

解 説

プロトン性イオン液体中における
酸塩基反応熱力学

神崎 亮

鹿児島大学大学院 理工学研究科

(受取日 : 2011 年 11 月 28 日, 受理日 : 2011 年 12 月 22 日)

Acid-base Reaction Thermodynamics in Protic Ionic Liquids

Ryo Kanzaki

Graduate School of Science and Engineering, Kagoshima University

(Received Nov. 28, 2011; Accepted Dec. 22, 2011)

A subclass of room temperature ionic liquids (RTILs) is protic ionic liquids (PIL) that are composed of onium salts. Acid-base reaction thermodynamics in PILs have been investigated by means of potentiometric and calorimetric titrations. In a typical PIL, ethylammonium nitrate (EAN), autoprotolysis was found to be established, which is generally observed in amphoteric molecular solvents such as water. The thermodynamic parameters of autoprotolysis revealed a drastic change in the reaction mechanism in comparison to that in water. This also affects on the acid-dissociation reaction mechanism of CH_3COOH in EAN, while $\text{p}K_{\text{a}}$ of CH_3COOH in EAN is not so largely different from that in water due to the enthalpy-entropy compensation. In water-EAN mixtures, thermodynamic parameters of autoprotolysis vary depending linearly on the mole fraction at moderate molar ratio. This might be concerned with nearly ideal mixing of water and EAN. In case of PILs consist of a weak acid and a weak base, the species distribution formed in the mixture was estimated by calorimetric titration. It was revealed that less than a half of Mim (*N*-methylimidazole) and CH_3COOH are ionized in an equimolar mixture, forming HMim^+ and CH_3COO^- . This combination cannot be classified into a PIL.

Keywords: ionic liquid, acid-base reaction, autoprotolysis, calorimetric titration, excess enthalpy



神崎 亮
Ryo Kanzaki
E-mail: kanzaki@sci.kagoshima-u.ac.jp

1. はじめに

1.1 酸・塩基の定義

酸・塩基の定義はいくつかある。「電離説」の Arrhenius による、「酸は水溶液中で解離して H^+ を生成する物質、塩基は OH^- を生成する物質」という定義が、一般的には広く認識されているであろうか。1923 年、Brønsted¹⁾ と Lowry²⁾ は、「酸は H^+ を放出する物質、塩基とは H^+ を受容する物質である」と一般化した。2 人は別個にこれに到達し、偶然同じ年に発表したという。実際には Lowry による論文が先に公表されたが、Brønsted の名前の方が先に受け入れられたらしい。二人の専門分野の違いによるのかもしれない。いずれにせよ、このことによって酸塩基反応の概念は拡張され、広い範囲の反応を統一的に理解できるようになった。本稿における酸・塩基も、この Brønsted-Lowry の定義に基づく。なお同年、Lewis は酸を電子対受容体、塩基を電子対供与体と定義した。 H^+ と電子という、化学の世界における正電荷と負電荷の最小の担体が注目されたと言うのは、興味深い話である。

Brønsted-Lowry の定義によると、酸塩基反応とは、 H^+ すなわちプロトンの(可逆的な)授受である。プロトンの付加・脱離によって、分子/イオンの電荷が変化する。例えば、酸 HA は電離することによって、中性分子から陰イオン A^- へと変換される。静電相互作用は溶液中で比較的大きな相互作用であるので、電荷の変化は、性質や反応性、元となる酸の動態に決定的な変化を引き起こす。ここで HA の電離度は溶液の pH のみに依存するから、pH は溶液の主要な物性の 1 つとなっている。なお、酸性・塩基性という言葉はやや曖昧に使われがちであることを指摘しておきたい。ある物質の酸性・塩基性は、その物質の H^+ 供与性・受容性を表す。一方で、溶液の性質としての酸性・塩基性は、溶存する H^+ の濃度に関係する。

Brønsted-Lowry の定義によって、酸と塩基の概念は、水溶液中のみならず、有機溶媒へと拡張された。水以外の溶媒中でも、溶質の酸塩基反応は溶存状態に著しい変化を引き起こす。本稿では、新奇な溶媒として近年注目を集めているプロトン性イオン液体中における酸塩基反応の反応メカニズム解明において、熱力学的手法が果たした役割について焦点を当て、解説したい。

1.2 イオン液体

イオン液体とは、いわゆる常温熔融塩であり、イオンのみからなる液体である。³⁾ 静電相互作用によって凝縮している溶媒であるので、分子性液体と大きく異なる反応場を提供していると考えられる。1992 年、Wilkes らによって大気中や水に対して安定な室温下で液体となる組み合わせの塩が報告された。⁴⁾ 単位体積当たりのイオン濃度が高いため、電気二重層キャパシタなど電気化学デバイスへの応用が期待され、一気に注目されたとされている。実はこれ以前にも似たような物質の報告があったと言われていたが、⁵⁾ 時代のニーズとマッチした形で使われたがために、突如として注目を集めるようになったということのようである。常温で液体となるオニウム塩(このころは「イオン液体」とは呼んでいなかった)については、1900 年前後から認識はされていた。^{6,7)} オニウム塩とは、十分に強い酸 HA と塩基 B 間で以下の反応によりプロトン移動し、生成した陽イオン HB^+ と陰イオン A^- による塩である。



このようなイオン液体を、プロトン性イオン液体 (protic ionic liquid, PIL) と呼ぶ。PIL の合成は比較的容易で、酸と塩基の水溶液を混合し、脱水するだけであるが、水分量が

100 ppm 程度まで低下させるのに、数ヶ月真空乾燥を続ける必要がある。Fig.1 は、著者の調べた中で 2 番目に古い PIL である硝酸エチルアンモニウム (ethylammonium nitrate, EAN)⁶⁾ の写真である。EAN はエチルアンモニウム ($C_2H_5NH_3^+$) および硝酸イオン (NO_3^-) のみからなる塩である。乾燥が進むにつれ粘度が増加するが、水が減っても液体のままである。



Fig.1 Ethylammonium nitrate (EAN).

