

解 説

ヨウ素を含む深共晶溶媒の高導電性と熱測定を試み

城田 秀明^{a,b,*}, コヤカッタ マハルーフ^a, 矢嶋 慎吾^b, 佐藤 純平^b,
森山 克彦^{a,b}

^a 千葉大学 大学院理学研究院 化学研究部門

^b 千葉大学 理学部 化学科

(受取日: 2023年6月30日, 受理日: 2023年9月13日)

Superior Electrically Conductive Deep Eutectic Solvents Containing Iodine and Attempt for Their Calorimetry Measurement

Hideaki Shiota^{a,b,*}, Maharroof Koyakkat^a, Shingo Yajima^b, Junpei Sato^b, and
Katsuhiko Moriyama^{a,b}

^a Department of Chemistry, Graduate School of Science, Chiba University

^b Department of Chemistry, Faculty of Science, Chiba University

(Received June 30, 2023; Accepted Sep. 13, 2023)

Deep eutectic solvents (DESs) are liquid-state mixtures, which mostly consist of two or more solid compounds, at room temperature because of the strong eutectic effect. After discovering a liquid-state mixture of choline chloride and urea (1:2 in molar ratio) at room temperature as DES in 2003, DESs have gotten more attention recently as a new type of solvent. In this review, we introduce unique DESs consisting of an organic iodide salt, e.g., 1-alkyl-3-methylimidazolium iodides and ammonium iodides, and iodine. The DESs of an organic iodide salt and iodine are easily prepared: just mixing two components. They show a very high electrical conductivity, typically more than 10 mS cm^{-1} . For example, a 1:2.5 mixture of methylammonium iodide and iodine shows approximately 100 mS cm^{-1} at 298 K. Based on the viscosity and Raman spectrum, the superior electrical conductivity of the DESs is attributed to the Grotthuss mechanism. In this article, we also introduce our attempt for differential calorimetry measurements of the DESs, which possess corrosivity for a wide variety of metals, using a fluororesin-coated aluminum pan.

Keywords: deep eutectic solvent, organic iodide, polyiodide, iodine, high electrical conductivity, metal corrosion

1. はじめに

深共晶溶媒 (Deep Eutectic Solvent: DES) とは、2種類以上の固体をある特定の組成比で混ぜた時に共晶効果により室温で液体状態になる物質をいう (Fig.1)。¹⁾ 液体と固体から成る液体状態混合物を含めることもある。「深 (Deep)」を含めた定義については議論があるものの、¹⁻⁴⁾ ここでは少し広く解釈して共晶効果により融点が低下し、室温で液相になる物質を深共晶溶媒とみなす。深共晶溶媒の利点は混ぜるだけ (もしくはわずかに加熱すること) で溶媒になることであり、溶媒の調製が容易な点にある。共晶は合金において良く知られている現象であるが、深共晶溶媒が注目されるきっかけの一つになったのは 2003 年の Abbott らによる天然物である塩化コリンと尿素の 1:2 の混合物 (リライン, reline) が室温で液体状態となることを発見した報告である。¹⁾ 深共晶溶媒は、室温で液体状態の塩である室温イオン液体 (100 °C 以下の融点を示すものを単にイオン液体という) のように常温常圧下でほとんど蒸気圧がないため難燃性であり、環境に優しい溶媒である。

また、リラインのように、天然物を選択することで生態系にも優しい溶媒を実現できる。加えて、溶媒に機能性を付与するような物質を選ぶことで機能性溶媒の設計も行いやすい。そのため、近年、深共晶溶媒に関する研究が世界中で非常に活発に進められている。⁵⁻⁸⁾

典型的な深共晶溶媒は、混合する構成物質の種類と組み

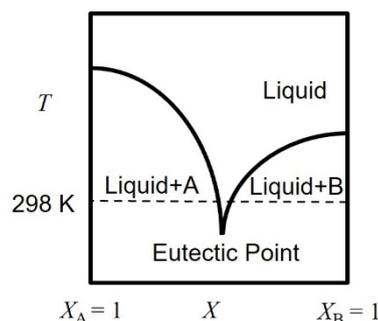


Fig.1 Schematic phase diagram of DES.

合わせによって以下の4つのタイプに分類されている。⁹⁾

- I: 四級アンモニウム塩と金属塩化物の混合物
- II: 四級アンモニウム塩と金属塩化物水和物の混合物
- III: 四級アンモニウム塩と水素結合供与体の混合物
- IV: 金属塩化物水和物と水素結合供与体の混合物

最近、これらのタイプ以外にも非イオン性物質を用いた深共晶溶媒も報告されている。^{10,11)} 基本的には、水素結合供与体と水素結合受容体を混合することで現れる共晶効果を利用したものである。

多くの深共晶溶媒はアンモニウム塩や金属塩を構成物質として含むため、電気伝導性を有している。しかしながら、リラインをはじめ、ほとんどの塩を含む深共晶溶媒は粘度が高いため、電気伝導性はあまり高くない。¹²⁾ 本稿では、高い電気伝導性を示すヨウ素を構成成分とした深共晶溶媒について紹介する。後述するが、ヨウ素を使った深共晶溶媒はポリヨウ化物アニオンが鍵となっており、上記で述べた水素結合が直接関与した深共晶溶媒とはタイプが異なるものである。筆者の研究室でイミダゾリウムヨウ化物塩とヨウ素の混合物が特定の組成で液相となり、この深共晶溶媒が非常に高い電気伝導率を示すことを初めて確認したときには大喜びしたが、実はアンモニウムヨウ化物塩やトリアルキルスルホニウムヨウ化物塩とのヨウ素の混合物についての報告が1990年代に既にあり、¹³⁾ これを知った時には非常がっかりしたことをよく覚えている。しかしながら、ヨウ素が持つ特有の性質（非常に強い着色や金属腐食性）のためか、ヨウ素を含む深共晶溶媒に関して研究が進んでいるとは言い難い。本稿では、1-アルキル-3-メチルイミダゾリウムヨウ化物塩やアンモニウムヨウ化物塩等の有機ヨウ化物塩とヨウ素の深共晶溶媒の高い電気伝導性について著者の報告を中心に解説する。^{14,15)} 1-アルキル-3-メチルイミダゾリウムカチオンやアンモニウムカチオンはイオン液体の典型的なカチオンである。また、様々な金属に対して腐食性を有するヨウ素を含んだ本深共晶溶媒の示差走査熱量計(DSC)による転移温度の観測の試みについても紹介したい。

