THF の系における Choline chloride·ZnCl<sub>2</sub> の成分比が大きくなるに従い、生成物であるポリメタクリル酸メチル (PMMA) は単峰型分子量分布を、ポリメタクリル酸ブチル (PBMA) は多峰型分子量分布を示すことを報告している。この傾向は Choline chloride·ZnCl<sub>2</sub>/メタノールの系においても同様であるため、メタノールに対する溶解性の低い PMMA の放射線重合反応場として、Choline chloride·ZnCl<sub>2</sub> 有機溶媒混合溶液が有用であることを示す。

さらに、1-Butyl-1-methylimidazolium-hexafluorophosphate

(BMI-PF<sub>6</sub>)・有機溶媒混合溶液中の MMA の放射線重合反応において、混合溶液のイオン液体の組成比の増加に伴い、生成物である PMMA の分子量が増加し、多峰型分子量分布を示した(図3)<sup>6)</sup>。イオン液体を BMI-tetrafluoroborate (BF<sub>4</sub>) に変えた場合でも同様の結果が得られており、これらはイオン液体の高い粘性および不均一性によるものと考えられる。一方で、粘性の異なる BMI-PF<sub>6</sub> と BMI-BF<sub>4</sub> で実験結果を比較した場合、両者の PMMA の分子量の増加量および多峰型分子量分布に優位な差は見られなかった。

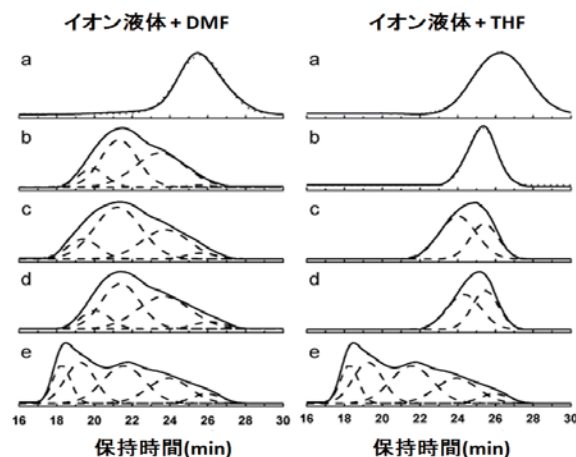


図3 5 kGy の  $\gamma$  線照射によって得られた BMI-PF<sub>6</sub>/Dimethylformamide (DMF) および BMI-PF<sub>6</sub>/THF 混合中の PMMA の GPC BMI-PF<sub>6</sub>/DMF or THF 組成比 (v/v): (a) 1/4; (b) 2/3; (c) 3/2; (d) 4/1; (e) BMI-PF<sub>6</sub> のみ

Hao らは BMI-chloride 中で  $\gamma$  線照射を行うことで、結晶セルロース上にポリ *N*-イソプロピルアクリルアミド (PNIPAAm) をグラフト重合することに成功した<sup>7)</sup>。20 kGy 照射時においてグラフト率は 52.9% であり、イオン液体中での放射線によるグラフトの最初の例である。セルロース-ポリ *N*-イソプロピルアクリルアミドグラフト共重合体は下限臨界温度が 35 °C と体温に近く、かつ熱安定性が高いため、ドラッグデリバリーシステム、吸着剤、および多機能薄膜として応用可能である。

いずれにしても、高粘性および高極性を有するイオン液体が反応中間体であるラジカルやイオン等を安定化し、重合反応において優位な結果をもたらすことがわかる。

## 3 放射線還元反応場としてのイオン液体の利用

## 3.1 イオン液体中のクロロフェノール (CP) の分解

放射線は水や有機溶媒中において、酸化反応性の高い OH ラジカルや還元反応性の高い溶媒和電子を生成するため、環境負荷物質分解除去技術への応用が検討されてきた。特に、ダイオキシン等の毒性の高い難分解性有機ハロゲン化合物の処理に関する研究は数多く報告されている。また、溶媒和電子は負電荷を有することからイオン液体のカチオンと相互作用して還元反応を促進する可能性がある。そこで、放射線還元反応による有機ハロゲン化合物の処理にイオン液体を利用することを目的として、イオン液体中の溶媒和電子の還元反応挙動を  $\gamma$  ラジオリシスとパルスラジオリシスの両方の観点から明らかにした<sup>8,9)</sup>。