1.3 自己解離平衡

水は溶媒自身が H^+ の供与能と受容能を併せ持つ。このような性質を持つ溶媒を両性溶媒と呼ぶ。両性溶媒中では、溶媒間で H^+ を授受する自己解離平衡が存在する。例えば水の場合は以下の式(2)で示される。



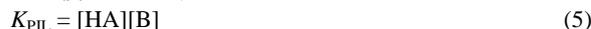
平衡定数 K_w は自己解離定数あるいはイオン積と呼ばれる。



水溶液中では、どんなに強い酸 (H^+ 供与体) および塩基 (H^+ 受容体) であっても、常にまず周囲の水分子と H^+ を授受するため、実際に作用する H^+ 供与体および H^+ 受容体は各々 H_3O^+ および OH^- である。したがって、水溶液中における酸および塩基の強さはこれらによって頭打ちとなる。これを水平化効果と呼ぶ。PIL では、PIL を構成する陽イオン HB^+ は H^+ 供与性を、陰イオン A^- は受容性を持っているので、水溶液中と同様に、お互いに H^+ を授受する自己解離平衡が存在する。



自己解離定数 K_{PIL} は、以下の式で表される。(PIL の場合はイオン積ではない)



例えば EAN の場合、HA に相当するのは HNO_3 である。したがって EAN 中においては H_3O^+ に代わり HNO_3 が酸として作用する。PIL 中における H^+ 供与体・受容体は、原料となった酸と塩基であるから、これを選択することで PIL の酸塩基性を制御することができる。

酸塩基反応は概念こそ単純であるが、このように様々な要因を内包する上に、水以外の溶媒についてはあまり扱われる機会が少ない。そこで、ここで少し長めに解説の機会をいただいた。

2. プロトン性イオン液体の自己解離定数

2.1 プロトン性イオン液体は「イオン液体」か?

PIL は、本当にイオンのみからできているのであろうか。というのは、もし酸と塩基を混合した時、式(1)による H^+ 移動が十分に起こっていないならば、その液体は分子 HA と B の単純な混合物ということになる。Angell らは、酸 HA と塩基 B の共役酸 HB^+ の水溶液中における酸解離定数(各々、 pK_a^{HA} および pK_a^{HB}) の差 $\Delta pK_a = pK_a^{HB} - pK_a^{HA}$ を PIL のパラメータの 1 つとして提唱し、実際に ΔpK_a が PIL

の持つイオン液体としての性質の尺度となり得ることを示した。⁸⁾ ΔpK_a が大きいということは、HA の酸性および B の塩基性が強いことを示す。あるいは、 ΔpK_a は実際には水溶液中における(4)の平衡定数である。したがって ΔpK_a が大きいほど平衡は $A^- + HB^+$ 側に移動する。そのため、混合物はイオン液体としての性質に近づくという説明は合理的である。しかしながら、物質の酸塩基性は溶媒に依存するため、PIL の性質を水溶液中のパラメータから類推できる保証は無い。ここで(4)は PIL 中における自己解離平衡であるから、PIL 中において電位差滴定によって自己解離定数 pK_{PIL} ($pK_{PIL} = -\log K_{PIL}$) を実測すれば、中性化学種の濃度を決定することができる。2006 年の段階で MacFarlane は、PIL 中における (4) の平衡定数 (自己解離定数) について言及し、しかしこの値は「not easily measured」と述べている。⁹⁾ 実際、PIL 中ではガラス電極が応答しないこと、および滴定操作にはある程度の溶媒量が必要となることから、直接測定は困難である。

2.2 EAN の自己解離反応¹⁰⁾

イオン液体は一般的に大量に得ることが難しく、滴定などによる反応熱力学量の測定において溶媒として使うことが非現実的な場合が多い。それでも EAN であれば、ある程度の量を実験に供することができる。我々は EAN 中において、白金-水素電極を用いて電位差滴定を行い、自己解離定数 pK_{EAN} を決定した。セルを Fig.2 および(6)に示す。白金-水素電極は水素の還元電位から H^+ の活量 a_H を決定するため、水溶液、非水溶液を問わず、pH を最も原理的に正しく測定する方法である。



希薄溶液中では H^+ の活量係数を一定とすると、電極電位差 E は H^+ 濃度に応答する。

$$E = E^0 + RT/F \ln ([H^+]/M) \quad (7)$$

F はファラデー定数、 R は気体定数、 T は絶対温度、 E^0 は電極の標準電極電位である。(なお、これ以降、単位 $M \equiv \text{mol dm}^{-3}$ とし、また本稿では標準状態は 101.3 kPa とする) この方法だと、一連の測定で消費する EAN は 25 mL 程度であり、EAN であれば十分実現可能である。

Fig.3 は、 Tf_2NH (ビス(トリフルオロメタン)スルホニル)アミド、 $(CF_3SO_2)_2NH$ の希薄 EAN 溶液を、 $C_3H_7NH_2$ の希薄 EAN 溶液で滴定して得られた中和滴定曲線である。 Tf_2NH および $C_3H_7NH_2$ は各々、等モルの HNO_3 および $C_2H_5NH_2$ を生成し、これらが各々、EAN 中における酸および塩基である。水溶液で言うと、希薄 HCl 水溶液を希薄 NaOH 水溶液で滴定することに相当する。Fig.3 を見ると、