2. ヨウ素を含む深共晶溶媒： ヨウ化物塩とヨウ素の組成比と液相

有機ヨウ化物塩とヨウ素の混合物について、適したモル比においては、非常に容易に液体状態となる。Fig.2に1-エチル-3-メチルイミダゾリウムヨウ化物塩 ([C₂MIm]⁺I⁻)、融点 80–82 °C¹⁶⁾ とヨウ素 (融点 113.7 °C¹⁷⁾) をモル比 1:3 で混合する様子を例として示す。尚、著者らのグループでは、本ヨウ素を含む深共晶溶媒を調整する際に、有機ヨウ化物塩を 40 °C で 36 時間以上真空乾燥させている。Fig.2 から両者を混合し 10 秒程度で黒色もしくは紫紺色の液体になる。リライン等の典型的な深共晶溶媒では加熱下で混合を行うことで調整することが多いが、それらと比べても本深共晶溶媒が容易に調整できることが分かる。



Fig.2 Photo on the left-hand side shows [C₂MIm]⁺I⁻ (white, large bottle) and iodine (black, small bottle). Photo in the middle shows addition of I₂ to [C₂MIm]⁺I⁻. Photo on the right-hand side shows the liquid state mixture after 10 seconds of adding I₂. Reprinted with permission from Ref. 14. Copyright 2022 Elsevier B.V.

Table 1 Liquid states of 1-alkyl-3-methylimidazolium iodide mixtures with iodine.

Iodide	Molar Ratio				
	1:1	1:2	1:3	1:4	1:5
[C ₁ MIm] ⁺ I ⁻	×	×	×	×	×
[C ₂ MIm] ⁺ I ⁻	×	○	○	○	×
[C ₄ MIm] ⁺ I ⁻	○	○	○	○	×
[C ₆ MIm] ⁺ I ⁻	○	○	○	○	×
[C ₁₂ MIm] ⁺ I ⁻	×	×	○	○	×
[AMIm] ⁺ I ⁻	×	○	○	○	×

○: liquid state; ×: liquid/solid or solid.

1-アルキル-3-メチルイミダゾリウムヨウ化物塩とヨウ素の混合物におけるヨウ化物塩とヨウ素のモル比と室温での液体状態の関係を Table 1 に示す。アルキル基がエチル基 ([C₂MIm]⁺I⁻) とアリル基 ([AMIm]⁺I⁻) ではヨウ化物塩とヨウ素のモル比が約 1:2–1:4 において、ドデシル基 ([C₁₂MIm]⁺I⁻) では 1:3–1:4 において液体状態となるが、メチル基のものは液体状態を示さなかった。室温で液体状態である 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムヨウ化物塩 ([C₄MIm]⁺I⁻) と 1-ヘキシル-3-メチルイミダゾリウムヨウ化物塩 ([C₆MIm]⁺I⁻) とヨウ素との混合物についても、1:4 のモル比までは液体状態 (ヨウ化物塩にヨウ素が溶解している) だが、1:5 のモル比のものでは両塩ともに溶解切らないヨウ素が残った。このことから、メチル基のものを除き、1-アルキル-3-メチルイミダゾリウムヨウ化物塩とヨウ素の混合物のヨウ素の飽和濃度はほぼ 1:4–1:5 のモル比である。

アンモニウムヨウ化物塩は、1-アルキル-3-メチルイミダゾリウムヨウ化物塩と比べ、アルキル基の影響をより受けやすいようである。¹⁵⁾ Table 2 にアンモニウムヨウ化物塩とヨウ素の混合物におけるヨウ化物塩とヨウ素のモル比と液体状態の関係を示す。例えば、アンモニウムヨウ化物塩 [NH₄]⁺I⁻ とテトラアルキルアンモニウムヨウ化物塩 (アルキル基はメチル基 [Me₄N]⁺I⁻, エチル基 [Et₄N]⁺I⁻ およびブチル基 [Bu₄N]⁺I⁻) はヨウ素との 1:1 から 1:5 のモル比での混合で液体状態を示さなかった。テトラアルキルアンモニウムヨウ化物については、Stegemann らが様々な塩について調べており、[Me₄N]⁺I⁻, [Et₄N]⁺I⁻ および [Bu₄N]⁺I⁻ は 1:1–1:5 のヨウ素とのモル比の範囲で液体状態にならないが、テトラオクチルアンモニウムのヨウ化物塩については 1:2–1:4 のモル比の領域において、トリエチルメチルアンモニウムヨウ化物塩では 1:2 と 1:4 のモル比において液体になることを報告している。¹³⁾ 著者らの研究において、メチルアンモニウムヨウ化物塩 ([MeNH₃]⁺I⁻) とジエチルアンモニウムヨウ化物塩 ([Et₂NH₂]⁺I⁻) は非常に狭い液体領域を示した (前者は 1:2.5, 後者は 1:3.0–1:3.5) 一方、ブチルアンモニウムヨウ化物塩 ([BuNH₃]⁺I⁻) はモル比が 1:1.5–1:3.0 の範囲で液体状態となり、ジブチルアンモニウムヨウ化物塩 ([Bu₂NH₂]⁺I⁻) に至っては 1:0.75–1:3.5 という非常に広い液体状態の範囲を示すことが分かった。モル比 1:0.75 というヨウ素がヨウ化物塩よりも低い濃度で液体状態となる [Bu₂NH₂]⁺I⁻ の結果は興味深い。また、アンモニウムヨウ化物塩では、ジメチルアンモニウムヨウ化物塩 ([Me₂NH₂]⁺I⁻) やエチルアンモニウムヨウ化物塩 ([EtNH₃]⁺I⁻) がモル比 1:1.0–1:5.0 の範囲 (モル比は 0.5 ごと) でヨウ素との混合で液体状態を示さないということも、[MeNH₃]⁺I⁻ と [Et₂NH₂]⁺I⁻ では液体の範囲が狭いながらも液体となることとは対照的であり、アルキル基の種類と数で単純な傾向は見られない。最近、[MeNH₃]⁺I⁻ とヨウ素の固体状態の混合物について X 線による構造解析がなされ、ポリヨウ化物アニオンの形態は混合

