

平成 21 年 5 月 22 日現在

研究種目：若手(B)  
 研究期間： 2007 ~ 2008  
 課題番号：19750062  
 研究課題名（和文） プロトン性イオン液体中における酸塩基平衡  
 研究課題名（英文） Acid-base Equilibrium in Protic Ionic Liquids  
 研究代表者  
 神崎 亮 (KANZAKI Ryo)  
 九州大学・大学院理学研究院・助教  
 研究者番号：50363320

研究成果の概要：様々な組成のプロトン性イオン液体中における酸塩基平衡に関するいくつかの重要な反応熱力学量を決定し、その両性溶媒としての性質および酸塩基反応メカニズムを明らかにした。さらに典型的なプロトン性イオン液体である硝酸エチルアンモニウム中においていくつかの化合物の酸解離定数を決定し、このイオン液体が酸性溶媒であることを示した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
19年度	1,300,000	0	1,300,000
20年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,000,000	210,000	2,210,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・分析化学

キーワード：イオン液体、酸塩基理論、プロトン伝導、pH センサー

## 1. 研究開始当初の背景

プロトン性イオン液体 (PIL) は、イオン液体の中でも酸塩基反応媒体として、あるいはプロトン・電気伝導体として応用できる可能性を持つ興味深い溶媒である。しかしながら、測定上の問題もあり、その酸塩基性・酸塩基反応について定量的な議論は行われていない。Angell と Yoshizawa らのグループは、酸-塩基間のプロトン移動の自由エネルギーを、構成する酸および塩基の希薄水溶液中における酸解離平衡の差  $\Delta pK_a$  により見積もっているが、これはイオン液体におけるプロトンの溶媒和の影響を無視しており妥当性に欠け、直接的な測定による熱力学量の蓄積が待ち望まれている。

## 2. 研究の目的

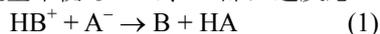
我々は既に新しい pH 応答電極を用いることで、典型的なイオン液体である硝酸エチルアンモニウム (EAN) 中におけるプロトン移動の自由エネルギーに相当する自己解離定数を直接決定することに成功していた。そこで本研究では、この方法が本来の熱力学量を与えるかどうかの検証、ならびにエンタルピー・エントロピーなど他の熱力学データを蓄積し、液体構造について議論すること、および様々な酸と塩基の組み合わせの PIL について、プロトンの溶存状態と酸塩基性について調べ、その酸塩基性・酸塩基反応について明らかにすることを目的としている。

### 3. 研究の方法

- (1) 様々な組み合わせによる PIL 中における自己解離定数を決定し、PIL の酸塩基性とそれを構成する酸および塩基の性質の関係について調べる
- (2) PIL 中におけるいくつかの化合物の酸塩基平衡について調べ、水溶液中における値と比較し、PIL 中における見かけの酸・塩基の強さの変化について考察する
- (3) 滴定カロリメトリーによって自己解離平衡の反応エンタルピー・エントロピーを決定し、PIL の液体構造性と酸および塩基の溶媒和状態について調べる
- (4) EAN-水混合溶媒について同様に自己解離反応熱力学量を決定し、この溶媒の酸塩基反応媒体としての性質について検討する

### 4. 研究成果

- (1) プロトン性イオン液体[HB<sup>+</sup>][A<sup>-</sup>]は、ブレンステッド酸 HA と塩基 B の単純な混合 B + HA → HB<sup>+</sup> + A<sup>-</sup>によって合成される。この反応は酸塩基平衡なので、一部は逆反応



によって中性分子 HA および B を生成する。イオン液体中では A<sup>-</sup>と HB<sup>+</sup>が溶媒であることを考えると、この反応は両性溶媒中における自己解離平衡に、その平衡定数  $K_{IL} = [\text{HA}][\text{B}]$  は自己解離定数に相当する。本研究ではまず、様々な陰イオンとの組み合わせにおいて PIL を生成する *N*-メチルイミダゾリウム (MIm) を陽イオンとした PIL について、自己解離定数の陰イオン依存性を調べた。Fig. 1 に、[HMIm<sup>+</sup>][TFSA<sup>-</sup>] (TFSA<sup>-</sup> = (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup>) 中における電位差滴定曲線を示す。明瞭な電位ジャンプが観測され、自己解離平衡が起きていることが示された。実際に決定された  $pK_{IL}$  は 8.8 であった。[HMIm<sup>+</sup>][TfO<sup>-</sup>] (TfO<sup>-</sup> = CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>) 中においても同様に  $pK_{IL} = 10.3$  と決定された。CF<sub>3</sub>COOH は  $pK_a = 0.5$  であり弱酸に分類されるが、希薄溶液中では十分に完全解離する強い酸である。[HMIm<sup>+</sup>][CF<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>] 中においても自己解離平衡が観測され、 $pK_{IL} = 3.14$  と決定された。一方、より弱酸であるギ酸 ( $pK_a = 3.764$ )、酢酸 ( $pK_a = 4.756$ ) 中では自己解離平衡は観測されなかった。そこでカロリメトリーによって生成分布を調べると、MIm と酸を 1:1 で混合した溶媒中において、中性分子とイオンがほぼ等量存在していることが示された。すなわち酸と塩基を混合すれば必ずしも PIL を生成するわけではなく、その構成イオンの酸塩基性に依存することが示された。

