

イオン液体の光安定性に対する構成イオンの効果

井上 信洋*1・石岡 寿雄*2・原田 明*2

(平成21年10月31日 受理)

Effect of constituent ion in ionic liquids on photostability

Nobuhiro INOUE[†], Toshio ISHIOKA, and Akira HARATA

[†]E-mail of corresponding author: hr-n-inoue@mms.kyushu-u.ac.jp

Photodegradation products of imidazolium ionic liquids by using 266nm laser irradiation are reported. It is found that photodegradation products consist of several highly colored and colorless products. The main photodegraded products are the imidazolium salt with butyl chain dissociated. Photodegradation depends on anion. Photostability was found to increase in the order : bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (Tf₂N)⁻ > BF₄⁻ > PF₆⁻. C-2 substitution to methyl group of ionic liquids have a great effect to suppress the photo- degradation. Reaction mechanism is related to the C-2 proton acidity and hydrogen bonding between cation and anion. These results indicate that for photochemical reaction in imidazolium ionic liquids by using UV light source should be noted and the deactivation caused by the photolysis of ionic liquids should be considered.

Key words: ionic liquid, photo degradation, [bmim][PF₆], [bmim][BF₄], [bmim][Tf₂N], [bsmim][PF₆], [bdmim][BF₄], [bdmim][Tf₂N]

1. 緒 言

イオン液体は正の電荷を持つイオン種と負の電荷を持つイオン種により構成されている塩である。イオン液体が一般に知られている塩化ナトリウムのような塩と大きく異なる点は、常温付近で液体状態となりうる事である。このようなイオン液体は古くから知られているものもあるが、1990年代にWilkesらにより1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate (= [emim][BF₄])が常温で液体状態であると報告¹⁾されたから顕著な注目を集めるようになった。イオン液体は不揮発性、高イオン伝導性、広い電位窓、カチオンとアニオンの組み合わせや構造の変化により物性の調整が可能という特徴を持っており、これらの特徴を生かした溶媒や電解質への利用が多く検討されている²⁻⁵⁾。

イオン液体は正と負の電荷で構成されているので、分子間もしくは分子内の電子の移動により反応が開始する事の多い光反応に大きな影響を与えることが考え

られる。しかし、今までに積極的な研究は行われてこなかった。その理由として、イオン液体の紫外領域における透明性の欠如、紫外領域の光を吸収した時のイオン液体の挙動が未解明である二点が挙げられる。この欠点により光反応に有用な極性や分極率を持つイオン液体の使用が避けられてきた。紫外光を照射するとイオン液体が黄色く変色してしまうということが経験的に知られているが、分解して生じる物質の同定には至っていない。Billardらは266nmの光をイオン液体1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate (= [bmim][PF₆])に照射し、イオン液体の光に対する反応性がイオン液体の純度に依存すると報告している⁶⁾。また、濱口らは[bmim][PF₆]に266nmの光を照射し、照射後のイオン液体について時間分解蛍光スペクトル測定を行い、紫外光照射により複数の分解生成物が発生することを報告している⁷⁾。一方で、イオン液体の純度によっては紫外光によるイオン液体の洗浄効果も報告されており⁸⁾、統一した見解が未だに定まっていない。そこで本研究では、紫外領域の光に対するイオン液体の安定性・反応性と、それに対する構成イオンの影響について検討をした。

*1 物質理工学専攻博士課程

*2 エネルギー物質科学部門

2. 実験

イオン液体をアニオン交換法により合成した。アニオン交換法は目的のイオン液体のカチオン Q^+ を含み対イオンがハロゲン化物であるイオン液体 1-butyl-3-methylimidazolium chloride (= [bmim][Cl]) と $NaPF_6$ 、 $NaBF_4$ 、 $LiN(SO_2CF_3)_2$ のような目的のアニオン A^- を含む塩 MA を反応させる事により合成する手法であり、イオン液体の合成法として最も一般的である (Scheme. 1)^{9),10)}。