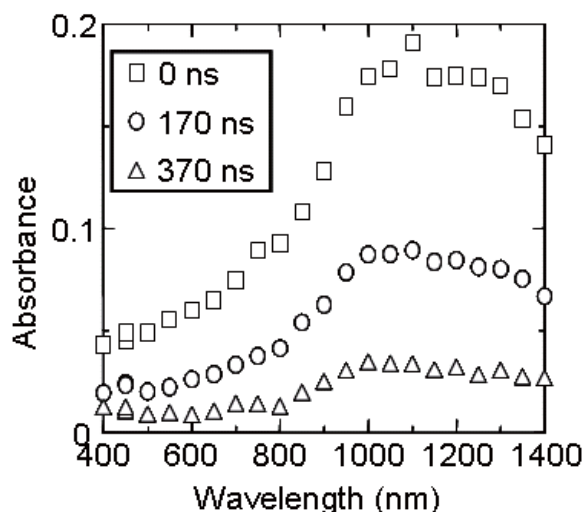


図4 DEMMA-TFSA 中の溶媒和電子の吸収スペクトル

反応挙動の追跡には、溶媒和電子捕捉剤である ortho-クロロフェノール (o-CP) を用い、脂肪族アルコール類とほぼ同程度の極性を有するイオン液体 Diethylmethyl (2-methoxyethyl)ammonium bis-(trifluoromethanesulfonyl)amide (DEMMA-TFSA) に溶解して、窒素飽和条件下で  $\gamma$  線分解を行った。その結果、吸収線量の増加に伴い CP の濃度は減少し、脱塩素反応生成物であるフェノールの濃度が増加した。さらに、溶媒和電子捕捉剤である亜酸化窒素を飽和した条件下で  $\gamma$  線分解を行ったところ、CP の分解効率およびフェノールの生成効率が窒素飽和下に比べて減少することから、イオン液体中においても、溶媒和電子の還元より脱塩素反応が生じることが明らかになった。

次に、阪大 LINAC によるパルス電子線を用いて、DEMMA-TFSA 中の過渡吸収スペクトルを測定したところ、1100 nm に極大吸収波長を持つブロードなピークが観測され、過去の研究<sup>10)</sup> により溶媒和電子の吸収と同一化した (図 4)。さらに、濃度の異なる CP を添加してパルス電子線照射を行ったところ、その添加量の増加に伴い溶媒和電子の吸光度の減衰が速くなったことから、放射線照射によりイオン液体中に誘起された溶媒和電子は、CP と反応することが明らかになった。

## 3.2 カチオンの異なるイオン液体中の CP の分解

カチオンの異なるイオン液体 DEMMA-TFSA, N-methyl-N-propylpyrrolidinium (P13) -TFSA, N-butyl-N-methylpyrrolidinium (P14) -TFSA, および N-methyl-N-propylpiperidinium (PP13) -TFSA にそれぞれ CP を溶解して  $\gamma$  線照射を行い、CP の分解収率  $G(-CP)$ 、フェノールの生成収率  $G(\text{Phenol})$ 、塩化物イオンの生成収率  $G(\text{Cl}^-)$ 、水素分子の生成収率  $G(\text{H}_2)$  を求めた (表 1)。

表 1 CP の  $\gamma$  線分解における生成物の放射線化学収率  $G$  値/(100 eV)