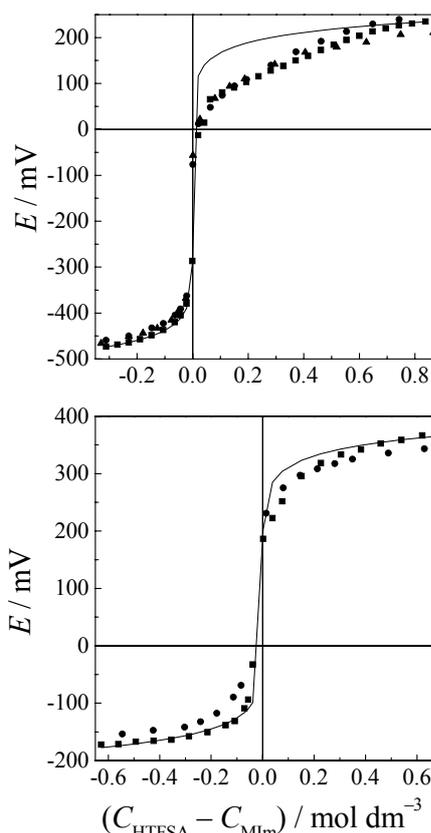
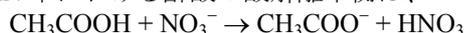
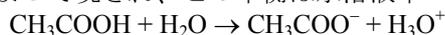


Fig. 1 Neutralization titration curve in [HMIm<sup>+</sup>][TfO<sup>-</sup>] (top) and [HMIm<sup>+</sup>][TFSA<sup>-</sup>] (bottom)

- (2) EAN 中では HNO<sub>3</sub> が酸 (溶媒の共役酸であり、溶液中の塩基にプロトンを供与する化学種) としてはたらくので、 $\text{pH} = -\log([\text{HNO}_3]/\text{mol dm}^{-3})$  で定義されるべきであろう。そうすると、同じ pH、すなわち「酸」の濃度であっても、その強さ (プロトンの活量、あるいはプロトン供与性) に違いがある。Fig. 2 に、EAN 中における酢酸の電位差滴定曲線を示した。縦軸  $n_H$  は酢酸 1 分子当たりの平均プロトン結合数である。横軸は EAN 中の pH を示している。点線は水溶液中の pH に対してプロットしたもので、明らかに滴定曲線は右にずれている。すなわち、見かけ上、酢酸の酸性度が小さくなっていることを示す。実際に得られた酸解離定数  $pK_a$  は 5.45 であり、水溶液中の値 4.76 よりも 0.7 程度大きかった。このことは、HNO<sub>3</sub> が水溶液中で酸としてはたらいっている H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> より強い酸であることを考えると妥当である。すなわち、EAN 中における酢酸の酸解離平衡は、



によって現され、この平衡は水溶液中



に比べて抑制されている。ほかのいくつかの化合物においても、みな EAN 中における酸解離定数は見かけ上大きい値となった。すなわち、EAN は賛成溶媒として分類し得ること

が明らかである．しかしながらその変化の大きさは化合物によって異なり、本研究の目標到達点である EAN 中の pH スケールの決定 (EAN 中における pH は水溶液中のどの程度に相当するかを見積もる) は困難であった．実際には化合物の電荷やその pH における自己解離反応にも依存する複雑な反応系であるが、pH スケールの決定は EAN の酸塩基反応媒体としての応用的利用には不可欠な情報であるので、今後も検討したい．

