

イミダゾールを含む酸塩基複合体中の水素結合構造と プロトン伝導性の理論的解析

¹九大先導研, ²金沢大院・自然, ³金沢大・新学術

○堀 優太¹, 近井 琢磨², 塩田 淑仁¹, 吉澤 一成¹, 井田 朋智², 水野 元博^{2,3}

Theoretical study of hydrogen bond structure and proton conductivity in acidic polymer and imidazole composite material

○Yuta Hori¹, Takuma Chikai², Yoshihito Shiota¹, Kazunari Yoshizawa¹, Tomonori Ida², Motohiro Mizuno^{2,3}

¹ Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu Univ., Japan

² Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa Univ., Japan

³ Institute for Frontier Science Initiative, Kanazawa Univ., Japan

【Abstract】 This work examined the local structures and hydrogen bond energies involving imidazole molecules in poly(vinylphosphonic acid) (PVPA)–imidazole (Im) (PVPA/Im) and alginic acid (AA)–Im (AA/Im) composite materials using theoretical calculations. The results show that Im molecule strongly interact with acidic groups for these composite materials and the values of interaction energies increase as the number of Im molecules increases. The rotational motion of Im undergoes in the segment where only Im are hydrogen bond with each other. The calculation results in the segments depending on the environment of hydrogen bonding show that the events involved in the proton conductive process is the proton transfer process in (1) segment where Im are affected by polymeric acids and (2) segment where Im are affected by an excess proton and the Grotthuss diffusion process with reorientation of Im in (3) segment where only Im are bonded to each other.

【序】 酸性高分子とイミダゾール(Im)の複合体は、無水プロトン伝導物質として注目されており、これまでに様々な複合体が提案されている。その一例としてポリビニルホスホン酸(PVPA)と Im の複合体(PVPA–Im)およびアルギン酸(AA)と Im の複合体(AA–Im)がある。PVPA–Im と AA–Im 中では、Im は高分子に取り込まれており、そのプロトン伝導度は 150°C で $7 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ ^[1], 130°C で $2 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ ^[2] と高い値を示す。

高効率なプロトン伝導物質の開発に向けて、これら複合体中のプロトン伝導機構を知ることは重要である。プロトン伝導機構としては、水素結合ネットワークを介した「プロトン移動」と「水素結合ネットワークの再配向」の過程を含む Grotthuss 機構が提案されており、再配向過程がプロトン伝導の律速だと考えられている。これまでに PVPA–Im 中の固体 NMR 測定が行われており、Im の分子運動がプロトン伝導に関与することがわかっている^[3]。しかし、局所構造に関する知見はなく、プロトン伝導機構の詳細を明らかにする上で Im の水素結合環境を調べることは重要である。

そこで本研究では、量子化学計算により PVPA–Im と AA–Im 複合体中の Im の水素結合構造および水素結合エネルギーを調べることにより、PVPA–Im と AA–Im 中で起こるプロトン伝導機構について考察する。

【計算方法】

PVPA と AA の各単位ユニットを取り出し、様々な水素結合モデルを作成し、構造最適化、会合エネルギー、回転エネルギーの算出を行った。全ての計算は DFT によって行い、Gaussian09 パッケージを用いた。汎関数として CAM-B3LY, 基底関数は aug-cc-pVD(T)Z を用いた。NMR 化学シフト計算には GIAO 法を用いた。

【結果・考察】

種々のモデルに対して構造最適化を行い、 ^{13}C と ^{31}P NMR スペクトルの実験値との比較を行ったところ定性的な一致を示し、Im の水素結合構造を確認することができた。Fig.1 に得られた構造の一部を示す。PVPA/2Im と AA/2Im ではともに、高分子に存在するプロトンが Im に移った構造が安定構造として得られ、複合体中では電荷分離した状態が安定的に存在していることが示唆される。また、過剰プロトン存在下では Im 間の水素結合距離が縮まり、Im 間のプロトン移動のエネルギーバリアが 4.7 kJ/mol であることから、プロトン移動が容易に起こることがわかった。

Figure 1 に各構造に対する会合エネルギー（回転エネルギー）を示す。PVPA/2Im と AA/2Im での会合エネルギーは Im 間の水素結合に比べて 6 倍程度大きく、複合体中では Im は高分子膜周辺に安定的に存在していることがわかった。また、Im 間の会合エネルギーは過剰プロトン存在下では急激に上昇することから、高分子から Im へと移動したプロトンは Im 間との水素結合により安定的に存在することが示唆される。一方、回転エネルギーが最も低いのは、プロトンが存在しない(c)3Im の Im であることがわかった。回転エネルギーが水素結合の切断に相当するためのエネルギーであると考え、複合体中では Im 間の水素結合上での Im の運動が最も起こりやすいことが示唆される。

以上より、酸性高分子と Im の複合体中では、高分子と Im 間の強い水素結合のために高分子から Im へのプロトン移動が起こり、さらに Im 間を介するプロトン移動による伝導が起こっていることが示唆される。また、プロトン伝導に寄与する分子運動は、高分子周辺やプロトンを持つ Im 周辺ではなく、過剰なプロトンを持たない Im 分子鎖内の水素結合上で生じることが予想される。

【参考文献】

- [1] M. Yamada, I. Honma, *Polymer*, **46**, 2986, (2005).
- [2] M. Yamada, I. Honma, *Polymer*, **45**, 8349 (2004).
- [3] M. Mizuno, A. Iwasaki, T. Umiyama, R. Ohashi, T. Ida, *Macromolecules*, **47**, 7469, (2014).

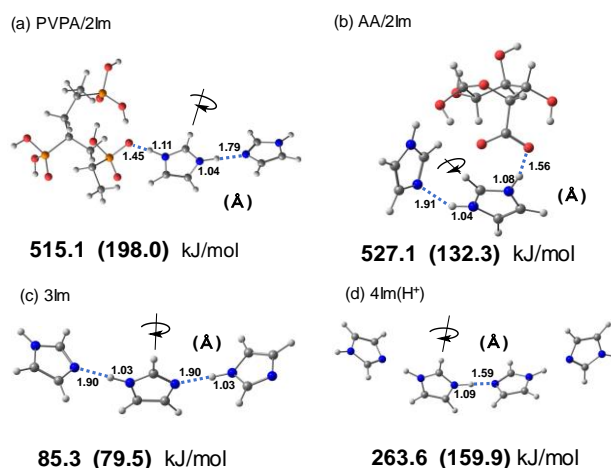


Fig. 1. Optimized geometries of (a) PVPA/2Im, (b) AA/2Im, (c) 3Im, and (d) 4Im(H⁺) models. Association energies and (rotational energy) with respect to pseudo five-rotation axis of Im are also listed. Calculated energy sites are depicted the blue dashed lines.