Table 2 Liquid states of ammonium iodide mixtures with iodine.

Iodide	Molar Ratio									
	1:0.50	1:0.75	1:1.00	1:1.50	1:2.00	1:2.50	1:3.00	1:3.50	1:4.00	1:5.00
[NH ₄]I			×		×		×		×	×
[MeNH ₃]I			×		×	○	×		×	×
[Me ₂ NH ₂]I			×		×		×		×	×
[Me ₄ N]I			×		×		×		×	×
[EtNH ₃]I			×		×		×		×	×
[Et ₂ NH ₂]I			×		×	×	○	○	×	×
[Et ₄ N]I			×		×		×		×	×
[BuNH ₃]I			×	○	○	○	○	×	×	×
[Bu ₂ NH ₂]I	×	○	○	○	○	○	○	○	×	×
[Bu ₄ N]I			×		×		×		×	×

○: liquid state; ×: liquid/solid or solid.

モル比に大きく依存し、単一成分で存在しているわけではないことが分かってきた。¹⁸⁾ ヨウ素を含む深共晶溶媒における融点低下は、複数の形態のポリヨウ化物アニオンが存在することも関わっている。

この有機ヨウ化物塩とヨウ素の混合物から成る深共晶溶媒に類似した物質として、クロロアルミネート (AlCl₃ + Cl⁻ → AlCl₄⁻, AlCl₃ + AlCl₄⁻ → Al₂Cl₇⁻, etc.) やクロロフェレート (FeCl₃ + Cl⁻ → FeCl₄⁻) をアニオンとした有機物塩が知られており、室温イオン液体として分類されている。^{19,20)} この分類に基づけば、本深共晶溶媒も室温イオン液体の一種と言えるかもしれない。しかしながら、「5. Raman スペクトルによるポリヨウ化物アニオンの観測と電気伝導機構」で見ていくように、本深共晶溶媒は、複数のアニオン種が存在する。液体・溶液化学の立場に立つと、これらは混合物であり「液体」には属さない、というのが筆者の立場である (よってクロロアルミネート塩は厳密にはイオン液体混合物もしくは深共晶溶媒)。また、本深共晶溶媒では、ポリヨウ化物アニオンの存在が高い導電性をもたしているということも強調しておきたい。

3. 電気伝導率

本深共晶溶媒の電気伝導率は市販の導電率計 (Mettler Toledo, S470 SevenExcellence) で測定した。サンプルの温度はペルチェモジュール (VICS, VPE35-5-20TS) を使った温度コントローラで 298 K とした。^{14,15)}

本深共晶溶媒は電気伝導率が高く、室温 (298 K) でほとんどのものが 10 mS cm⁻¹ 以上を示した。特に 1:2.5 のモル比の [MeNH₃]I とヨウ素の混合物については約 100 mS cm⁻¹ という高い電気伝導率を示した。Fig.3 に 1-アルキル-3-メチルイミダゾリウムヨウ化物塩、アンモニウムヨウ化物塩とヨウ素の混合物の電気伝導率とヨウ素のモル分率 (X₁₂) の関係を示す。これらのプロットの多くのサンプルについては深共晶溶媒となったモル比での混合物についてである。[C₄MIm]I と [C₆MIm]I については室温で液体 (いわゆる室温イオン液体) であり、室温イオン液体にヨウ素を加えた参照混合溶液ということになる。このようなケースも深共晶溶媒に含める場合もあるが、現段階では共晶点 (融点) が分かっていないので、混合溶液として扱う。

本深共晶溶媒においてヨウ素のモル分率が高くなるほど電気伝導率は高くなった。例外としては [AMIm]I で、あまりモル分率に対して変化せず、約 40 mS cm⁻¹ であった。[AMIm]I/I₂ を除いて、1-アルキル-3-メチルイミダゾリウムヨウ化物塩とヨウ素の混合物の電気伝導率の対数は、深共晶溶媒、室温イオン液体とヨウ素の混合物共にヨウ素のモル分率におおよそ比例し、切片はヨウ化物塩によって大

きく異なることが分かった。また、[C₂MIm]I とヨウ素の深共晶溶媒は、同じヨウ素濃度で比較した時に、室温イオン液体である [C₄MIm]I や [C₆MIm]I とヨウ素の混合物よりも高い電気伝導率を示すということは注目に値するだろう。

