

「酸」「塩基」の新しい概念

【発表番号】 D1009

【登録タイトル】プロトン性イオン液体硝酸エチルアンモニウム (EAN) 中における酸・塩基の反応性

【一般向け解説概要】

近年、電荷を持った粒子である「イオン」のみからなる液体である「イオン液体」が注目されている。水や有機溶媒など中性分子の集合からなる通常の溶媒とは異なる様々な特徴を持っており、分析化学や電気化学の分野における応用が期待されているが、基礎研究は進んでいない。水など通常の溶媒中で、例えば電解質は「電離」によってイオン化するが、これは中性である溶媒分子から見ると異質な化学種である。ところが、イオン液体中ではそれが逆転する。酸塩基反応もまた一種の電離反応である。イオン液体中で「酸」「塩基」がどのように振る舞うかについて調べた。

【発表者 (○; 登壇者/下線; 連絡担当者)】 鹿児島大・九州大

○神崎 亮・草村裕子・富安卓滋・児玉谷 仁・梅林泰宏・宋 雪旦

鹿児島市郡元1-21-35 099-285-8106 kanzaki@sci.kagoshima-u.ac.jp

【緒言】酸塩基反応を利用した分離・抽出は分析化学における基礎である。酸解離反応は溶質の電荷の変化を伴うため、溶媒和エネルギーが大きく変化する。そのため水溶液中における酸解離定数の推定は難しい。それでも、溶媒によって溶質の酸塩基性がどのような影響を受けるのか、水溶液中や非水溶液中に関してはかなり明らかにされてきた。一方、近年注目されているイオン液体は、イオンのみからなる溶媒であり、溶媒和によって溶質に与える影響は既知の溶媒と大きく異なることが予想される。本研究では、水と同様、両性溶媒としての性質を示すイオン液体である硝酸エチルアンモニウム (EAN) 中においてさまざまな溶質の酸解離定数を直接決定し、EAN の溶媒としての性質について考察した。

【結果と考察】水素電極を用いた電位差滴定により、EAN 中においていくつかの酸または塩基の酸解離定数 pK_a^{EAN} を決定した。得られた pK_a^{EAN} は全て水溶液中における対応する酸解離定数 pK_a^W より大きく、見かけ上弱酸化されていることが分かった。図に pK_a^W に対して pK_a^{EAN} をプロットしたものを示す。これらの pK_a は、酸解離による様々な電荷の変化のパターンを含むが、全てのプロットはおおよそ、図に実線で示した切片 1・傾き 1 の直線上にある。このことは、水溶液中ではオキソニウムイオン H_3O^+ が酸として作用するが、EAN 中では硝酸分子 HNO_3 が作用するとして説明できる。硝酸は水溶液中で完全解離するため、 HNO_3 分子としては存在し得ない。ところが EAN 中では、 HNO_3 分子が溶存し、酸として作用する。このような EAN のイオン液体としての特徴が明らかとなった。

