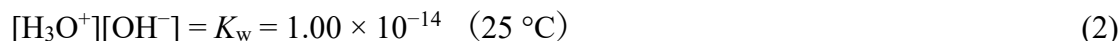


問題 9. プロトン性イオン液体

水は以下のように自動プロトン分解する。



分解したイオンの濃度の積は定数で、自動プロトン分解平衡定数として知られる。



H_3O^+ 濃度の常用対数の-1倍はpHとして知られ、水溶液の酸性度の尺度として用いられる。



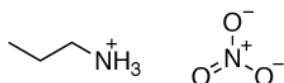
自動プロトン分解によって生成した陽イオンと陰イオンの濃度が等しいとき、その溶液は中性である。25°Cの水において中性条件、つまり $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$ は、 $\text{pH}=7$ である。

1. 自動プロトン分解は水以外の液体でも起こる。例えば、メタノールの自動プロトン分解平衡定数は25°Cで $10^{-16.7}$ である。

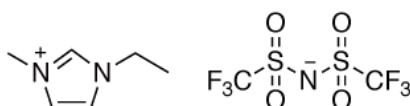
1-1. メタノールの自動プロトン分解の化学反応式を書け。

1-2. 25°Cの中性条件下において、陽イオン化したメタノールの濃度を計算せよ。

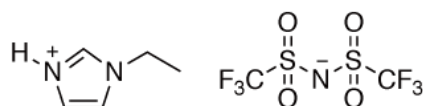
塩化ナトリウムなどのイオン結合でできた化合物は通常、室温では固体として存在する。1914年、硝酸エチルアンモニウムが室温下でも液体として存在する独特の塩として報告された。このような塩はイオン液体として知られ、近年大きな注目を集めている。



1-エチル-3-メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメタンサルホニル)イミド(以後 CM^+/B^- と表す)はよく用いられるイオン液体である。



1-エチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメタンサルホニル)イミド(以後 CH^+/B^- と表す)は、イミダゾール環上のメチル基がプロトンで置き換えられていることを除いて、 CM^+/B^- と似た構造を持ち、これもまたイオン液体である。



CH^+/B^- は自動プロトン分解と似たような平衡を示す。



CH^+/B^- の K_s を求めるため、電気化学測定を行った(図1)。 CH^+/B^- を溶媒として 0.35 mol L^{-1} のビス(トリフルオロメタンサルホニル)イミド溶液(以後 HB 溶液とする)と 3.2 mol L^{-1} の1-

エチルイミダゾール溶液(以後 C 溶液とする)を用意した。

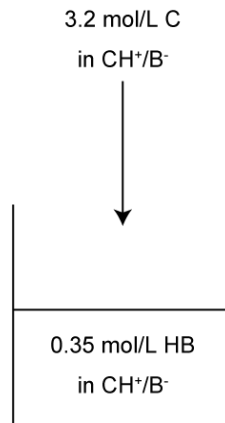


図 1. 実験設定の概要図

7.3 mL の HB 溶液を C 溶液で滴定し、滴定の間、HB に応答する電極で起電力を測定した。こうして得られる電圧 E_i は次のように表せる。

$$E_i = E^\circ + RT/F \ln[\text{HB}] \quad (6)$$

加えた C 溶液の量 V_i と電圧の関係を図 2 に示す。

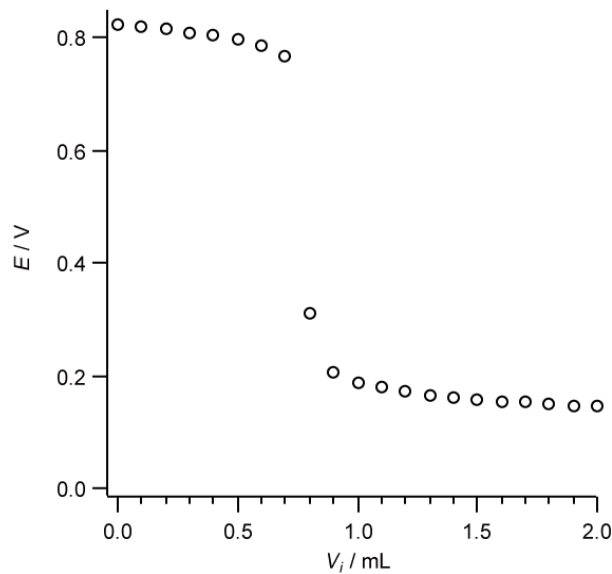


図 2. HB 溶液の滴定中の電圧と加えた C 溶液の量 V_i との関係

プロトンの総濃度 C_H と、イミダゾールの総濃度 C_{im} は次のように表せる。

$$C_H = [\text{HB}] + [\text{CH}^+] \quad (7)$$

$$C_{im} = [\text{C}] + [\text{CH}^+] \quad (8)$$

以下の問題では、溶液の温度は 25 °C とせよ。

2. はじめに、HB が過剰である場合を考えよう。中和点において、測定電圧は急激に変化

した。このことは K_s がとても小さい，すなわち，中和点より前に加えられた C のほとんどがプロトン化されたこと ($[C] \ll [CH^+]$) を示している。