アンモニウムヨウ化物塩とヨウ素の深共晶溶媒についても、1-アルキル-3-メチルイミダゾリウムヨウ化物塩とヨウ素の混合物の結果と定性的に同様の結果が得られた。すなわち、ヨウ素のモル分率が高くなるほど高い電気伝導率を示し、アンモニウムヨウ化物塩とヨウ素の深共晶溶媒では電気伝導率の対数とヨウ素のモル分率の間に比例関係を示した。もう一点気づくことは、[BuNH₃]I/I₂ や [Bu₂NH₂]I/I₂ のように室温で液体になりやすいものが必ずしも高い電気伝導率を示すわけではないということである。すなわち、共晶効果による融点の低下度合と電気伝導率に直接の関係があるわけではなさそうである。これは、「5. Raman スペクトルによるポリヨウ化物アニオンの観測と電気伝導機構」で見てゆくと、様々な形態のポリヨウ化物が本深共晶溶媒に存在し、融点を低下させる効果のあるアニオン種と高い電気伝導を担うアニオン種が一致しないことを示唆しているようである。

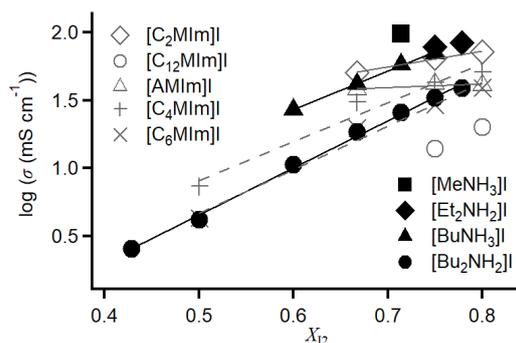


Fig.3 Plots of logarithmic electrical conductivity log(σ) vs. iodine mole fraction X_{12} , for mixtures of imidazolium iodides (gray) and ammonium iodides (black) with iodine. Linear fits for [C₂MIm]I, [AMIm]I, [C₄MIm]I, [C₆MIm]I, [BuNH₃]I, and [Bu₂NH₂]I systems are shown by lines. Note that neat [C₄MIm]I and [C₆MIm]I are liquids. Data are taken from Refs. 14 and 15.

4. 粘度

高い電気伝導性を示す本深共晶溶媒において何がその役割を担っているかを明らかにすることは、本深共晶溶媒を理解する上で重要である。粘度は溶液中の電気伝導率に関係する重要な因子であるため、アンモニウムヨウ化物塩と

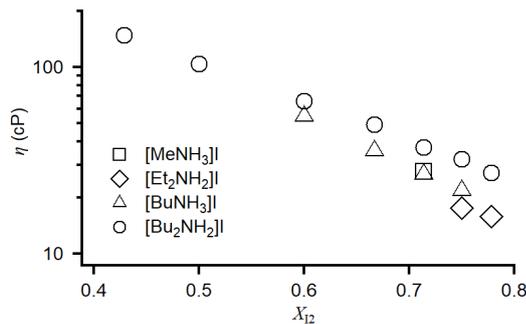


Fig. 4 Semilogarithmic plots of viscosity η vs. X_{12} for the liquid mixtures of ammonium iodides with iodine at 298 K. Black line denotes the exponential fit line for the data, except for $[\text{MeNH}_3]\text{I}/\text{I}_2$. Data are taken from Ref. 15.

ヨウ素から成る本深共晶溶媒の粘度を実験的に求めた。¹⁵⁾尚、本深共晶溶媒は金属腐食性を有しているため、ガラス製の粘度計 (Cannon-Fenske 粘度計) を用いて動粘度を求め、測定した密度を使い絶対粘度を決定した。温度は恒温水槽で 298 K に設定した。**Fig. 4** にアンモニウムヨウ化物塩とヨウ素の深共晶溶媒の粘度とヨウ素のモル分率の関係を示す。

Fig. 4 から分かるように、本深共晶溶媒においてヨウ素の濃度が高くなるほど粘度が低下する。固体であるヨウ素の飽和濃度に近づくほど粘度が低下するのは、溶液化学の視点から見るととても興味深い。また、最も低い粘度を示す 1:3.5 のモル比の $[\text{Et}_2\text{NH}_2]\text{I}/\text{I}_2$ は 15.8 cP であり、20 cP 以下の粘度を示す系もいくつか確認された。これらの粘度は典型的な非芳香族系イオン液体の粘度²¹⁾よりも低いということも注目に値する。このような粘度の挙動は、もしかすると本深共晶溶媒が非ニュートン性を示すためかもしれない。耐金属腐食を施した回転型粘度計による測定が必要かもしれないが、ここでは本深共晶溶媒がニュートン性流体であるものと仮定して話を進める。

この粘度とヨウ素の濃度の関係について、ヨウ素の質量パーセント濃度とした時の関係を見ると粘度の関係は $[\text{MeNH}_3]\text{I}/\text{I}_2$ を除いた 3 種類のヨウ化物塩の深共晶溶媒に対して、ほぼ 1 つの関係で表されていることが分かっている。¹⁵⁾ 本深共晶溶媒については、質量パーセント濃度に対する粘度においてはカチオン種の影響はあまり大きくないことになる。一方で、 $[\text{MeNH}_3]\text{I}/\text{I}_2$ はヨウ素の質量パーセント濃度から推測される粘度よりも若干高い値を示している。 $[\text{MeNH}_3]\text{I}/\text{I}_2$ ではカチオンの小さなメチル基による小さな立体障害と三つの水素結合供与サイトにより、他の系よりも水素結合ネットワークを形成しやすくなり粘度が高くなるためと考えられる。