合成したイオン液体はカチオンに 1-butyl-3-methylimidazolium (= [bmim])、1-butyl-2,3-dimethylimidazolium (= [bdmim]) を用いた。イオン液体の前駆体 [bmim][Cl]、[bdmim][Cl] に $NaPF_6$ 、 $NaBF_4$ 、 $LiTf_2N$ (Tf_2N = bis (trifluoromethane-sulfone) imide) を反応させることにより [bmim][PF₆]、[bmim][BF₄]、[bmim][Tf₂N] を合成した。Fig. 1 に各イオン液体の構造と略語を示した。

合成したイオン液体は ¹H-NMR により同定を行っ

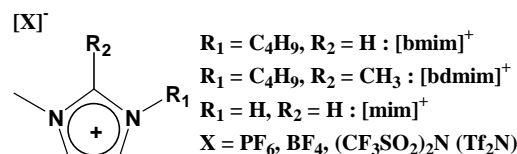


Fig. 1 Chemical structure and abbreviation of ionic liquids.

た。得られた NMR スペクトルを示す。

[bmim][PF₆] : 0.92ppm (t, -CH₂CH₃), 1.30ppm (m, -CH₂CH₃), 1.79ppm (m, N-CH₂CH₂CH₂-CH₃), 3.80ppm (s, N-CH₃), 4.10ppm (t, -NCH₂CH₂CH₂CH₃), 7.34ppm (dd, C-H), 8.36ppm (s, C-H)

[bmim][BF₄] : 0.93ppm (t, -CH₂CH₃), 1.31ppm (m, -CH₂CH₃), 1.77ppm (m, N-CH₂CH₂CH₂CH₃), 3.82ppm (s, N-CH₃), 4.12ppm (t, -NCH₂CH₂CH₂CH₃), 7.38ppm (dd, C-H), 8.64ppm (s, C-H)

[bmim][Tf₂N] : 0.92ppm (t, -CH₂CH₃), 1.32ppm (m, -CH₂CH₃), 1.79ppm (m, N-CH₂CH₂CH₂-CH₃), 3.80ppm ((s, N-CH₃), 4.12ppm (t, -NCH₂CH₂CH₂CH₃), 7.35ppm (dd, C-H), 8.37ppm (s, C-H)

[bdmim][PF₆] : 1.86ppm (t, CH₂CH₂), 2.27ppm (m, CH₂CH₃), 2.67ppm (m, N-CH₂CH₂CH₂-CH₃), 3.43ppm (s, N-CH₃), 4.63ppm (s, N-CH₃), 4.96ppm (t, NCH₂CH₂CH₂CH₃), 8.17ppm (dd C-H)

[bdmim][BF₄] : 1.81ppm (t, CH₂CH₂), 2.24ppm (m,

CH₂CH₃), 2.58ppm (m, N-CH₂CH₂CH₂-CH₃), 3.43ppm (s, N-CH₃), 4.57ppm (s, N-CH₃), 4.94ppm (t, NCH₂CH₂CH₂CH₃), 8.17ppm (dd C-H)

[bdmim][Tf₂N] : 1.88ppm (t, CH₂CH₂), 2.31ppm (m, CH₂CH₃), 2.70ppm (m, N-CH₂CH₂CH₂-CH₃), 3.42ppm (s, N-CH₃), 4.65ppm (s, N-CH₃), 4.96ppm (t, NCH₂CH₂CH₂CH₃), 8.15ppm (dd C-H)

各々のイオン液体を石英セルに入れ、横方向から Nd:YAG laser (Spectra-Physics INC) 4倍波 (266nm 1.8mJ / pulse 10Hz) を用いて、180分間照射した。照射後のイオン液体に関して紫外可視吸収スペクトル (Shimadzu. UV-2550)、¹H-NMRスペクトルはJEOL JNM-ECA600を用いて測定を行った。ラマンスペクトルは 1064nm の Nd:YAG レーザーを用いた FT-Raman 装置 (JASCO RFT-600) により測定した。

