

スルホン化ポリイミド膜のモデル化合物の 加水分解性の研究

(山口大工・山口大院理工) ○守屋慶陽・隅本倫徳・岡本健一・堀憲次

Theoretical study on the hydrolysis mechanism for model compounds of sulfonated polyimide (Faculty of Engineering, Yamaguchi Univ.; Graduate School of Science and Engineering, Yamaguchi Univ.)
MORIYA, Yoshiaki; SUMIMOTO, Michinori; OKAMOTO, Kenichi; HORI, Kenji

【緒言】スルホン化ポリイミド (SPI) 膜は固体高分子形燃料電池の高分子電解質膜として非常に有望とされている。岡本らは、SPI 膜の原料である単量体 **1** において、高温耐水性の向上を目指すため、R にスルホン基、スルホフェノキシ基を持つものを検討してきた。しかしながら、実用化には至っていない。その問題点としては、SPI 膜のイミド結合の加水分解が挙げられ、その分解性は膜を構成する化合物の置換基によって大きく変わることも明らかになっている。そこで本研究では、SPI 膜のモデル化合物として **2** を用い、酸性条件下での加水分解反応機構を、密度汎関数理論 (DFT) 計算を用いて検討した。さらに得られた反応機構に対する置換基効果を確かめるべく、化合物 **2b** に対して、同様の計算を行い、実験結果との比較・検討を行った。

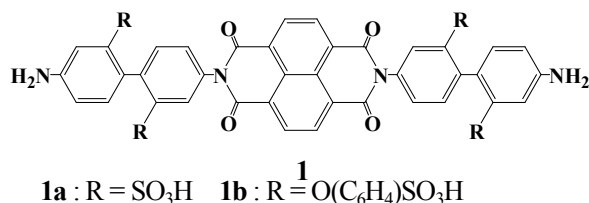


図 1 実験された SPI 膜単量体

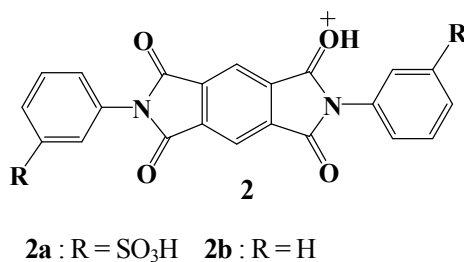


図 2 計算に使用したモデル化合物

【計算方法】全ての構造は、Gaussian03 プログラムを用いて、B3LYP/6-31G(d)レベルで構造最適化および振動解析を行った。

【結果・考察】**2a** の酸加水分解反応の反応メカニズムはアミドの加水分解反応¹⁾と類似した機構で進行すると考え解析を行ったところ、図 3 で示す 2 段階反応 (四面体型中間体の生成とその分解) であると計算された。それぞれの段階の活性化エネルギー (E_a) は 27.4, 1.8 kcal mol⁻¹ と計算されたことから、中間体の生成反応が律速であることがわかる。

律速段階のスルホン基が反応に及ぼす電子的効果を検討するため、**2b** (R = H) についても TS を求めた。その結果、**2a** (TS) は **2b** (TS) に比べ 1.2 kcal mol⁻¹ 安定であると計算された。この結果はスルホン置換が酸加水分解速度を加速することを意味し、実験結果に対応している。

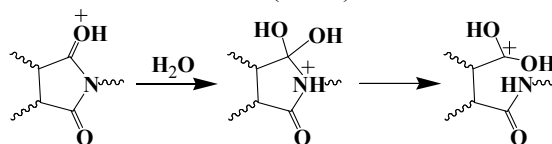


図 3 イミドの加水分解の反応機構

1) K. Hori, Y. Ikenaga, K. Arata, T. Takahashi, K.

Kasai, Y. Noguchi, M. Sumimoto, H. Yamamoto *Tetrahedron*, **63**, 1264-1269, (2007)