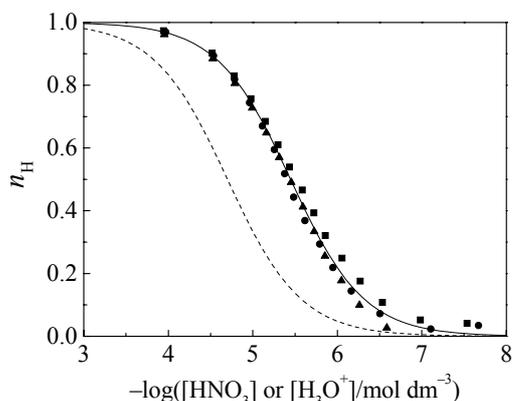


Fig. 2 Potentiometric titration curve of acetic acid in EAN

またそれに加え、ある化合物の酸および塩基としての強さはプロトン化および脱プロトン化した化学種の溶媒和状態を反映するので、PIL 中における酸解離定数の決定はその酸塩基性のみならず、溶液としての性質や液体構造を推定する上で重要である．

(3) EAN 中における酸  $\text{HNO}_3$  および塩基  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$  の溶存状態について熱力学的情報から明らかにした．電位差滴定法、および滴定カロリメトリーによって決定した反応(1)のギブスエネルギー変化  $\Delta G_{\text{AP}}^\circ = -RT \ln K_{\text{IL}}$ 、エンタルピー変化  $\Delta H_{\text{AP}}^\circ$ 、およびエントロピー変化  $\Delta S_{\text{AP}}^\circ = R \ln K_{\text{IL}} + \Delta H_{\text{AP}}^\circ / T$  を Table 1 に示す． $\Delta G_{\text{AP}}^\circ$  および  $\Delta H_{\text{AP}}^\circ$  は水溶液中と似た値である．すなわち、EAN 中においても、自己解離平衡は大きく溶媒 (EAN 中においてはイオ

Table 1 Thermodynamic parameters on autoprotolysis

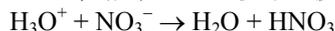
	$\text{H}_2\text{O}$	EAN		in aq <sup>b</sup>
$\text{p}K_{\text{S}}$ <sup>a</sup>	14.0	9.83	$\Delta\text{p}K_{\text{a}}$	12.1
$\Delta G_{\text{AP}}^\circ$	79.9	56.1	$\Delta\Delta G_1^\circ$	69.0
$\Delta H_{\text{AP}}^\circ$	56.5	83.4	$\Delta\Delta H_1^\circ$	74.6
$\Delta S_{\text{AP}}^\circ$	-78.6	91.5	$\Delta\Delta S_1^\circ$	-19

<sup>a</sup>  $\text{S} = \text{IL}$ , <sup>b</sup> corresponds to:  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+(\text{aq}) + \text{NO}_3^-(\text{aq}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2(\text{aq}) + \text{HNO}_3(\text{aq})$ . values are in  $\text{kJ mol}^{-1}$  ( $\Delta G^\circ$  and  $\Delta H^\circ$ ) or  $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$  ( $\Delta S^\circ$ ).

ン) 過剰であり、またこのことが反応エンタルピーに起因していることを示す．このことはまた、自己解離反応によって生成した微量の溶媒の共役酸と共役塩基が溶液の酸塩基性を支配していることを示す．一方、反応エントロピーは大きく異なっており、水溶液中では大きな負の値であるが、EAN 中では大きな正の値であった．このことは、プロトン性イオン液体中における自己解離平衡に特徴的であると考えられる．すなわち、EAN 中における自己解離平衡の反応種であるイオンは周囲の反対符号イオンによる溶媒和構造を形成しているが、プロトン移動によって電荷を失うことにより溶媒和構造が破壊され、エンタルピーを獲得する．Table 1 には、水溶液中における硝酸とエチルアミンの酸解離定数の差  $\Delta\text{p}K_{\text{a}}$ 、プロトン化における熱力学量の差  $\Delta\Delta G_1^\circ$ 、 $\Delta\Delta H_1^\circ$ 、および  $\Delta\Delta S_1^\circ$  を示している．これらの値は、水溶液中における式(1)の反応熱力学量に相当する．自己解離定数  $\text{p}K_{\text{IL}}$  はプロトン性イオン液体を両性溶媒として取り扱う際の重要な物性値であり、 $\Delta\text{p}K_{\text{a}}$  はその指標となることがいくつかのプロトン性イオン液体中で明らかとなっているが、対応する反応エントロピーは  $\Delta\Delta S_1^\circ$  と大きく異なっており、各々の化学種の溶媒和状態が異なる水溶液中の値から単純に見積もることはできないことを示している．