3. 結果と考察

光照射時、照射スポットから黄色い着色が観測された。Fig. 2 に光照射後のイオン液体 [bmim][PF₆] 紫外可視吸収スペクトルを示す。照射時間に応じ

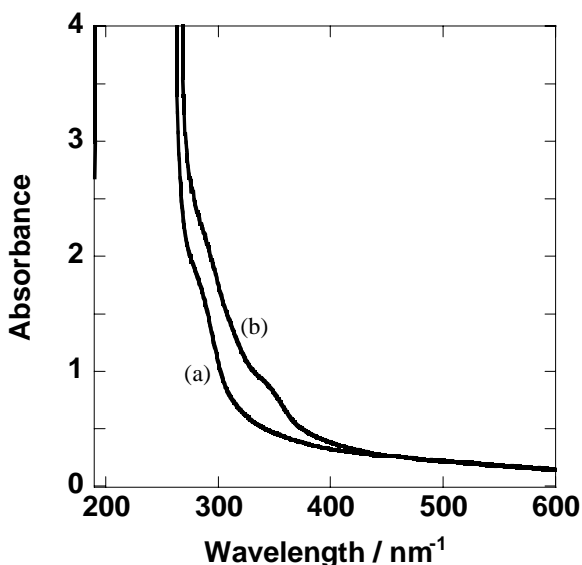


Fig. 2 UV-visible absorption spectra of [bmim][PF₆] (a) 0min (b) 180min irradiation.

て 250-400nm の範囲で吸光度が増加した。これは光反応による分解、または光による熱分解によりこの波長帯に吸収を持つ化学種が生じたものと考えられる。このイオン液体は 573K まで熱によって分解される事は無いことが示差走査熱量測定により示されていることから^{11,12,13)}、光照射による着色は光反応による分解と考えられる。一方、[bmim][Tf₂N]、[bdmim][PF₆] では紫外光による着色が確認されなかった。イオン液体のカチオン、アニオンを変えることにより、着色化学種に関しては生成を抑制することができることを示

している。

照射後の[bmim][PF₆]について ¹H-NMR を測定すると紫外照射前には無かったピークが 3.64ppm (s, N-CH₃)、6.98ppm (d, C-H)、7.49ppm (d, C-H) に観測された。この新しいピークはメチルイミダゾールと一致した。照射後のイミダゾール環のピーク積分値は照射前のイミダゾール環に対して [bmim][PF₆] では 49.9%、[bmim][BF₄] では 52.2% であった。紫外照射後に [bmim][PF₆] では 50.1%、[bmim][BF₄] では 47.8% のメチルイミダゾールが含まれている。しかしながら、メチルイミダゾールは 250-400nm に吸収帯を持たないため、紫外可視吸収スペクトルで観測された分解生成物と異なると考えられる。一方、[bmim][PF₆] 同様着色の観測された [bdmim][PF₆]、[bdmim][BF₄] の ¹H-NMR では分解生成物と見られるスペクトルは観測されなかった。以上をまとめるとイオン液体の光分解については以下の特徴がある：1) 光反応の主生成物はメチルイミダゾール、2) 光反応性は対イオンに依存、3) C-2 位にメチル基を置換した bdmim を有するイオン液体は安定性が高い、4) 着色成分はイオン液体自体の分解の主生成物ではない。

着色成分の官能基の構造やより詳細な分子構造を特定するために、励起波長 1064nm でラマンスペクトルを測定した。Fig 3 に [bmim][PF₆] の照射前後、[mim][PF₆] を添加したラマンスペクトルを示す。ラマ