溶液・液体の電気伝導の評価の一つにモル伝導率 (Λ ($\text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$)) と粘度の逆数を比べいわゆる Walden プロットがある。上記の電気伝導率 (σ (S cm^{-1})) ではなくモル伝導率で比較している理由は、イオンの濃度が及ぼす電気伝導率への影響を考慮に入れるためである。本アンモニウムヨウ化物塩とヨウ素の深共晶溶媒についての結果を **Fig. 5** に示す。黒線は理想的な Walden ラインである KCl 水溶液の関係を示している。つまり、この黒い線は拡散的な機構で電気伝導する最も良いモル伝導率と粘度の関係を示しており、この線よりも高いモル伝導率を示すと、拡散機構に従わないメカニズムで電気伝導していることになる。本深共晶溶媒は基本的に拡散機構よりも効率の良い電気伝導機構で電気が流れていることが分かる。また、 $[\text{MeNH}_3]\text{I}/\text{I}_2$ を除いてカチオンにあまりよらず、アンモニウ

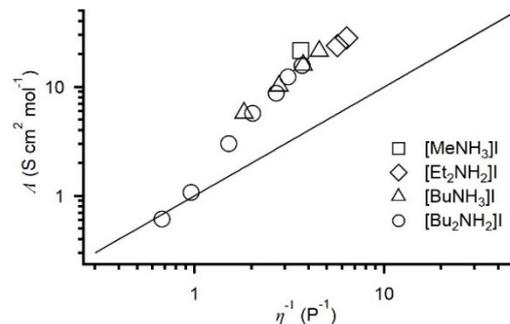
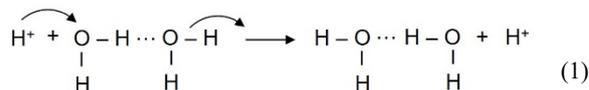


Fig. 5 Logarithmic plots of molar electrical conductivity Λ vs. η^{-1} for the mixtures of $[\text{Bu}_2\text{NH}_2]\text{I}$ with I_2 at 298 K. Black line denotes the ideal Walden line. Reprinted with permission from Ref. 15. Copyright 2023 Elsevier B.V.

ムヨウ化物塩に関しては、モル伝導率の対数と粘度の逆数について、ほぼ一つの関係である。

酸性条件の水溶液で確認される高い電気伝導は、プロトンのホッピングによるものとして説明される (式 1)。いわゆる Grotthuss 機構である。²²⁾



ポリヨウ化物アニオンが含まれる溶液やイオン液体において高い電気伝導を示すことは報告されており、ポリヨウ化物アニオンにおいてヨウ化物アニオンがホッピングする Grotthuss 機構によるものと説明されている。^{23,24)} 本深共晶溶媒においても同様の機構で高電導性を示していることが考えられる。本深共晶溶媒において存在が予想されるポリヨウ化物アニオンについて、Raman 分光による実験結果を次に見てゆく。

5. Raman スペクトルによるポリヨウ化物アニオンの観測と電気伝導機構

本深共晶溶媒のヨウ化物アニオンの形態を明らかにするために研究室で組み上げた定常状態 Raman 分光装置²⁵⁾ を使って Raman スペクトルの測定を試みた。本深共晶溶媒はヨウ素を多く含むため黒色から紫紺色に強く着色をしているため、高ヨウ素濃度のサンプルの Raman スペクトル測定が困難であった。そこで類似した室温イオン液体 (1-ヘキシル-3-メチルイミダズリウムヨウ化物, $[\text{C}_6\text{MIm}]\text{I}$) にヨウ素を溶かした溶液についての結果を見てゆく。

Fig. 6 に 298 K での液体の $[\text{C}_6\text{MIm}]\text{I}$ および 1:0.75 と 1:1.0 のモル比の $[\text{C}_6\text{MIm}]\text{I}/\text{I}_2$ の Raman スペクトルを示す。低振動数側の強度が増加しているのはレイリーウイングによるもので、レイリー散乱だけでなく分子間振動が含まれる。液体の分子間振動は衝突・相互作用誘起運動や秤動運動であり、約 50 cm^{-1} 程度の低振動数領域に現れるもので、スペクトルの形状は対象によって変わるものの、あらゆる液体・溶液で観測される。²⁶⁾ もちろんイミダズリウム型イオン液体、²⁷⁾ アンモニウム型イオン液体²¹⁾ でも観測されている。**Fig. 6** から分かるように、液体の $[\text{C}_6\text{MIm}]\text{I}$ ではこのレイリーウイングのみが観測されるが、1:0.75 の $[\text{C}_6\text{MIm}]\text{I}/\text{I}_2$ の混合溶液では約 110 cm^{-1} と約 145 cm^{-1} に、1:1.10 の混合溶液では約 110 cm^{-1} と約 165 cm^{-1} に Raman バンドが観測された。量子化学計算の結果から、約 110 cm^{-1} のバンドは I_3^- 、約 145 cm^{-1} のバンドは I_4^{2-} 、約 165 cm^{-1} のバンドは I_5^- によ

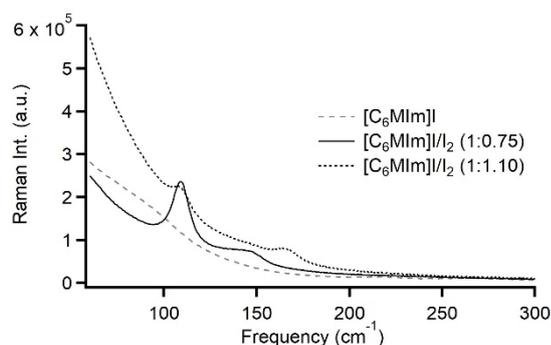
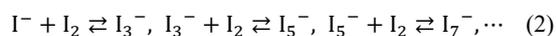


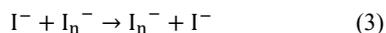
Fig.6 Raman spectra of neat $[C_6MIm]I$ and $[C_6MIm]I/I_2$ mixtures with the molar ratio of 1:0.75 and 1:1.10. Reprinted with permission from Ref. 15. Copyright 2022 Elsevier B.V.