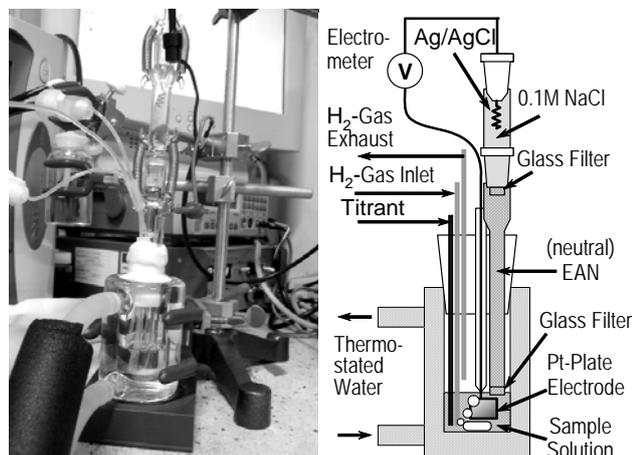


Fig.2 Potentiometry Cell

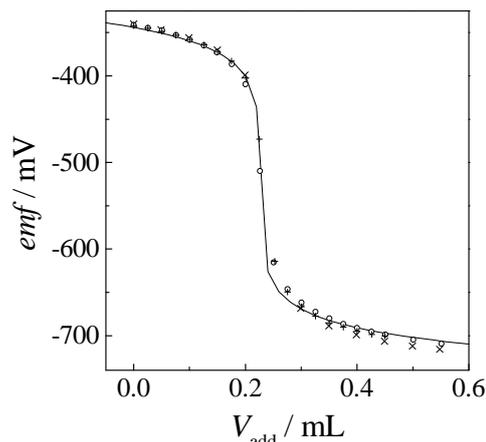


Fig.3 Potentiometric titration curve in EAN

中和点で pH がジャンプする典型的な中和滴定曲線が得られていることから、EAN 中でも水溶液中のように自己解離平衡 (式 4) が存在し、式(5)が成り立っていることを示唆される。実線は最終的に得られた K_{EAN} を用いた理論曲線であり、実験値を良く再現していることが分かる。得られた pK_{EAN} は 9.83 であった。この値から計算すると、中性条件下では $[HNO_3] = [C_2H_5NH_2] = 1.2 \times 10^{-5} M$ であり、これに対し単位体積当たりのイオンの濃度 (約 11 M) は約 10^6 倍である。すなわち、EAN はほぼイオンのみからなっていると言える。

この値は 2007 年に PIL の自己解離定数として世界に先駆けて決定したと報告した¹⁰⁾ が、それ以前に Letellier らによって既に見積もられているとの指摘があった。フランス語の文献なので見落としてしまったのか、確かに 10.2 との報告値がある。¹¹⁾ しかしながら、Letellier らはガラス電極を用いて測定している。著者らの水-EAN 混合溶液における経験によると、水分率のかなり低い混合溶液までガラス電極は応答するが、慎重に脱水した EAN ではガラス電極が応答しなくなる。¹⁰⁾ Letellier らは試料調整に水溶液を用いており、水がかなり混入した状況で測定している。そのため、ガラス電極が応答したのであろう。我々の測定値は、水分率の低い EAN 中における pK_{EAN} 値としての価値を失っていないと考えている。

平衡定数はギブス自由エネルギー ΔG° と関係する。その内訳、すなわち反応のエンタルピー変化 ΔH° およびエントロピー変化 ΔS° を調べることで、反応メカニズムをより詳細に明らかにすることができる。これらは以下の関係にある。

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (8)$$

そこで、滴定カロリーメトリーによって自己解離平衡のエンタルピー変化を調べた。¹²⁾ 実際は、酸性および塩基性の希薄 EAN 溶液による中和熱を測定した。Fig.4 に滴定曲線を示す。EAN は粘度が高いためか誤差も大きかったが、 $\Delta H^\circ = 83 \text{ kJ mol}^{-1}$ が得られた (後述するが、この値は、後に 81.6 kJ/mol と訂正された)。測定に用いたカロリーメーターは一般的な溶媒を用いることを前提として設計されたもので、反応セルの初期体積は 30 mL である。このときは EAN を 200 mL 程度合成して測定し、結局、滴定データとして得られたのは 2 回分だけであった。得られた値は、Table 1 にまとめている。

$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{EAN}$ および ΔH° は、水と同様、大きい正の値である。ところが、 ΔS° は水と EAN で符号が逆転しており、水溶液中では大きな負の値、EAN 中では大きな正の値であった。このことは、水と PIL の違いを良く反映している。水溶液中では自己解離平衡によって中性分子 (H_2O)

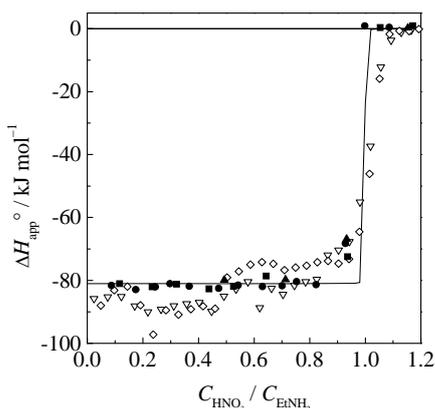


Fig.4 Calorimetric titration curves in EAN. Open symbols are for data obtained by a conventional calorimeter, closed symbols are for data obtained by an improved one.