2-1. HB 溶液の初期濃度が $[\text{HB}]_0 (=0.35 \text{ mol L}^{-1})$, C 溶液の濃度が $[\text{C}]_0 (=3.2 \text{ mol L}^{-1})$, 溶媒由来の CH^+ が $[\text{CH}^+]_{\text{sol}}$, 滴定前の HB 溶液の量が $V_0 (=7.3 \text{ mL})$ である場合を考える。 $C_{\text{H}}, C_{\text{im}}$ を $V_0, V_i, [\text{HB}]_0, [\text{C}]_0, [\text{CH}^+]_{\text{sol}}$ を用いて表わせ。 $[\text{CH}^+]_{\text{sol}}$ は滴定の間変化しないとする。

2-2. 0.50 mL の C 溶液を加えたとき, E_i は 0.796 V であった。 E° の値を計算せよ。 HB の濃度は $[\text{HB}] = C_{\text{H}} - C_{\text{im}}$ と近似できる。

得られた結果を分析するため, 図 2 を $(V_0 + V_i)\exp(\pm E_i F/RT)$ を縦軸として描き直した(図 3)。

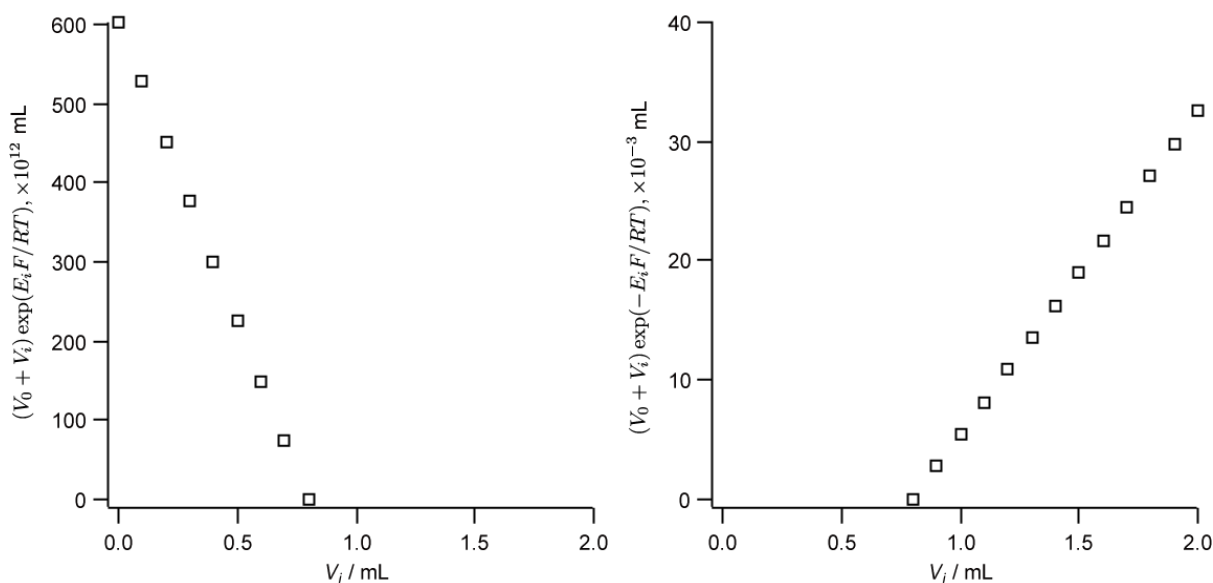


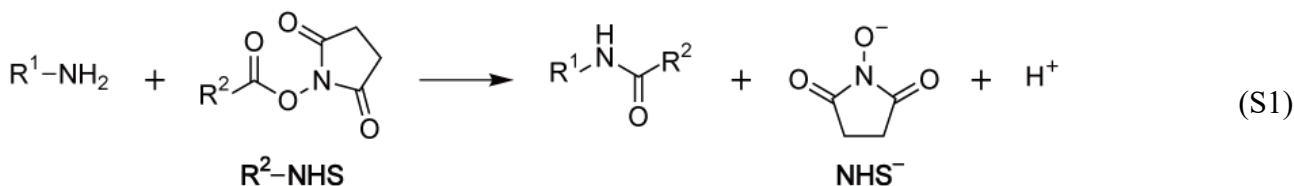
図 3. 図 2 を描き直したグラフ
(左)中和点の前 (右)中和点の後

3. 中和点を越えて C 溶液を加えると, C が過剰になる。この場合, ほとんどすべてのプロトンが C と結合していて, HB の形で存在するプロトンはほとんどなくなる。