るものと同定した。 I_4^{2-} は、 I^- の濃度が I_2 の濃度に対して高い場合に現れうる。同様の Raman スペクトルの観測とバンドの同定が、室温イオン液体である 1-メチル-3-プロピルイミダゾリウムヨウ化物塩とヨウ素の混合溶液についても行われている。²⁸⁾ 本深共晶溶媒は 1-アルキル-3-メチルイミダゾリウムヨウ化物塩とヨウ素の混合物であり、 $[C_6MIm]I$ の類似化合物であることを考えると同様のアニオンが存在していると考えられる。また極最近、 $[Bu_2NH_2]I/I_2$ の低ヨウ素濃度の深共晶溶媒においてもポリヨウ化物アニオンが Raman スペクトルで観測され、本深共晶溶媒中にポリヨウ化物アニオンが確かに存在することが確認された。¹⁵⁾

溶液において、ヨウ素 (I_2) はヨウ化物アニオン (I^-) と結合して I_3^- となることで I_2 を溶解する。ヨウ素の濃度が高い条件では、 I_5^- 、 I_7^- などより大きなポリヨウ化物アニオンとなり、これらは溶液中で逐次的な平衡にある。すなわち、



この平衡反応から、ヨウ素濃度が高くなるほどより高次のポリヨウ化物アニオンが存在することを示している。ポリヨウ化物アニオンはヨウ化物アニオンの存在下では溶液中、イオン液体中で次式のようなアニオンのホッピング反応が起こり、ポリヨウ化物アニオンが存在し、高い電気伝導率を示す系ではこの反応に基づいて高い電気伝導性を定性的に説明される (Grothuss 機構²²⁾)。^{23,24)}



$[Bu_2NH_2]I$ とヨウ素の深共晶溶媒については、ヨウ化物塩とヨウ素のモル比が 1:1 よりもヨウ素のモル比が大きくなる場合に、良導電体となることが示されている (Fig.5)。このことから、高次のポリヨウ化物アニオンの存在でより遠距離のホッピングが起こり、より高い電気伝導性を示すものと考えられる。

6. 示差走査熱量測定を試み

「熱測定」の多くの読者には釈迦に説法になるが、DSC は物質の融点・ガラス転移温度等の相転移挙動を調べるのに非常に有効な手法である。熱量の測定を行うため、通常、熱伝導性の高い金属 (典型的にはアルミ) 容器を DSC 測定で用いる。しかしながら、ヨウ素を含む本深共晶溶媒の DSC 測定では問題が生じる。すなわち、ヨウ素は金属腐食性を持つため市販のアルミ容器をそのまま用いることができないという点である。一般的な (と思われる) アルミ容

器で DSC 測定により融点を求めた $[MeNH_3]I$ とヨウ素の混合物に関する報告もあるが、¹⁸⁾ はたしてどれほど正確に融点が求められているかどうかは議論の余地があるだろう (ちなみに、著者らが電子メールで DSC 測定の容器についてこの論文の著者に問い合わせたが返信はなかった)。これまでに金属と分解反応を起こす H_2O_2 に関する熱測定を行う際にフッ素樹脂コートをした容器が有効であるという報告がある。²⁹⁾ これを参考にして、ヨウ素を含む本 DES についても DSC 用の容器にフッ素樹脂コートすることが有効かどうか検討した。アルミ容器のフッ素樹脂コートは株式会社フロンケミカルに特別注文した。Fig.7 に市販のアルミ容器とフッ素樹脂コートされたアルミ容器にヨウ素を含む DES を一滴入れた写真を示す。市販のアルミ容器は DES を入れてから 14 時間後にはかなり腐食されてアルミ容器の底にこびりついた状態になっているのに対し、フッ素樹脂コートされたアルミ容器では DES の液滴がそのままの状態であることが分かる。このことから、フッ素樹脂コートされたアルミ容器は本深共晶溶媒に対して、少なくとも DSC で測定する時間内では腐食されないことが確認された。



Fig.7 Photos of DES containing iodine in a common aluminum pan (silver, left-hand side) and a fluororesin-coated aluminum pan (black, right-hand side). Photos on the left-hand side and the right-hand side are of just after putting and 14 hours later, respectively.