からイオン (H_3O^+ および OH^-) が生成される。水溶液中では、イオンは強固に溶媒和されるため、イオン近傍の水分子は自由度を失い、エントロピーは減少する。ところが EAN 中では、自己解離平衡によって溶媒であるイオン ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+$ および NO_3^-) から分子 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ および HNO_3) が生成される。PIL 中でも、イオンは強固に溶媒和されていると思われ、イオンから中性分子に変換されることで溶媒 (イオン) のエントロピーは増加する。このように、PIL 中の酸塩基反応は、水溶液 (あるいは分子性液体) 中とイオン/分子が逆転していることは興味深いし、またそのことに起因する溶媒和状態の違いによる影響は、 ΔH° の差を凌駕するほど大きいことも重要な知見である。Angell が見出したように、自己解離定数と ΔpK_a に相関があったからといって、PIL 中の酸塩基性を水溶液中のそれから予測できると考えるのは危険であろう。なおここでは、 $\Delta S^\circ = \Delta H^\circ / T + R \ln K_S$ より求めており (K_S は各々の溶媒中における自己解離定数)、本来は正負そのものの議論をすべきではないかもしれないが、少なくとも EAN 中において自己解離平衡による ΔS° が水溶液中よりもかなり小さいことは間違いないと思われる。このことが PIL 全般について成り立っているのかどうか、今後検証が必要である。

2.3 水-EAN 混合溶媒^{12,14)}

EAN は古くから知られている「イオン液体」として研究対象となっている。水素結合による高い構造性を持つため、非極性分子の溶解やミセル形成において水と類似した性質を持つことが知られている。¹⁵⁻¹⁷⁾ また、水と任意のモル分率で混合し、その混合熱力学量が調べられている。¹⁸⁻²²⁾ Perron らは、水-EAN 混合溶媒では「多くの混合熱力学量が高い正則性を示す (change in a regular fashion)」と述べている。²¹⁾ 実際、水とこれだけ理想的に混合すると言うことは、それだけ EAN の高い液体構造性を支持することになるであろう。また Evans らは、水-EAN 混合溶媒中で、高い EAN モル分率 x_{EAN} 中でもアルカリホスファターゼが活性を失わないことを示しており、¹⁸⁾ 生体物質に対し水と近い環境を提供する非水溶媒である (かつ、酸塩基反応媒体である) ことを示している。

水と EAN の純溶媒中では、自己解離反応メカニズムが大きく異なることが示された。そこで、混合溶媒中ではどのように変化するかを調べた。自己解離平衡の反応熱力学量の x_{EAN} 依存性を、Fig.5 に示す。低い EAN モル分率 ($x_{\text{EAN}} < 0.1$) において pK_S は急激に減少し、 $x_{\text{EAN}} = 0.9$ までほぼ一定の値 ($pK_S \approx 10.4$) であり、純 EAN 中でさらにやや減少

Table 1 Thermodynamic parameters of autoprotolysis.

	pK_S^a	ΔG° ^b	ΔH°	ΔS° ^c	$T\Delta S^\circ$
Water ¹³⁾	14	79.9	55.8	-80.8	-24.1
EAN	9.83	56.1	81.6	85.5	25.5

^a pK_S is equivalent to pK_W in water, or pK_{EAN} in EAN, ^bobtained by $\Delta G^\circ = -RT \ln K_S$, ^cobtained by $\Delta S^\circ = \Delta H^\circ / T + R \ln K_S$.

している。EAN 中における塩基である $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ が水溶液中の塩基 OH^- より弱いため、低 x_{EAN} で塩基の置換が起こったと考えられる。このことは、過剰モル体積・モル熱容量が、この領域で理想性を示さない原因でもあろう。その後、 x_{EAN} の増加に伴い、酸が H_3O^+ から HNO_3 へ徐々に置き換わっていったと考えられる。

他の反応熱力学量を調べると、 ΔH° は x_{EAN} に対してほぼ直線的に増加しているが、 $T\Delta S^\circ$ は低 EAN モル分率において急激に増加し、 $x_{\text{EAN}} > 0.2$ では直線的に増加している。低 x_{EAN} における $T\Delta S^\circ$ 変化は、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ と OH^- の塩基性の差が、エントロピー的な要因であることを示している。すなわち、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ は H^+ 受容によって陽イオンとなり溶媒和が強められるため、その逆のことが起こる OH^- に比べて H^+ 受容が抑制され、塩基としては弱められる。その結果、この領域において塩基が OH^- から $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ へ置換される。一方、 HNO_3 は H^+ 供与によってイオン化し溶媒和が強められるため、酸としてエントロピー的に不利であるが、エンタルピー変化がこれを相殺している。結果として、 H_3O^+ と HNO_3 との見かけの酸性度に差が無かったため、酸の置換は逐次的であった。硝酸は水溶液中で強酸としてはたらくことを考えると、興味深い結果である。酸としてはたらく化学種や反応メカニズムが x_{EAN} に依存するとはいえ、見かけの酸塩基性や pK_S が広い x_{EAN} 領域でほぼ一定であることは、水-EAN の酸塩基反応溶媒としての利点である。またこのことは、水-EAN 混合溶媒が見かけ上、理想的に振る舞うことの一因でもあるだろう。

これらは、混合溶媒中からの類推である。これらのことを裏付けるには、何らかの超熱力学仮定を導入し、反応熱力学量を単一イオンに振り分ける必要がある。したがって現時点での結論としてはここまでである。水-EAN 混合過剰エンタルピーは測定されていない。混合によって起こる溶媒間の酸塩基反応による反応熱の発生、および完全に中性の EAN の合成が事実上不可能といった実験上の理由から、測定するのは困難である。それでも、 pK_S の値を用いてこれらを補正することは原理的に可能である。過剰エンタルピーからは水と EAN の液体構造が相互に混合していく過程が明らかになると考えられるので、今後の課題としたい。

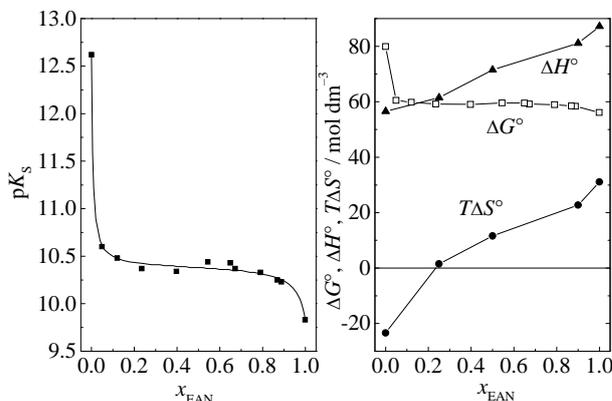


Fig.5 Thermodynamic parameters of autoprotolysis in EAN-water mixtures depending on x_{EAN} .