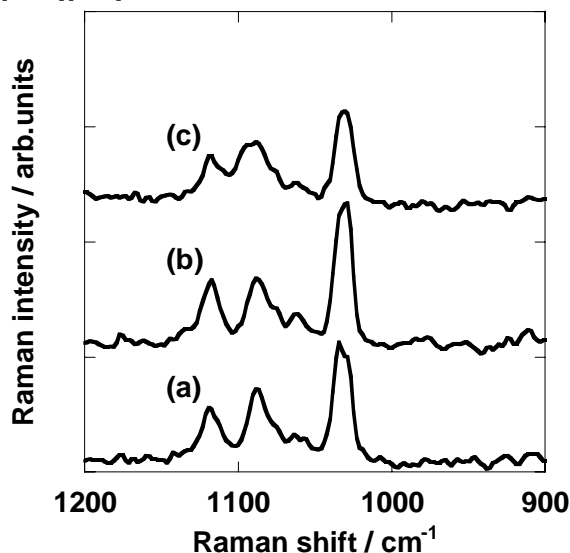


Fig. 3 Raman spectra of [bmim][PF₆] (a) [bmim][PF₆], (b) [bmim][PF₆] UV irradiation, (c) 28.5wt% [mim][PF₆].

ンスペクトルの帰属では [bmim][Tf₂N] と [Hbet][Tf₂N]¹⁴⁾ との比較および文献¹⁵⁾ からアニオンに由来するバンドを特定した。照射前に比べて照射後でイミダゾリウム環の対称伸縮振動に由来する 1024cm⁻¹ が 1016cm⁻¹ にシフトした。同様に

[bmim][PF₆]-[mim][PF₆]の混合物も 1016cm⁻¹ にシフトした。照射後のイオン液体はアニオンについて顕著なラマンスペクトルのシフトが観測されなかった。スペクトルの変化はカチオンの構造がメチルイミダゾールに変化する事ですべて説明が可能であり、[mim][PF₆]が主な分解生成物であることが支持された。

以上のことから、イミダゾリウムカチオンを有するイオン液体が紫外照射により分解する反応は、カチオンの炭素鎖が切れ、メチルイミダゾールが発生する

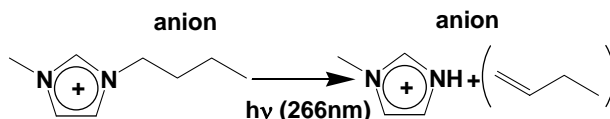


Fig. 4 Photodegradation of ionic liquids.

(Fig. 4) 解離した炭素鎖は butene となると考えられる。Butene は 1-butene、cis-2-butene、trans-2-butene の異性体が存在するが、それぞれ低い沸点を持ち、常温で気体である。反応機構として、イミダゾリウム C-2 位に保護基を導入した際に分解しないことから C-2 のプロトンが反応に関与しているものと推定される。

イミダゾリウム環の C-2 位プロトンの酸性度はメタノールやエタノールに近い値¹⁶⁾ であり、酸性度は水素引き抜きの傾向を示している。さらに、C-2 位のプロトンはアニオンと最も強い水素結合を有しているため、アニオンからのプロトン引き抜き反応により反応が開始している可能性が高い。[bmim][PF₆]、[bmim][BF₄] の分解はこの仮定に合致している。しかしながら、Tf₂N⁻ をアニオンに用いたイオン液体は紫外光に対して安定であった。アニオンの塩基性の序列¹⁷⁾ は Tf₂N⁻、PF₆⁻、BF₄⁻ の順であるため、Tf₂N⁻ では水素引き抜きは起こりやすいはずである。Tf₂N⁻ が安定な理由として、Tf₂N⁻ は他のアニオンに比べて高い分子 (Tf₂N⁻ : 137³, BF₄⁻ : 37³)¹⁸⁾ であることが関係していると推測される。高いアニオンを導入する事でカチオン - アニオン相互作用が減少し、融点が低下するという報告がある¹⁹⁾。光分解はカチオン - アニオン相互作用の影響が関与しているため、アニオンの高さが影響したと考えられる。