3-1. 中和点以降の $[\text{HB}]$ を $C_{\text{H}}, C_{\text{im}}, K_s$ を用いて表わせ。 $C_{\text{H}} = [\text{HB}] + [\text{CH}^+] \approx [\text{CH}^+]$ の関係が, C が過剰なとき成り立つとする。

3-2. 中和点以降の $(V_0 + V_i)\exp(-E_i F/RT)$ の V_i に対する傾きは 0.0271 である。 K_s を計算せよ。

以下の化学反応の反応速度を制御する方法を考えよう。



アミンと活性エステルとの反応によりアミド結合が形成される。以下の問題では、生成した *N*-ヒドロキシコハク酸イミド(水中での $pK_a = 6.0$)はすべて脱プロトン化された形(NHS^-)で存在するとする。活性エステルの分解反応は無視せよ。溶液の温度は $25^\circ C$ とする。

はじめに、緩衝水溶液中での反応 S1 を考えよう。水溶液中では、 R^1-NH_2 の酸塩基平衡は次のように表せる。



$$K_a = [R^1-NH_2] [H_3O^+] / [R^1-NH_3^+] = 10^{-9.27} \quad (10)$$

S1 の反応速度は 2 次の反応として表せる。

$$d[-NH-CO-]/dt = k [R^1-NH_2][R^2-CO-NHS] \quad (11)$$

$[-NH-CO-]$ の時間変化は式 11 を積分することで得られる。

$$[-NH-CO-] = ([R^1-NH_2]_0 + [R^1-NH_3^+]_0)(1 - \exp(-k[R^2-CO-NHS]f_a t)) \quad (12)$$

$[R^1-NH_2]_0$, $[R^1-NH_3^+]_0$ はそれぞれ R^1-NH_2 および $R^1-NH_3^+$ の初期濃度を表し、 f_a は以下で定義され、アミンのうちプロトン化されていないものの比率を表す。

$$f_a = [R^1-NH_2] / ([R^1-NH_2] + [R^1-NH_3^+]) \quad (13)$$

緩衝水溶液中で反応が起こるとき、溶液の pH が一定であるため、 f_a も反応の間一定に保たれる。

4. $20 \mu\text{mol}$ の R^1-NH_2 を含む 10 mL の緩衝溶液と $200 \mu\text{mol}$ の $R^2-CO-NHS$ を含む 10 mL の緩衝溶液を混合させたときの反応の進行を NHS^- の紫外領域光の吸収を通じて観察する。この場合、 $R^2-CO-NHS$ の濃度が R^1-NH_2 の濃度より十分大きいいため反応の間一定とみなせる(擬 1 次反応)。反応 S1 はプロトン化されていないアミン R^1-NH_2 に対してのみ起こる。プロトン化されたアミン $R^1-NH_3^+$ は活性エステルと反応しない。

4-1. $k' = k[R^2-CO-NHS] = 5.0 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, $\text{pH} = 9.27$ のとき、加えた R^1-NH_2 のうち半分が反応するまでの時間を計算せよ。

4-2. 別の緩衝溶液を使ったとき、 $k' = 5.0 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ の下で、加えた R^1-NH_2 のうち 3 分の 1 が反応するまでにかかる時間は 500 s である。この緩衝溶液の pH を計算せよ。

次に、イオン液体 CM^+/B^- での反応 S1 について考えよう。 CM^+/B^- 中では R^1-NH_2 の酸塩基平衡は次のように表せる。



$$K_a^A = [R^1-NH_2] [HB] / [R^1-NH_3^+] = 10^{-16.40} \quad (15)$$

S1 の反応速度は 2 次の反応として表せる。

$$d[-NH-CO-]/dt = k_I [R^1-NH_2][R^2-CO-NHS] \quad (16)$$

5. 問題 4 で示されたように、S1 の反応速度を制御するためには、溶液中のプロトン濃度を調整することにより $[R^1-NH_2]$ の比率を適切な値にする必要がある。しかし、イオン

液体 CM^+/B^- はプロトンを含んでいない。この問題を解決するために、 CM^+/B^- へのプロトン源として、問題 2 と問題 3 で扱ったイオン液体 CH^+/B^- を用いよう。 CM^+/B^- 中での CH^+ の酸塩基平衡は次のように表せる。



$$K_a^C = [C][HB] / [CH^+] = 10^{-14.90} \quad (18)$$

5-1. イオン液体 CM^+/B^- に溶かした $6.00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ の CH^+/B^- 溶液の $[HB]$ を計算せよ。