(4) EAN と水は完全に相互溶解し、これまでの水-非水溶媒とは異なった性質を示す．高い EAN 分率までアルカリフォスファターゼの活性を保ったまま溶存させるなど興味深い応用例もあって、混合溶媒中の物性は既に明らかにされているが、酸塩基性や構造的に関する知見は現在まで得られていない．そこで本研究では、自己解離平衡の反応熱力学量のモル分率 ( $x_{\text{EAN}}$ ) 依存性について調べた．結果を Fig. 3 に示す．自己解離定数は  $x_{\text{EAN}} = 0.2 - 0.9$  の範囲では一定であった．このことは、この範囲では  $\text{H}_3\text{O}^+$  および  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$  が各々酸および塩基としてはたらいっており、混合溶媒中の酸塩基性はこれらの化学種の性質を反映していることを示している．すなわちモル分率がこれだけ変化の中で、溶媒の酸塩基性はほぼ一定に保たれている．このことが、EAN-水混合溶媒を有用な酸塩基媒体として予想されるわけであるが、実際はエンタルピーとエントロピーの効果が補償効果によって打ち消しあった結果であることが示された．また  $x_{\text{EAN}} = 0.9$  のときの  $\text{p}K_{\text{AP}}$  は純 EAN 中よりもわずかながら増加しており、このことは混合溶媒中における  $\text{H}_3\text{O}^+$  の酸性は純 EAN 中の  $\text{HNO}_3$  とほぼ同程度か見かけ上強いということを示している．この組成変化に対する自己解離平衡の反応エンタルピー

一・エントロピー変化は、溶媒の構造変化に対応するエントロピー変化が酸性の直接的な差の指標であるエンタルピー変化を上回っており、結果として以下の反応



がこの組成においてのみわずかに進行することが示された。このように酸塩基性と溶媒の構造・溶媒和状態が密接に関わっていることが改めて浮き彫りとなった。

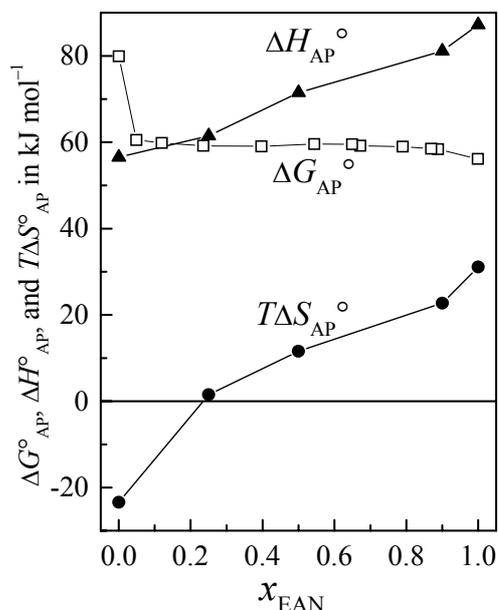


Fig. 3 Thermodynamic parameters of autoprotolysis in EAN-water mixtures

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 4 件)

1. R. Kanzaki, T. Mitsugi, S. Fukuda, K. Fujii, M. Takeuchi, Y. Soejima, T. Takamuku, T. Yamaguchi, Y. Umebayashi, S. Ishiguro, "Ion-ion interaction in room temperature ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate studied by large angle X-ray scattering experiment and molecular dynamics simulations", *Journal of Molecular Liquids* (in press).
2. R. Kanzaki, K. Uchida, X. Song, Y. Umebayashi, S. Ishiguro, "Acidity and basicity of aqueous mixtures of a protic ionic liquid, ethylammonium nitrate", *Analytical Sciences*, **24** (2008), 1347-1349.
3. S. Fukuda, M. Takeuchi, K. Fujii, R. Kanzaki, T. Takamuku, K. Chiba, H. Yamamoto, Y. Umebayashi, S. Ishiguro, "Liquid structure of N-butyl-N-methylpyrrolidinium bis-(trifluoro-

methanesulfonyl) amide ionic liquid studied by large angle X-ray scattering and molecular dynamics simulations", *Journal of Molecular Liquids*, **143** (2008) 2-7.

4. K. Fujii, Y. Soejima, Y. Kyoshoin, S. Fukuda, R. Kanzaki, Y. Umebayashi, T. Yamaguchi, S. Ishiguro, T. Takamuku, "Liquid structure of room-temperature ionic liquid, 1-ethyl-3-methylimidazolium bis-(trifluoromethanesulfonyl) imide", *Journal of Physical Chemistry B*, **112** (2007), 4329-4336.