2.4 メチルイミダゾリウム系イオン液体

EAN 以外の組み合わせではどうだろうか。Mim (N-メチルイミダゾール) は、様々な酸との組み合わせで液体となる塩基である²³⁾が、その塩基性は $C_2H_5NH_2$ より弱く、反応(1)は進みにくい。そこで Mim と TfOH (トリフルオロメタンスルホン酸, CF_3SO_3H), Tf_2NH , CF_3COOH , CH_3COOH , および $HCOOH$ との組み合わせにおいて、電位差滴定を行った。その結果、強酸に分類される TfOH, Tf_2NH との組み合わせでは、自己解離平衡が観測され、 pK_{PIL} を決定することができた。得られた pK_{PIL} から計算すると、中性条件下でイオンの濃度は中性分子の $10^5 \sim 10^6$ 倍であり、溶液はイオンのみから形成していることが示された。 CF_3COOH は、 $pK_a > 0$ であるため強酸に分類されないが、水溶液中ではほぼ完全解離している。 CF_3COOH の場合も自己解離平衡が観測されたが、 pK_{PIL} は小さく、中性条件下で中性分子が 0.036 M 程度存在している (それでも、イオンの濃度はその約 200 倍) と見積もられた。一方、弱酸である CH_3COOH および $HCOOH$ との組み合わせにおいては、中和滴定曲線は pH ジャンプを示さず、自己解離定数は正しく見積もられなかった。すなわち、これらの混合物中ではイオンは支配的な化学種でないことを示す。

実際にこれらの混合物がどのような組成であるのか、カロリメトリーによって Mim と CH_3COOH の混合熱を調べた。Fig.6 に■で示してあるのは、 CH_3COOH に Mim を加えた時の滴定曲線である。縦軸 ΔH_{app}° は、発生した混合熱を加えた Mim のモル数で除して -1 倍したもので、以下の反応が定量的に起こっていれば、その反応エンタルピーに相当する。



CH_3COOH の純溶媒に微量の Mim を加えると、全ての Mim は反応(9)によってイオン化されると考えられるため、 ΔH_{app}° を $x_{Mim} = 0$ に外挿した値 $\Delta H_{app,0}^\circ$ は反応(9)の反応エンタルピーに相当すると考えられる。もし Mim のイオン化がこれ以降も完全に起こるとするならば、図中に点線で示してあるように、 ΔH_{app}° は等量点まで $\Delta H_{app,0}^\circ$ に等しい一定の値であり、等量点に達すると急激に 0 になるであろう。強酸-強塩基の混合においては、そうなることが期待される。ところが実際は、Mim のモル分率 x_{Mim} の増加と共にすぐに反応熱が減少 (ΔH° が増加) した。このことは、Mim のイオン化が抑制されていることを示す。加えた Mim のうち、イオン化される割合が $\Delta H_{app}^\circ / \Delta H_{app,0}^\circ$ であるとすると、ある x_{Mim} における Mim のイオン化度 $\alpha = [HMim^+] / ([HMim^+] + [Mim])$ は、以下の式によって表される。

$$\alpha = \frac{\int_0^{x_{Mim}} \Delta H_{app}^\circ dx_{Mim}}{x_{Mim} \Delta H_{app,0}^\circ} \quad (10)$$

CH_3COOH と Mim が等量 ($x_{Mim} = 0.5$) のとき、 $\alpha = 0.43$ であった。すなわち、等量混合において半分もイオン化していないことになる。 $HCOOH$ と Mim の組み合わせでも同様であり、 $x_{Mim} = 0.5$ において $\alpha = 0.41$ であった。これらの混合液体は、もはやイオン液体と呼ぶことはできない。

Fig.6 では、逆方向の滴定曲線、すなわち Mim に CH_3COOH を加えた時の ΔH_{app}° を□で示している。 $x_{Mim} = 1$ に外挿した値を $\Delta H_{app,1}^\circ$ とすると、図に示すように、 $\Delta H_{app,1}^\circ$ より著しく大きい (小さい負の) 値であった。この要因として、溶媒の誘電率や生成系の溶媒和状態など考える必要があるが、まずは $x_{Mim} = 1$ であっても反応(9)が定量的に進行しないと考えることが妥当である。 CH_3COOH は純溶媒中で水素結合によって自己会合しているため、^{24,25)} 反応性が減少していると考えられる。そうであるならば、中和点は CH_3COOH 過剰側に偏るであろう。このことは、Mim お

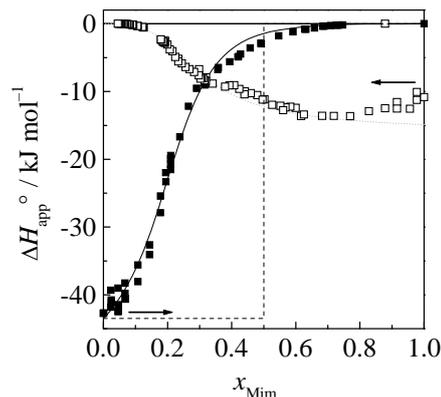


Fig.6 Calorimetric titration curves in mixing Mim (N-methylimidazole) and CH_3COOH : Closed squares are data for Mim addition; open squares are data for CH_3COOH addition.