5-2. 問題 5-1 の溶液を溶媒として R^1-NH_2 溶液を用意した。10 mL の溶媒中に $100 \mu\text{mol}$ の R^1-NH_2 を溶かした溶液の $[HB]$ は $5.39 \times 10^{-17} \text{ mol L}^{-1}$ である。 CH^+ , C , $R^1-NH_3^+$, R^1-NH_2 の濃度をそれぞれ計算せよ。

問題 5-2 で示されたように、 CH^+ として加えたプロトンのほとんどは R^1-NH_2 に移り、 $R^1-NH_3^+$ の形で存在する。同様に、反応 S1 で生成したプロトンもまた R^1-NH_2 と結合する。こうしてできる化学種 $R^1-NH_3^+$ は活性エステルと反応しないので、反応が進むにつれて、反応速度は小さくなる。

5-3. 問題 5-2 の溶液に $100 \mu\text{mol}$ の $R^2-CO-NHS$ を溶かした溶液で反応 S1 を始めた。 $R^2-CO-NHS$ の濃度が $8.00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ になったときの HB , CH^+ , C , $R^1-NH_3^+$, R^1-NH_2 の濃度をそれぞれ計算せよ。

5-4. 反応速度の減少を避けるため、 HB の濃度を一定にする必要がある。 CH^+/B^- と C を共に溶かしたとき、 HB の濃度は C と CH^+ の濃度の比によって決まる。 $[HB]$ を $[C]$, $[CH^+]$, K_a^C を用いて表わせ。

CM^+/B^- を溶媒とした 0.10 mol L^{-1} の CH^+/B^- 溶液に C を適量加えて緩衝溶液を用意した。20 μmol の R^1-NH_2 を含む 10 mL の緩衝溶液と 200 μmol の $R^2-CO-NHS$ を含む 10 mL の緩衝溶液を混合させたときの反応の進行を観察する。 $[-NH-CO-]$ の時間変化は次のように表せる。

$$[-NH-CO-] = ([R^1-NH_2]_0 + [R^1-NH_3^+]_0)(1 - \exp(-k_f' f_a t)) \quad (19)$$

5-5. $k_f' = k_f[R^2-CO-NHS] = 8.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ の下で加えた R^1-NH_2 のうち 3 分の 1 が反応するのにかかる時間は 2000 s である。緩衝溶液の C の濃度を計算せよ。

[注] 上記で説明したような反応制御技術はすでに図 4 に示すような 2 つのポリマー間の縮合に応用されている。結果として水溶液、イオン液体の両方から均質なネットワーク構造をもつ高強度のゲルを得ることができる(たとえば, T. Sakai *et al.*, *Macromolecules* **2008**, *41*, 5379 を参照されたい)。

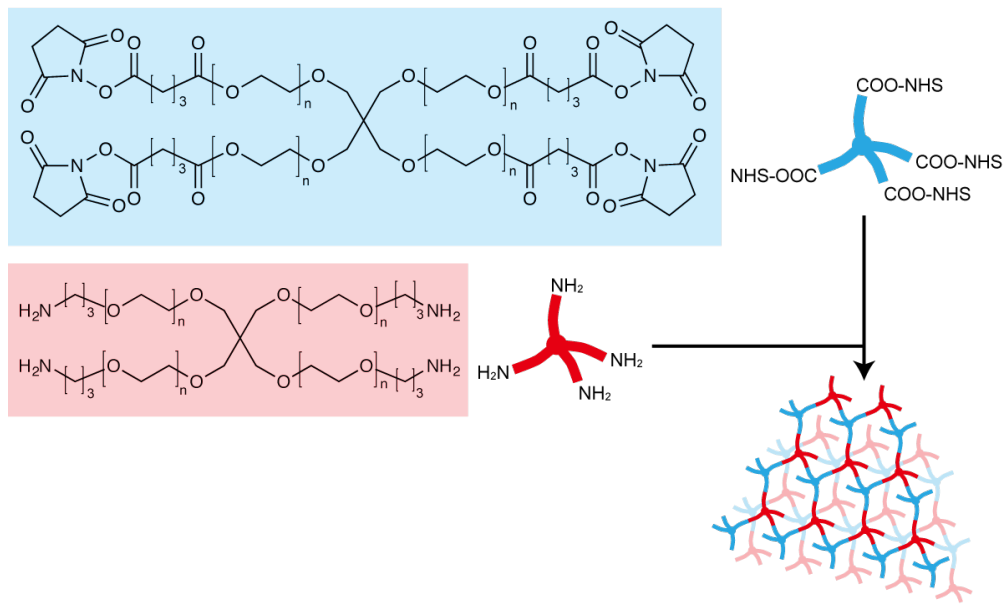


図4. 高強度ゲルの制御合成の概念図