

## スルホン酸水和物ダイマーの分子構造と赤外スペクトル

(技術研究組合 FC-Cubic<sup>1</sup>, 産総研<sup>2</sup>) 山口真<sup>1</sup>, 大平昭博<sup>1,2</sup>

## Molecular structure and infrared spectra of sulfonic acid dimer

(FC-Cubic<sup>1</sup>, AIST<sup>2</sup>) Makoto Yamaguchi<sup>1</sup>, Akihiro Ohira<sup>1,2</sup>

【背景と目的】固体高分子電解質型燃料電池の実用化に向けた高温低加湿条件での性能向上には湿度および温度変化に伴う電解質膜中の水やスルホン酸基の状態変化の把握が不可欠である。IR スペクトル測定は最も有効な分析手法であるが、湿度や温度に伴うスペクトルの変化は複雑であり、ピークの帰属にも議論の余地が残されている。我々は最近、Nafion などのフッ素化スルホン酸ポリマーの側鎖モデル化合物の IR スペクトルの 600~1500cm<sup>-1</sup> の領域を PBE0/6-311G\* による計算で再現したが<sup>1</sup>、主要なピークは高湿度ではスルホン酸の解離したアニオン、低湿度では非解離のダイマーに帰属され、スルホン酸モノマーやその水和物の生成は認められなかった。一方、1500cm<sup>-1</sup>以上の領域では、酸解離とプロトンの水和に伴い吸収帯が大きく変化し、H型 Nafion や側鎖モデル化合物は、低湿度下で 2800cm<sup>-1</sup> 付近にブロードなピークを示すが<sup>2,3</sup>、このとき SO<sub>3</sub><sup>-</sup> の 970 と 1060cm<sup>-1</sup> のピークは残っており、これはプロトンの特徴的な水和構造に起因するものと推測される。本発表では、このピークがスルホン酸ダイマー水和物の酸解離構造に起因する可能性を構造最適化計算および基準振動解析に基づき検討した。

【計算方法】プログラムは ORCA(Ver.2.9.1)を用い、主に PBE0/6-311G\* で一水和物ダイマーの構造最適化および基準振動解析を行った。

【計算結果】硫酸の一水和物 (Sulfuric acid monohydrate: SAM) については、酸解離および非解離ダイマーの最適化構造が計算され、後者が 1kcal mol<sup>-1</sup> 程度安定と報告されている<sup>4</sup>。我々の計算でも表 1 に示すように両者の差は非常に小さく、計算方法によっては解離状態の方が安定となった。また超強酸である CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H の一水和物 (Triflic acid monohydrate: TAM) ダイマーは、硫酸よりも解離状態が安定となる傾向を示した。図 1 に PBE0/6-311G\* で得られた TAM<sub>2</sub> の酸解離構造および非解離構造を示す。前者は 2 個の非平面構造の H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> が 2 個の SO<sub>3</sub><sup>-</sup> 基に 2 個および 1 個の水素結合を形成している。後者は、モノマーの一水和物と同様、スルホン酸の OH 基が 1 個の水分子に水素結合し、水分子の OH の片方がスルホン酸の S=O に配向して 5 員環に近い構造をとり、モノマーでは空いているもう 1 個の OH 基がもう一方のスルホン酸の S=O に水素結合してダイマーを形成しており、既報の SAM<sub>2</sub> の非解離構造<sup>4</sup>とは異なる。また、TAM<sub>2</sub> の解離構造では H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> と SO<sub>3</sub><sup>-</sup> の協奏的な内部回転障壁が 1.5kcal mol<sup>-1</sup>、SAM<sub>2</sub> では解離・非解離のプロトン移動の障壁が 1.8kcal mol<sup>-1</sup> と得られ、一水和物ダイマーでは低い障壁を伴う多数の局所安定構造を考慮する必要があることが示唆された。

次にフッ素化スルホン酸ポリマーの側鎖モデル化合物 Perfluoro(2-ethoxyethane) sulfonic acid (PFEEA: CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>H) の計算を行った。ダイマーおよび一水和物ダイマーの解離および非解離構造を図 2 に示す。後者ではモノマーの all-trans 構造を仮定したが、スルホン酸基の構造は TAM<sub>2</sub> とほぼ同様となった。表 2 に示すように、一水和物ダイマーの解離および非解離構

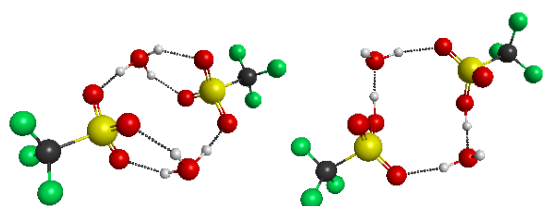
図 1 TAM<sub>2</sub> の解離および非解離最適化構造

表 1 酸解離への基底関数と計算方法の影響

Method	Basis set	ΔE (kcal mol <sup>-1</sup> )	
		SAM <sub>2</sub>	TAM <sub>2</sub>
PBE0	6-311G*	0.41	2.66
	6-311+G*	0.18	1.92
B3LYP	6-311G*	-1.08	0.99
	6-311+G*	-1.68	-0.37
MP2	6-311G*	-2.16	1.05