よび CH_3COOH いずれを滴下した場合でも、中和熱の減少が観測されるのは $x_{Mim} < 0.5$ の領域であることから裏付けられる。

他の有機溶媒中や気相中の例²⁶⁻²⁸⁾から、イオン化した Mim は実際には $HMim^+$ 単独イオンとしては存在しておらず、水素結合アダクト $CH_3COO \cdots H^+ \cdots Mim$ を生成していることが強く示唆される。その場合であっても、 $\alpha = [CH_3COO \cdots H^+ \cdots Mim] / ([CH_3COO \cdots H^+ \cdots Mim] + [Mim])$ として定義すると、この値は同じ式(10)から得られる。Fig.7 に、Fig.6 と同じデータを過剰エンタルピー H^E の形で表したものを示す。双方向の滴定曲線が一致していることから、混合溶媒中におけるアダクト生成分布は組成のみに依存していると考えられる。図を見ると、 H^E は $x_{Mim} = 0.33$ 付近に極小を持つ。このことは、 $CH_3COOH : Mim = 2 : 1$ のアダクトの生成を示唆する。実際、他の弱酸-弱塩基の組み合わせにおいて同様の結果が報告されている系もある。^{29,30)} しかしながら、このモル比による会合体の化学的に妥当な構造を呈示することは難しい。また、これらを仮定したモデル計算でも滴定曲線を再現できない。おそらく、水素結合によって構造化された、様々な会合体の混在する、複雑な系であると予想される。いずれにせよ、酸と塩基を混ぜさえすれば PIL になるかという点、そうではないことは明らかだ。このことは、水溶液中において等濃度の CH_3COOH と Mim を加えるとほとんどが電離して CH_3COO^- および $HMim^+$ として存在していることと比べると対照的である。

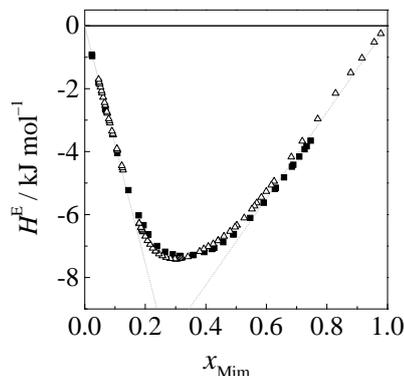


Fig.7 Excess enthalpy of mixing Mim (N-methylimidazole) and CH_3COOH : Closed squares are data for Mim addition; open triangles are data for CH_3COOH addition.

3. プロトン性イオン液体中における酸解離反応

3.1 EAN 中における酸解離定数

自己解離平衡は溶媒化学種間で起こる H^+ 授受であり、 pK_S は溶媒の持つ性質に関係するパラメータである。では実際、PIL を溶媒とした溶液中で起こる酸塩基反応は、分子性液体と違いがあるだろうか。Fig.8 に、EAN 中における酢酸の電位差滴定曲線を示す。横軸は $-\log([HNO_3]/M)$ であり、便宜上、本稿ではこれを pH と呼ぶ。縦軸 n_H は酢酸 1 分子あたりに結合している H^+ の平均数であり、実験的には

$$n_H = (C_H - [HNO_3] + K_{EAN}/[HNO_3])/C_{CH_3COOH} \quad (11)$$

によって表される。ここで C_H および C_{CH_3COOH} は、各々 H^+ および酢酸の全濃度である。酢酸は低 pH において CH_3COOH として存在 ($n_H = 1$) し、pH の増加と共に電離し、高 pH では CH_3COO^- ($n_H = 0$) として存在する。 $n_H = 0.5$ となる pH は pK_a (酸解離定数) に相当する。EAN において得られた $pK_a = 5.44$ であった。図中の実線は、得られた pK_a を用いて計算した理論曲線であり、実験値を良く再現する。図中の点線は、水溶液中における酢酸の pK_a (4.76) を用いた $pH = -\log([H_3O^+]/M)$ に対する n_H の計算曲線である。EAN 中ではこれより右側 (高 pH 側) にシフトしている。このことは、 pK_a が増加している、すなわち酢酸の酸性度が EAN 中で低下し、解離しにくくなっていることを示す。他のいくつかの化合物も、0.5~1 の範囲で、水溶液中よりも pK_a が増加 (酸性度が低下) した。

先に述べたとおり、酢酸が解離する時、 H^+ を供与する相手は水である。



一方、EAN 中では NO_3^- である。



H^+ 供与体 (H_3O^+ と HNO_3) の酸性度の差が、 pK_a の違いを引き起こしたのであろうか？ しかしながら、混合溶媒中の結果からは、 H_3O^+ と HNO_3 の酸性度は見かけ上、同程度という結論であった。

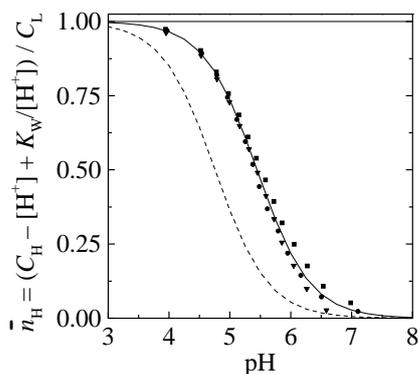


Fig.8 Potentiometric titration curve of CH_3COOH in EAN. The dashed line shows the theoretical curve for that in an aqueous solution.