	DEMMA -TFSA	P13 -TFSA	P14 -TFSA	PP13 -TFSA
$G(e^-)^{10)}$	0.8	1.4	1.5	1.7
$G(-CP)$	0.73	1.5	1.5	1.7
$G(\text{phenol})$	0.51	0.44	0.47	0.27
$G(\text{Cl}^-)$	0.56	0.51	0.52	0.43
$G(\text{H}_2)$	1.5	1.3	1.5	1.2

各イオン液体中の  $G(-CP)$  は、過去に近藤らが測定した溶媒和電子の収率  $G(e^-)$  と一致したことから<sup>10)</sup>、イオン液体中では溶媒和電子による CP の還元が効率よく進行することが示唆される。分解生成物の収量はイオン液体のカチオンの種類により大きく異なり、 $G(\text{Phenol})$  の大きいイオン液体では  $G(\text{Cl}^-)$  も高い傾向にある。

## 3.3 アニオンの異なるイオン液体中の CP の分解

次に、アニオンのみを変えた 3 種類のイオン液体 DEMMA-tetrafluoroborate ( $\text{BF}_4$ ), DEMMA-TFSA, および DEMMA-trifluoromethyl-sulfonyltrifluoroacetamide (TSAC) 中の CP の放射線分解を行うことで、アニオンが溶媒和電子の反応に及ぼす影響について調べた (表 2)。DEMMA- $\text{BF}_4$  中の溶媒和電子の寿命は 330 ns であり、DEMMA-TFSA の値 (140 ns) の約 2 倍程度となっ

た．また， $G(-CP)$  および  $G(Phenol)$  の値 1.4 及び 0.9 は，表 2 に示した DEMMA-TFSA 中のそれらの値に比べて大きくなった．これは，DEMMA-TFSA 中に比べて DEMMA-BF<sub>4</sub> 中では溶媒和電子の寿命が長くなることから，CP の放射線分解における反応確率が高くなるためと考えられる．一方で，DEMMA-TSAC では溶媒和電子の吸収スペクトルが観測されず，また，CP の  $\gamma$  線分解における  $G(-CP)$  および  $G(Phenol)$  も DEMMA-BF<sub>4</sub> および DEMMA-TFSA の値と比較して低くなった．DEMMA-TFSA 中に DEMMA-TSAC を添加してパルス電子線照射を行ったところ，溶媒和電子の吸光度の減衰が速くなったことから，TSAC のカルボニル基によって溶媒和電子が捕捉されることが考えられる．

表 2 アニオンの異なるイオン液体中の CP の放射線分解  $G$  値/(100 eV)

	DEMMA -BF <sub>4</sub>	DEMMA -TFSA	DEMMA -TSAC
粘性/ mPas	343	110	61.3
$e^-_{solv}$ の寿命/ ns	330	140	—
$G(-CP)$	1.4	0.73	0.24
$G(phenol)$	0.9	0.51	0.01

### 3.4 イオン液体および脂肪族アルコール中の CP およびジクロロフェノール(DCP)異性体の放射線分解

脂肪族アルコール中の ortho, meta, para-CP の  $\gamma$  線分解では，CP の  $G(-CP)$  および  $G(Phenol)$  は para, meta, ortho の順に増加した (表 3)．これは，CP の OH 基と Cl 基の相互作用の大きい異性体ほど，脱塩素反応が進行するためと考えられる．一方，イオン液体中の CP の  $\gamma$  線分解では，各種異性体の  $G(-CP)$  および  $G(Phenol)$  は一定となった．イオン液体中では，CP の OH 基と Cl 基がイオン液体のカチオンと相互作用するため，塩素置換位置に依存することなく脱塩素反応が生じたと推測される．DCP でも同様の実験を行った結果，DEMMA-TFSA 中では  $G(-DCP)$  および  $G(CP)$  は 2,3-DCP, 2,4-DCP, および 3,4-DCP について一定となった．また，イオン液体中の各種 DCP のパルス放射線分解を行ったところ，すべての異性体において溶媒和電子と各種 DCP の反応速度定数は  $3.0 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  と求められた．