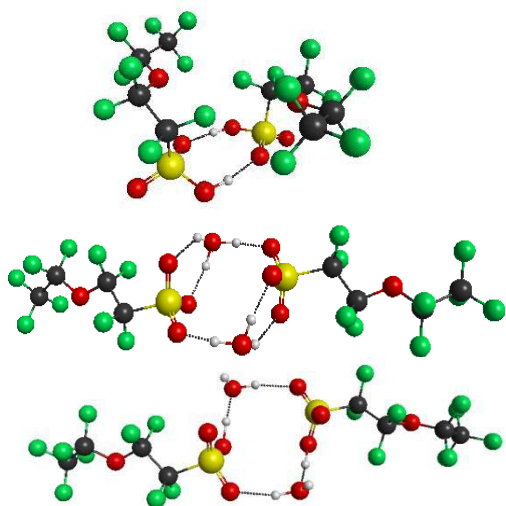


図2 PFEESA および一水和物のダイマーの最適化構造

表2 (PFEESA H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>のエネルギー差

計算方法	(kcal mol <sup>-1</sup> )
ΔE (PBE0/6-311G*)	2.11
ΔE (B3LYP/6-311G*)	0.54
ΔE (PBE0/6-311G*+vdW)	2.51
ΔG (PBE0/6-311G*)	-0.19

非解離構造では SO<sub>3</sub>H の OH 伸縮による吸収が 2103cm<sup>-1</sup>に強く現れるという結果となった。このように、解離構造の方が実測の IR スペクトルの特徴とよく対応している結果が得られた。なお、解離構造では、計算で 1392cm<sup>-1</sup>に H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>の変角振動のピークが現れたが、これは実測の 1200cm<sup>-1</sup>付近のブロードな吸収に対応しているものと考えられる。

以上の結果より、スルホン酸ダイマーは一水和物で酸解離構造をとる可能性が示唆されたが、非解離構造とのエネルギーの差は小さく、多くの局所安定構造が存在すること、また計算方法によっても相対的な安定性が変化する。また OH 伸縮や変角のブロードなピークの線形の解釈も含めて、スペクトルの帰属にはさらに高度な計算を進める必要がある。

【文献】<sup>1)</sup> コンピュータ化学会 2012 春季年会 1P05.  
<sup>2)</sup> Buzzoni et al. JPC, **99**, 11937(1995). <sup>3)</sup> Warren et al. JPCB, **112**, 10535(2008). <sup>4)</sup> Arrouvel et al. THEOCHEM, **718**, 71 (2005).

【謝辞】本発表は経済産業省資源エネルギー庁および独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構の「燃料電池先端科学研究事業」によるものである。

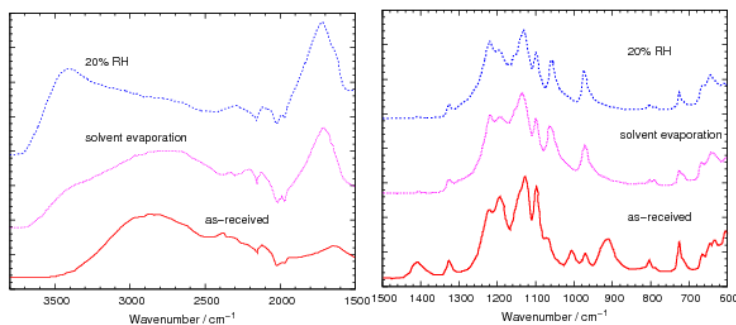


図3 PFEESA の実測 IR スペクトル<sup>3)</sup>

造のエネルギー差は、エンタルピーは解離構造が安定となり、dispersion を補正した計算ではその程度が大きくなったが、基準振動解析から得られた Gibbs 自由エネルギーは非解離が安定となった。

PFEESA の IR スペクトル<sup>3)</sup>を図3に示す。ATR-IR 測定開始直後は、913 および 1407cm<sup>-1</sup>に二重に水素結合したダイマーに特徴的なピークが現れるが、吸湿に伴いこれは消失し、SO<sub>3</sub>のピークが971 および 1060cm<sup>-1</sup>に現れる。これらは20%RH でもほぼ同じだが、高波数側は 2800cm<sup>-1</sup> 付近のピークが減少し、3400cm<sup>-1</sup> 付近のピークが成長する。

基準振動解析から得た IR スペクトルを図4に示す。cis-PFEESA<sub>2</sub>では 897、1416cm<sup>-1</sup>にピークが現れ、実測のピークが再現されている。一水和物ダイマーの解離構造のスペクトルは 973、1063cm<sup>-1</sup>に SO<sub>3</sub>のピークを示し、実測とよく一致するが、非解離構造は 946cm<sup>-1</sup>にピークを示し、解離構造と比較して実測との一致は劣る。一方、1500cm<sup>-1</sup>以上の領域では、解離構造では H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>の非対称伸縮が 2687cm<sup>-1</sup>に強い吸収を示し、これは実測のブロードな吸収帯と比較的近い振動数を示すのに対し、

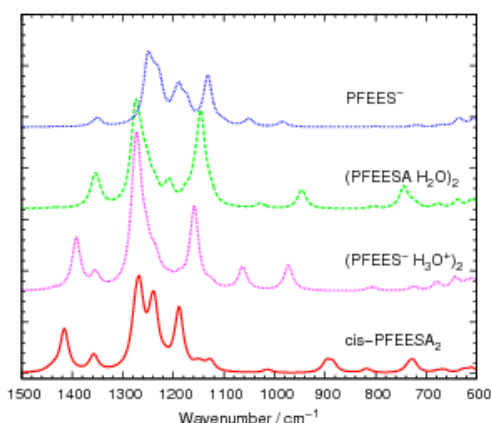


図4 PFEESA の計算 IR スペクトル

表3 OH 伸縮ピークの計算値

	Frequency / cm <sup>-1</sup> (Intensity / km mol <sup>-1</sup> )
Cis-PFEESA <sub>2</sub>	3368 (2358)
(PFEES-H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ) <sub>2</sub>	2687 (6186)
	3154 (956), 3409 (941)
(PFEESA	2103 (5308)
H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	3606 (1481)