3.2 カロリメーターの少量化

EAN 中における酢酸の酸解離反応メカニズムを調べるため、酢酸の酸解離反応エンタルピーを決定した。いくら EAN の大量合成が容易だとは言え、水や有機溶媒と同じように消費するわけにはいかない。合成に時間がかかるし、無駄も多い。そこで、まずカロリメーターの反応セルの少量化を試みた。いくつかの試行錯誤の後、結局、Fig.9 に示すように、単純に従来型のセルの容積を縮小した構造が有効であった。ただし従来はサーミスタをセル内に設置し液

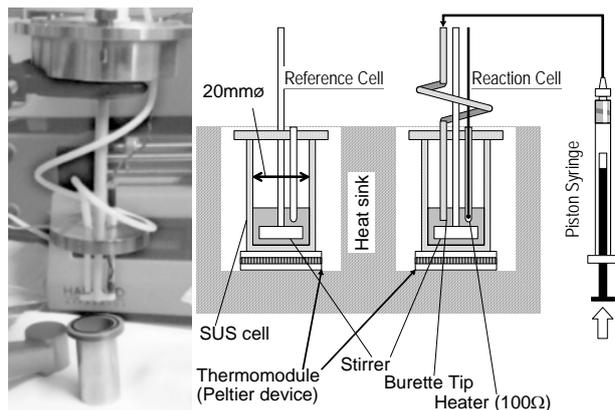


Fig.9 The volume-reduced calorimeter cell.

温を直接測定していたが、本装置ではサーモモジュールをセルと恒温壁との間に挟み、参照セルとの温度差を検出している。本装置で、滴定点ごとに約 0.1 J の熱を測定することができ、初期体積は 4 mL に低減することができた。EAN の中和熱 (自己解離平衡の ΔH°) を測定すると、以前のデータは 83 kJ/mol ($\sigma = 2$ kJ/mol) であったが、本装置では 81.6 kJ/mol ($\sigma = 0.3$ kJ/mol) と同じ値が得られ、精度も向上した。なお、市販の装置 (ITC) で、より少量で滴定できるものもある。試みたところ、水以外の溶媒での測定が容易でないことや反応セル中の試料の量 (体積, 質量) を実測できないこと、および発熱量が大きすぎて追跡できないなどの問題があり、今回の目的に適用することができなかった。

3.3 EAN 中における酢酸の酸解離反応

EAN 中における酢酸の酸解離反応のカロリメトリーによる滴定曲線を Fig.10 に示す。酢酸を含む酸性溶液を $C_3H_7NH_2$ を含む EAN 溶液で滴定したもので、横軸は $1 - C_H/C_{CH_3COOH}$ 、縦軸は ΔH_{app}° である。実線は、電位差滴定で得られた pK_a および最終的に決定した酢酸の解離エンタルピー $-\Delta H_1^\circ = 37$ kJ/mol による理論曲線である。水溶液中の酢酸の解離エンタルピーは多くの報告値があり、バラつきはあるものの凡そ ± 1 kJ/mol である。³¹⁾ すなわち水溶液中では、酢酸の解離定数は、ほぼエントロピー変化のみによって決定付けられているのである。これに対し、EAN 中における解離エンタルピーは大きい吸熱であった。また、反応エントロピーは、水溶液中では大きな負の値 ($T\Delta S_1^\circ = -27.2$ kJ/mol) であるのに対し、EAN 中ではそれより大きく、小さい正の値 ($T\Delta S_1^\circ = 6$ kJ/mol) であった。

これらを図示したものを Fig.11 に示す。EAN 中で pK_a が変化したとはいえ、 ΔG_1° にすると 3.9 kJ/mol の増加でしかない。これに対し、EAN 中では ΔH_1° 、 $T\Delta S_1^\circ$ 共に 35 kJ/mol

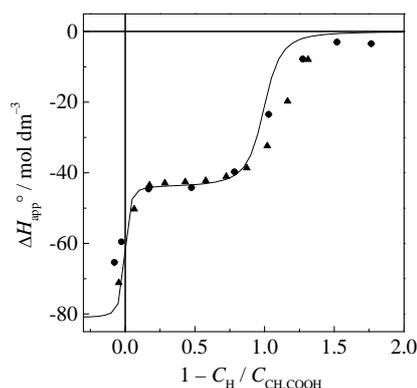


Fig.10 Calorimetric titration curve of CH_3COOH in EAN.

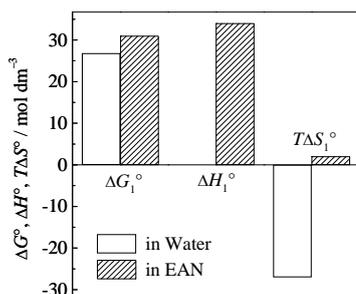


Fig.11 Reaction thermodynamic parameters of ionization of CH_3COOH in water and in EAN.

程度増加している。これは、 25°C において、pH 単位にして6程度の差に相当する。 ΔH_1° 項の増加は、EAN中において酢酸の解離は本来かなり抑制されていることを示す。しかしながら、 $T\Delta S_1^\circ$ 項の増加により、結果的に $\text{p}K_a$ の差は ΔH_1° の変化から予想されるより小さかった。 ΔS_1° 項の増加は、解離反応に関与した化学種の溶媒和状態の変化に対応する。すなわち、水溶液中における酢酸の解離反応(12)では、イオンの数が増えるため溶媒和は強くなるが、EAN中では反応(13)によるイオンの数は不変である。その結果、EAN中の $T\Delta S_1^\circ$ は水溶液中よりも大きかったと考えられる。エンタルピー-エントロピー相殺効果が起こっていることを考えると、 ΔH_1° の差は HNO_3 と H_3O^+ 単独での酸性度(例えば気相酸性度やプロトン親和性など)の差ではなく、各々の溶媒和に起因するものであることが示唆される。このように、PIL中における酸塩基反応は、反応に関与する化学種の水溶液中の酸塩基性よりむしろ、溶媒和状態の違いが支配的である。