4. 結 言

本研究ではイミダゾリウムカチオンを有するイオン液体に関して、紫外光に対する安定性、反応性について検討を行った。[bmim]カチオンを有するイオン液体は紫外光により分解反応を示し、ブチル基が解離することを明らかとした。微量の着色が観測された。C-2 位にメチル基を導入した事で光分解が抑制される事が

ら、イミダゾリウム環の酸性度の高いC-2位が光分解に参与していることが示唆された。

以上の検討により次を明らかとした。イオン液体自体の光反応は吸収帯のない300nm以上の長波長光では安定であるが、紫外光を使用する場合は光分解反応が生じる可能性がある。C-2位にメチル基といった保護基を修飾することで反応を抑える事が可能であることが明らかとなった。紫外光を用いた光反応の溶媒にイオン液体を適用する場合、光分解が発生し、反応性、収率に影響を与える恐れがある。

参考文献

- 1) J. S. Wilkes, M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc. Commun.*, 965 (1992).
- 2) P. Wassercheid, W. Keim, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 39, 3772 (2000).
- 3) K. R. Seddon, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 68, 351 (1997).
- 4) R. Hagiwara, Y. Ito, *J. Fluorine Chem.*, 105, 221 (2000).
- 5) J. G. Huddleston, A. E. Visser, W. M. Reichert, H. D. Willauer, G. A. Broker, R. D. Rogers, *Green Chem.*, 3, 156 (2001).
- 6) I. Billard, G. Moutiers, A. Labet, A. E. Azzi, C. Gaillard, C. Mariet, K. Lutzenkirchen, *Inorg. Chem.*, 42, 1726 (2003).
- 7) 大野弘幸監修, 『イオン性液体』, シーエムシー出版 (2003) p.99.
- 8) Q. Yang, D. D. Dionysiou, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 165, 229 (2004).
- 9) H. Rika, I. Yasuhiko, *J. Fluorine Chem.*, 105, 221 (2000).
- 10) J. E. Martyn, M. G. Charles, V. P. Natalia, K. R. Seddon, W. Thomas, *Analytical Chem.*, 79, 758 (2007).
- 11) B. K. M. Chan, N. H. Chang, M. R. Grimmer, *Aust. J. Chem.*, 30, 2005 (1977).
- 12) K. J. Baranyai, G. B. Deacon, D. R. MacFarlane, J. M. Pringle, J. L. Scott, *Aust. J. Chem.*, 57, 145 (2004).
- 13) W. H. Awad, J. W. Gilman, M. Nyden, R. H. Harris Jr, T. E. Sutto, J. Callahan, P. C. Trulove, H. C. DeLong, D. M. Fox, *Thermochimica Acta.*, 409, 3 (2004).
- 14) P. Nockemann, B. Thijs, S. Pittois, J. Thoen, C. Glorieux, K. V. Hecke, L. V. Meervelt, B. Kirchner, K. Binnemans, *J. Phys. Chem. B*, 110, 20978 (2006).
- 15) K. Fujii, T. Fujimori, T. Takamuku, R. Kanzaki, Y. Umebayashi, S. Ishiguro, *J. Phys. Chem. B*, 110, 8179 (2006).
- 16) Z. Meng, A. Dolle, W. R. Carper, *J. Mol. Struct.*, 585, 119 (2002).
- 17) R. D. Rogers, K. R. Seddon, *Ionic Liquids as Green Solvents: Progress and Prospects*, American Chemical Society, 2003.
- 18) 第27回日本化学会九州支部シンポジウム「イオン液体化学の基礎とイノベーション」(2006).
- 19) K. Nobuoka, S. Kitaoka, K. Kunimitsu, M. Iio, T. Harran, A. Wakisaka, Y. Ishikawa, *J. Org. Chem.*, 70, 10106 (2005).