次に通常のアルミ容器とフッ素樹脂コートされたアルミ容器で測定した場合に相転移温度や転移の際の熱流量に差があるか検証した。Fig.8 にそれらの容器に入れたビフェニルの DSC チャートの比較を示す (Shimadzu, DSC-60 Plus)。アルミ容器とフッ素樹脂コートされたアルミ容器中でのビフェニルの融点はそれぞれ $68.8^\circ C$ と $68.9^\circ C$ 、吸熱量はそれぞれ $-121 J g^{-1}$ と $-125 J g^{-1}$ であり、両者の容器で測定された値はほぼ一致することが分かった。このことから、フッ素樹脂コートされたアルミ容器において転移温度および熱流量が正確に求められることが明らかとなった。

フッ素樹脂コートされたアルミ容器を使ってヨウ素を含む DES (1:2 のモル比の $[C_2MIm]I/I_2$ 混合物) の DSC 測定

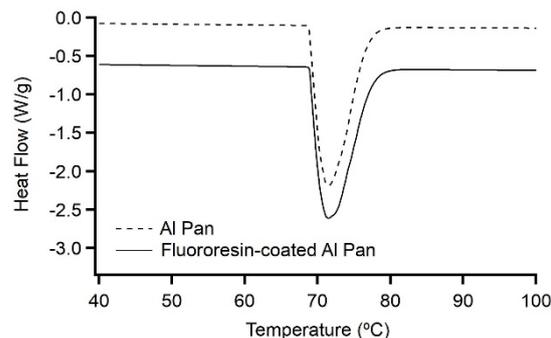


Fig.8 DSC heat flow vs. temperature for biphenyl in a common aluminum pan and a fluororesin-coated aluminum pan during the heating process with a scan rate of $5^\circ C min^{-1}$.

テスト結果を Fig.9 に示す。-60 °Cに凝固点（発熱）および -6 °Cに融点（吸熱）が確認できるだけでなく、-87 °Cのガラス転移（吸熱）も確認できることが分かる。このことから、フッ素樹脂コートされたアルミ容器は、アルミに対して腐食性を有するヨウ素を高濃度で含むサンプルにおいても DSC 測定に有効であることが示された。

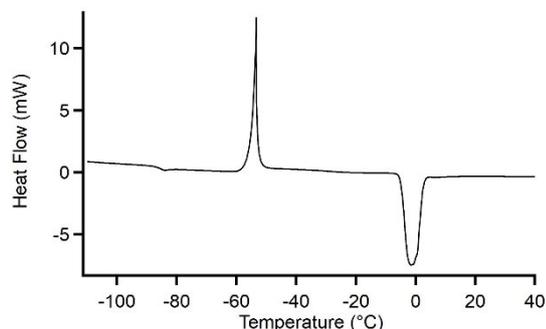


Fig.9 DSC chart of 1:2.0 [C₂MIm]I/I₂ DES. The chart was recorded in the heating process with a scan rate of 5 °C min⁻¹.

7. まとめ

本稿では、ヨウ素を利用した高導電性の深共晶溶媒について紹介した。1-アルキル-3-メチルイミダゾリウムヨウ化物塩やアンモニウムヨウ化物塩はヨウ素と特定の混合比で簡単に深共晶溶媒になるものが多く、高い電気伝導率を示す。中には、[MeNH₃]Iとヨウ素の1:2.5混合物のように室温で約 100 mS cm⁻¹の電気伝導率を示すものもある。このヨウ素を使ったタイプの深共晶溶媒は、粘度測定の結果から通常の拡散機構によるものの限界よりも高い導電性を示す良導電体である。Raman 分光を使ったポリヨウ化物アニオンの観測から、ポリヨウ化物アニオンを介して生じるヨウ化物アニオンのホッピング、すなわち Grotthuss 機構により高い導電性を示すと結論した。また、ヨウ素の濃度が増すほど本深共晶溶媒の電気伝導率は高くなり、ヨウ素濃度の影響（ヨウ素濃度に対する電気伝導率の対数の傾き）はあまり有機ヨウ化物塩（カチオン）の種類に依存しないが、同じヨウ素濃度に対する電気伝導率（ヨウ素濃度に対する電気伝導率の対数の関係の切片）はカチオンの種類に大きく依存する。現在のところ、まだカチオンの影響についての十分な知見は得られていないが、近い将来、その理解は進むだろう。また、本稿で紹介したフッ素樹脂コートしたアルミ容器を使うことで DSC の測定により共晶点の正確な決定も可能になり、本深共晶溶媒の知見も増えていくと考えられる。そうなれば、ヨウ素を利用した液体材料としての応用研究にも展開されると期待できる。最後に、もし金属腐食性を有するサンプルの DSC 測定に困っておられる読者がおられたら、フッ素樹脂コートされたアルミ容器を是非一度試してみてください。フッ素樹脂コートされた部分のシールは少し弱いかもかもしれないが、容器から漏れ出ないサンプルと温度範囲であれば、転移のキャラクタリゼーションは可能である。本稿が役に立てば、望外の喜びである。

謝 辞

本稿は公益財団法人 JKA (2022M-267)、宇部興産学術振興財団、加藤科学振興会 (KJ-3102) 八洲環境技術振興財団、池谷科学技術振興財団 (031066-A) の援助を受けて行われた研究で得られた知見に基づいて執筆いたしました。

ここに感謝の意を表します。実験に協力いただいた清水 柁子氏、曹夢瑀氏（共に千葉大学）に深く感謝いたします。また、本研究に関してご議論いただいた浅倉聡氏、川本裕之氏（共に伊勢化学工業株式会社）に厚く御礼申し上げます。佐藤公紀氏、市村麻衣氏（共に株式会社島津製作所）、大平拓哉氏（株式会社フロンケミカル）には、腐食サンプルの DSC 測定に多大なご助力をいただきました。尚、本稿で紹介させていただいた研究に用いたヨウ素は伊勢化学工業株式会社より提供されたものです。御礼申し上げます。