酸塩基性のパラメータである酸解離定数は測定や定量化が比較的容易である。しかしながら、平衡定数(あるいは ΔG°) は反応メカニズムや溶媒和状態などの影響を強く受ける。特に PIL中においては、溶媒 = イオン、酸・塩基 = 中性分子と、分子性液体の場合と逆転しており、その酸塩基性は水溶液中から類推し得ない。

4. まとめ

酸塩基反応は化学反応の中で最も基本的な反応である。イオン液体中という新奇な反応場において、酸塩基反応がどのようなメカニズムで起こるか、学術的にも、また応用の面からも、興味は尽きない。プロトンは小さいので直接追跡するのが難しいため、プロトンキャリアを対象として溶存状態や反応性を調べることになる。このためには、熱力学的手法によるエネルギー的な観点では有力な手段となる。イオン液体に関する基礎研究は発展途上であり、特に反応熱測定が行われた例は少ない。今後の発展に期待していただきたい。

謝 辞

本研究は、九州大学名誉教授の石黒慎一先生をはじめ多くの方のご指導・ご鞭撻があって築き得た。東京電機大学の小川英生先生には実験や装置について貴重なご助言をいただいた。ここに感謝の意を表したい。

文 献

- 1) J. N. Brønsted, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **42**, 718-728 (1923).
- 2) T. M. Lowry, *Chem. Ind.* **42**, 43-47 (1923).

- 3) 大野弘幸 (監修) “イオン液体 II - 驚異的な進歩と多彩な近未来 -”, シーエムシー出版, (2006).
- 4) J. S. Wilke and M. J. Zaworotko, *Chem. Commun.* **1992**, 965-967.
- 5) 山口仁志, *ぶんせき*, 2007, 608.
- 6) S. Gabriel and J. Weiner, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **21**, 2664-2669 (1888).
- 7) P. Walden, *Bull. Acad. Imp. Sci. St. Petersburg* **8**, 405-422 (1914).
- 8) M. Yoshizawa, W. Xu, and C. A. Angell, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 15411-15419 (2003).
- 9) D. R. MacFarlane, J. M. Pringle, K. M. Johansson, S. A. Forsyth, and M. Forsyth, *Chem. Comm.* 2006, 1905-1917.
- 10) R. Kanzaki, K. Uchida, S. Hara, Y. Umebayashi, S. Ishiguro, and S. Nomura, *Chem. Lett.* **36**, 684-685 (2007).
- 11) N. Benlhimia, D. Lemordant, and P. Letellier, *J. Chim. Phys.* **86**, 1919-1939 (1989).
- 12) R. Kanzaki, X. Song, Y. Umebayashi, and S. Ishiguro, *Chem. Lett.* **39**, 578-579 (2010).
- 13) G. Olofsson and L. G. Hepler, *J. Solution Chem.* **4**, 127-143 (1975).
- 14) R. Kanzaki, K. Uchida, X. Song, Y. Umebayashi and S. Ishiguro, *Anal. Sci.* **24**, 1347-1349 (2008).
- 15) D. F. Evans, S.-H. Chem, G. W. Schriver, and E. M. Arnett, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 481-482 (1981).
- 16) D. F. Evans, A. Yamauchi, R. Roman, and E. Z. Casassa, *J. Colloid Interface Sci.* **88**, 89-96 (1982).
- 17) H. Weingärtner, A. Knocks, W. Schrader, and U. Kaatz, *J. Phys. Chem. A* **105**, 8646-8650 (2001).
- 18) D. K. Magnuson and J. W. Bodley, D. F. Evans, *J. Solution Chem.* **13**, 583-587 (1984).
- 19) M. Allen, D. F. Evans, and R. Lumry, *J. Solution Chem.* **14**, 549-560 (1985).
- 20) M. Biquard, P. Letellier, and M. Fromon, *Can. J. Chem.* **63**, 3587-3592 (1985).
- 21) G. Perron, A. Hardy, J.-C. Justice, and J. E. Desnoyers, *J. Solution Chem.* **22**, 1159-1178 (1993).
- 22) S. Bouguerra, I. B. Malham, P. Letellier, A. Mayaffre, and M. Turmine, *J. Chem. Thermodyn.* **40**, 146-154 (2008).
- 23) H. Ohno and M. Yoshizawa, *Solid State Ionics* **154-155**, 303-309 (2002).
- 24) T. Nakabayashi, K. Kosugi, and N. Nishi, *J. Phys. Chem. A* **103**, 8595-8603 (1999).
- 25) R. Gaufres and T. Norbygaard, *Appl. Spectrosc. Rev.* **41**, 165-183 (2006).
- 26) P. M. Tolstoy, J. Guo, B. Koeppe, N. S. Golubev, G. S. Denisov, S. N. Smirnov, and H.-H. Limbach *J. Phys. Chem. A*, **114**, 10775-10782 (2010).
- 27) I. I. Schuster and J. D. Roberts, *J. Org. Chem.* **44**, 3864-3867 (1979).
- 28) R. W. Berg, J. N. C. Lopes, R. Ferreira, L. P. N. Rebelo, K. R. Seddon, and A. A. Tomaszowska, *J. Phys. Chem. A* **114**, 10834-10841 (2010).
- 29) K. Orzechowski, M. Pajdowska, M. Czarnecki, and U. Kaatz, *J. Mol. Liq.* **133**, 11-16 (2007).
- 30) K. M. Johansson, E. I. Izgorodina, M. Forsyth, D. R. MacFarlane, and K. R. Seddon, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 2972-2978 (2008).
- 31) J. J. Christensen, L. D. Hanse, and R. M. Izatt, “*HANDBOOK OF PROTON IONIZATION HEATS*”, John Wiley & Sons, New York (1976).