[学会発表] (計 14 件)

1. 神崎 亮、内田 訓彰、原 祥太、梅林 泰宏、石黒 慎一、イオン液体（硝酸エチルアンモニウム）-水混合溶媒中における自己解離定数のモル分率依存性、第 68 回分析化学討論会、宇都宮大学、宇都宮、2007 5/19-20
2. Ryo Kanzaki, Kuniaki Uchida, Yasuhiro Umebayashi, Shin-ichi Ishiguro, Acidity and Basicity of Ionic Liquids of Onium Salt, The 29th International Conference on Solution Chemistry (30 ICSC), Murdoch University, Perth (Australia), 2007 7/16-20
3. Ryo Kanzaki, Kuniaki Uchida, Shota Hara, Yasuhiro Umebayashi, Shin-ichi Ishiguro, Acid-Base Property of Protic Ionic Liquids, The 2nd International Congress on Ionic Liquids (COIL-2), Pacifico Yokohama, Yokohama (Japan), 2007 8/5-10
4. 神崎 亮、宋 雪旦、原 祥太、福田 周平、梅林 泰宏、石黒 慎一、アンモニウム系プロトン性イオン液体の液体構造、日本分析化学会第 56 年会、徳島大学（徳島）、2007 9/20-22
5. 神崎 亮、原 祥太、下田 達也、梅林 泰宏、石黒 慎一、N-メチルイミダゾリウム-カルボン酸プロトン性イオン液体の自己解離平衡、第 43 回熱測定討論会、札幌コンベンションセンター（札幌）、2007 10/1-3
6. Ryo Kanzaki, Shota Hara, Xuedan Song, Yasuhiro Umebayashi, Shin-ichi Ishiguro, Potentiometric and Calorimetric Titration in Ionic Liquids of N-Methylimidazolium Carboxylate, JMLG/EMLG Meeting 2007 and 30th SSCJ, Fukuoka University (Fukuoka), 2007 11/21-25
7. 神崎 亮、福田 周平、梅林 泰宏、石黒 慎一、分子動力学シミュレーションおよび広角 X 線散乱法による水素結合性イオン液体の液体構造の研究、第 21 回分子シミュレーション討論会、金沢歌劇座（金沢）、2007 11/26-28
8. 神崎 亮、プロトン性イオン液体中にお

- ける酸塩基性、第6回九州溶液化学懇談会、福岡大学（福岡）、2007 1/26
9. 神崎 亮、原 祥太、宋 雪旦、梅林 泰宏、石黒 慎一、プロトン性イオン液体はイオン液体か？、電気化学会第75回大会、山梨大学（甲府）、2007 3/29-31
  10. Ryo Kanzaki, Xuedan Song, Tatsuya Shimoda, Shota Hara, Yasuhiro Umebayashi, Shin-ichi Ishiguro, "Autoprotolysis in Protic Ionic Liquids of N-methylimidazolium and Carboxylic Acids", The 5th International and 7th China-Japan Joint Symposium on Calorimetry and Thermal Analysis (CATS 2008), Dalian(China), 2008 5/18-21
  11. 神崎 亮、宋 雪旦、原 祥太、梅林 泰宏、石黒 慎一、プロトン性イオン液体のイオン性と酸塩基性、分析化学第57年会、福岡大学（福岡）、2008 9/10-12
  12. Ryo Kanzaki, Xuedan Song, Tatsuya Shimoda, Yasuhiro Umebayashi, Shin-ichi Ishiguro, "HEATS OF MIXING OF CARBOXYLIC ACIDS AND N-METHYLIMIDAZOLE", 14th International Congress on Thermal Analysis and Calorimetry(14th ICTAC), Sao Pedro (Brazil), 2008 9/14-18
  13. 神崎 亮、宋 雪旦、梅林 泰宏、石黒 慎一、プロトン性イオン液体－硝酸エチルアンモニウム－中における自己解離平衡の反応熱力学、つくば国際会議場（つくば）、第44回熱測定討論会、2008 10/16-18
  14. 神崎 亮、宋 雪旦、原 祥太、梅林 泰宏、石黒 慎一、プロトン性イオン液体－硝酸エチルアンモニウム－中における酸および塩基の溶存状態、第31回溶液化学シンポジウム、近畿大学（東大阪）、2008 11/12-14

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

特になし

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

神崎 亮 (KANZAKI Ryo)

九州大学・大学院理学研究科・助教

研究者番号：50363320