文 献

- 1) A. P. Abbott, G. Capper, D. L. Davies, R. K. Rasheed, and V. Tambyrajah, *Chem. Commun.* 70–71 (2003).
- 2) M. A. R. Martins, S. P. Pinho, and J. A. P. Coutinho, *J. Solution Chem.* **48**, 962–982 (2019).
- 3) C. Florindo, L. C. Branco, and I. M. Marrucho, *ChemSusChem* **12**, 1549–1559 (2019).
- 4) T. E. Achkar, H. Greige-Gerges, and S. Fourmentin, *Environ. Chem. Lett.* **19**, 3397–3408 (2021).
- 5) E. L. Smith, A. P. Abbott, and K. S. Ryder, *Chem. Rev.* **114**, 11060–11082 (2014).
- 6) D. V. Wagle, H. Zhao, and G. A. Baker, *Acc. Chem. Res.* **47**, 2299–2308 (2014).
- 7) A. Paiva, R. Craveiro, I. Aroso, M. Martins, R. L. Reis, and A. R. C. Duarte, *ACS Sus. Chem. Eng.* **2**, 1063–1071 (2014).
- 8) B. B. Hansen, S. Spittle, B. Chen, D. Poe, Y. Zhang, J. M. Klein, A. Horton, L. Adhikari, T. Zelovich, B. W. Doherty, B. Gurkan, E. J. Maginn, A. Ragauskas, M. Dadmun, T. A. Zawadzinski, G. A. Baker, M. E. Tuckerman, R. F. Savinell, and J. R. Sangoro, *Chem. Rev.* **121**, 1232–1285 (2021).
- 9) A. P. Abbott, J. C. Barron, K. S. Ryder, and D. Wilson, *Chem. Eur. J.* **13**, 6495–6501 (2007).
- 10) A. Das, S. Das, and R. Biswas, *J. Chem. Phys.* **142**, 034505 (2014).
- 11) D. O. Abranches, M. A. R. Martins, L. P. Silva, N. Schaeffer, S. P. Pinho, and J. A. P. Coutinho, *Chem. Commun.* **55**, 10253–10256 (2019).
- 12) H. Shirota, J. Rajbangshi, M. Koyakkat, A. Baksi, M. Cao, and R. Biswas, *J. Photochem. Photobiol., A* **437**, 114504 (2023).
- 13) H. Stegemann, A. Rohde, A. Reiche, A. Schnittke, and H. Fullbier, *Electrochim. Acta* **37**, 379–383 (1992).
- 14) H. Shirota, M. Koyakkat, M. Cao, M. Shimizu, S. Asakura, H. Kawamoto, and K. Moriyama, *J. Mol. Liq.* **372**, 121176 (2023).
- 15) M. Koyakkat, K. Moriyama, S. Asakura, H. Kawamoto, and H. Shirota, *J. Mol. Liq.* **384**, 122250 (2023).
- 16) L. Xu, S. Yan, E.-Y. Choi, J. Y. Lee, and Y.-U. Kwon, *Chem. Commun.* 3431–3433 (2009).
- 17) D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 89 ed.; CRC Press: Boca Raton, 2008.
- 18) A. A. Petrov, S. A. Fateev, Y. V. Zubavichus, P. V. Dorovatovskii, V. N. Khrustalev, I. A. Zvereva, A. V. Petrov, E. A. Goodilin, and A. B. Tarasov, *J. Phys. Chem. Lett.* **10**, 5776–5780 (2019).
- 19) J. S. Wilkes, *Green Chem.* **4**, 73–80 (2002).
- 20) P. Wasserscheid and T. Welton, *Ionic Liquids in Synthesis*. 2 ed.; Wiley-VCH: Weinheim, 2008.
- 21) H. Shirota, M. Ando, S. Kakinuma, and K. Takahashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **93**, 1520–1539 (2020).
- 22) C. J. T. de Grotthuss, *Ann. Chem.* **58**, 54–73 (1806).
- 23) N. Papageorgiou, Y. Athanassov, M. Armand, P. Bonhote, H. Pettersson, A. Azam, and M. Gratzel, *J. Electrochem. Soc.* **143**, 3099–3108 (1996).
- 24) R. Kawano and M. Watanabe, *Chem. Commun.* 330–331 (2003).

- 25) M. Shimizu and H. Shirota, *J. Phys. Chem. B* **126**, 4309–4323 (2022).
- 26) H. Shirota, Intermolecular Vibrations in Aprotic Molecular Liquids and Ionic Liquids. In *Molecular Basics of Liquids and Liquid-Based Materials*, Nishiyama, K.; Yamaguchi, T.; Takamuku, T.; Yoshida, N., Eds. Springer: Singapore, 2021; pp 195–229.
- 27) H. Shirota, S. Kakinuma, K. Takahashi, A. Tago, H. Jeong, and T. Fujisawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **89**, 1106–1128 (2016).
- 28) I. Jerman, V. Jovanovski, A. S. Vuk, S. B. Hocevar, M. Gabersceka, A. Jesih, and B. Orel, *Electrochim. Acta* **53**, 2281–2288 (2008).
- 29) I. Eto, M. Akiyoshi, K. Okada, and T. Matsunaga, *J. Jpn. Soc. Saf. Eng.* **47**, 290–296 (2008).



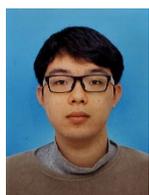
*責任著者
城田 秀明
Hideaki Shirota
E-mail: shirota@faculty.chiba-u.jp



コヤカッタ マハルーフ
Maharooof Koyakkat
E-mail: maharooof1313@gmail.com



矢嶋 慎吾
Shingo Yajima
E-mail: yaji_shin0825@ezweb.ne.jp



佐藤 純平
Junpei Sato
E-mail: 20s3036b@student.gs.chiba-u.jp



森山 克彦
Katsuhiko Moriyama
E-mail: moriyama@faculty.chiba-u.jp