表 3 イオン液体および脂肪族アルコール中の CP 異性体の放射線分解  $G$  値/(100 eV)

		DEMMA -TFSA	DEMMA -BF <sub>4</sub>	Methanol
o-CP	$G(-CP)$	0.73	1.4	0.28
	$G(phenol)$	0.51	0.90	0.23
m-CP	$G(-CP)$	0.70	1.1	0.21
	$G(phenol)$	0.51	0.90	0.16
p-CP	$G(-CP)$	0.79	1.2	0.23
	$G(phenol)$	0.54	0.90	0.07

### 3.5 イオン液体中のハロフェノールの放射線分解

置換ハロゲンの種類の影響を調べるために，DEMMA-TFSA 中の フルオロフェノール (FP), ブロモフェノール (BP), およびヨードフェノール (IP) の放射線照射実験を行った．脂肪族アルコール中ではハロフェノールと溶媒和電子の速度定数は FP, CP, BP, IP の順に増加するが，イオン液体中では大きな差は見られなかった (表 4)．また，ハロフェノールの分解効率  $G(-XP)$  についても，FP, CP および BP ではほぼ一定となった．一方で，FP の  $G(Phenol)$  は他のハロフェノールより小さい値であった．フッ化物イオンのイオン半径は他のハロゲン化物イオンに比べて極めて小さく，エネルギー的に不安定であることから，FP の溶媒和電子付着後の脱ハロゲン反応が抑制されるためと考えられる．

表 4 DEMMA-TFSA 中ハロフェノールの放射線分解  $G$  値/(100 eV)

	FP	CP	BP	IP
$k(e^-+XP)/\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	$2 \times 10^8$	$2 \times 10^8$	$1 \times 10^8$	$3 \times 10^8$
$G(-XP)$	0.62	0.73	0.69	0.94
$G(phenol)$	0.26	0.51	0.46	0.56

### 3.6 まとめ

イオン液体中ではカチオンの構造によりイオン液体中の溶媒和電子の生成  $G$  値が変化し，アニオンの構造により溶媒和電子の寿命が変化した．また，イオン液体中の溶媒和電子による脱塩素反応では，有機ハロゲン化合物のハロゲンの置換位置や種類に依存することなく，その



還元効率がほぼ一定となることがわかった。以上より、イオン液体は優れた放射線還元反応場として、環境浄化技術等への応用が期待される。

#### 4 おわりに

本稿では、イオン液体中の放射線重合反応および、数種のイオン液体中における有機ハロゲン化合物の放射線還元挙動に関する研究成果をご紹介してきた。まだまだ研究例が少ないことから、放射線重合や放射線還元に最適なイオン液体の開発やその反応メカニズムの詳細については未解明である。今後、イオン液体中の放射線化学に関する研究報告の活発化により、反応初期過程の解明や応用研究に発展することを切に望む。

#### 参考文献

- 1) K. Hong, et al., Chem. Commun., 1368–1389 (2002).
- 2) M. G. Benton, et al., Polym. Int., 53, 1113–1117 (2004).
- 3) Y. Liu, et al., Radiat. Phys. Chem., 73, 159–162 (2005).
- 4) Y. Liu, et al., Polymer, 46, 8403–8409 (2005).
- 5) Y. Liu, et al., Nucl. Instrum. Meth. B, 236, 443–448 (2005).
- 6) M. Mi, et al., Radiat. Phys. Chem., 77, 1248–1252 (2008).
- 7) Y. Hao, et al., Carbohydr. Polym., 77, 779–784 (2009).
- 8) A. Kimura, et al., Radiat. Phys. Chem., 77, 1253–1257 (2008).
- 9) A. Kimura, et al., Radiat. Phys. Chem., 79, 1159–1164 (2010).
- 10) T. Kondoh, et al., Radiat. Phys. Chem., 78, 1157–1160 (2009).