

| 学位論文要旨 (Summary of the Doctoral Dissertation) | |
|--|---|
| 学位論文題目 (Dissertation Title) | 量子化学計算を用いた熱硬化性樹脂の反応性及び機能性色素材料の電子物性に関する研究 (Study on the Reactivity of Thermosetting Resins and the Electronic Properties of Functional Dye Materials Using the Quantum Chemical Calculations) |
| 氏名 (Name) | 三谷 龍祐 |
| <p>理論計算は、コンピュータ上で化学実験のシミュレーションを行うことができるため、実験のみでは解析困難な部分に理論的解釈を与えることが可能となる。近年、コンピュータの演算処理能力が飛躍的に向上したことにより、計算できる原子数が膨大に増加したため、これまで理論計算によって計算が困難だった分子や化学反応に関して、解析や予測まで可能となってきた。本研究では、これまでに理論計算で解析が困難であった樹脂および色素という比較的大きな分子系の機能性材料に着目し、反応性、物性特性および設計という観点から材料開発を目指した基礎研究を行った。</p> <p>本論文は全六章で構成されており、第一章は序論、第二章から四章までエポキシ等を含む樹脂の硬化反応の反応機構および新規硬化剤の設計指針に関する研究、第五章で機能性色素材料の金属フタロシアニンの一つであるオキソチタニルフタロシアニンの結晶多型の結晶構造と電子物性に関する研究についてそれぞれ報告した。第六章では、本研究の成果をまとめるとともに今後の展望について述べた。</p> <p>エポキシ樹脂は寸法の変化が小さく、誘電性に優れた性質を有するため、電子部品や接着剤、コーティング剤など幅広い用途で利用されている。しかしながら、熱伝導率が低く、他の樹脂に比べて燃えやすいことから、多くの産業分野で使用が制限されている。この欠点を解消するため、現在はリンやホウ素の難燃剤を樹脂組織に混合することや、グラフェンや窒化ホウ素、カーボンナノチューブなどのフィラーに組み込むことが検討されている。</p> <p>新規エポキシ樹脂の研究や実験が盛んに行われている一方で、エポキシ樹脂の硬化反応の反応機構のような基礎的な研究に関する報告は少ない。これは、反応途中の段階で分子構造を解析することが困難であることや、生成後の物質が結合による 3 次元の網目構造を有する上に樹脂鎖が絡まることでも構造が形成されるため、構造が非常に複雑化することなどが挙げられる。このように、実験的に反応機構を明らかにすることは難しく、新規エポキシ樹脂の開発は過去の知見に基づいた物量による検討が主となっている。</p> <p>そこで、本研究では理論計算を用いることでフェノールエポキシ樹脂に関して、反応機構解析および硬化促進剤の開発を目指した。まず、この樹脂が形成される反応機構は、エポキシドにフェノール水酸基が求核攻撃してから開環する反応であること、硬化剤として用いられるイミダゾール類は最初のエポキシドを開環する際に用いられることが明らかとなった。また、イミダゾール類の N の非共有電子対が HOMO 付近の軌道として現れ、その軌道の軌道エネルギーの大小が本反応における律速段階の活性化自由エネルギーに大きく影響していることがわかった。一方、潜在性硬化促進剤としてテトラフェニルホスホニウム-テトラフェニルボラン (TPP-K) を用いたフェノールエポキシ樹脂の反応では、TPP-K がテトラフェニルホスホニウム (TPP) とテトラフェニルボラ</p> | |

ン(TPB)へ分解する解離エネルギーが反応性に大きく影響していること、TPPとTPBを用いた複雑な反応機構を示すことを、それぞれ明らかにすることができた。また、潜在性硬化促進剤の設計指針を構築することに成功した。さらに、フェノール-エポキシ樹脂とは異なる、エポキシ-イミダゾール樹脂に関する知見も得られ、これまでに実験的に予測されている反応機構に詳細な理論的解釈を加えることができた。

機能性色素材料である金属フタロシアニンはポルフィリンに似た化学構造を持ち、テトラベンゾポルフィンとも呼ばれる、鮮青色の有機顔料である。中心に配位した金属および置換基の種類によって色が変化し、熱、光、アルカリ、酸などに安定であることから、顔料や染料、電子写真感光体、電子デバイスなどの機能性材料として利用され、注目を集めている。また、金属フタロシアニンは結晶多形であり、配列の違いにより、物性に違いが出るものが存在していることが知られている。このような性質を持つ分子の中に、中心にチタンと酸素を配位させたオキソチタニルフタロシアニン(TiOPc)がある。この分子に対して、結晶構造のモデル化を試み、構造、電子構造および物性の評価を行った。三種類の結晶構造のうち二種類の結晶構造について、モデル化した二量体および三量体で実測値の原子間距離をよく再現したものとなっていた。しかしながら、吸収スペクトルの計算では、一つの結晶構造については良い値を示したものの、後の一種類の結晶構造は実測値を解釈できる結果とはならなかった。実測値を良く表現している結果から、二量体ではなく三量体構造の方が実測値と似通った性質を持つこと、また、結晶構造では単量体よりも吸収帯の分裂が多くみられ、より複雑なスペクトルを示すことが明らかとなった。本研究をさらに進めていくことにより、結晶構造の配列や物性特性の制御が可能になると考えられる。

| <h2>学 位 論 文 要 旨</h2> <p>(Summary of the Doctoral Dissertation)</p> | |
|---|---|
| 学位論文題目 (Dissertation Title) | 量子化学計算を用いた熱硬化性樹脂の反応性及び機能性色素材料の電子物性に関する研究 (Study on the Reactivity of Thermosetting Resins and the Electronic Properties of Functional Dye Materials Using the Quantum Chemical Calculations) |
| 氏 名 (Name) | MITANI Ryusuke |
| <p>Theoretical calculations can simulate chemical experiments on a computer, making it possible to give theoretical interpretations to areas that are difficult to analyze by experiment alone. Recently, the improvement in computing power of computers has dramatically increased the number of atoms that can be calculated. Therefore, it has become possible to analyze and predict molecules and chemical reactions that were difficult to calculate with theoretical calculations. In this study, we focused on functional materials with relatively large molecules such as resins and dyes, which have been difficult to analyze by theoretical calculations. Then, we conducted basic research aiming at material development from the viewpoint of reactivity, physical properties, and design.</p> <p>This paper consists of six chapters. Chapter 1 was an introduction, Chapters 2 to 4 reported on the research on the reaction mechanism of the curing reaction in resins, including epoxy and the construction of design guidelines for new hardener. In Chapter 5, we reported on the crystal structure and electronic properties of the crystal polymorph of titanyl phthalocyanine, which is one of the metal phthalocyanines used as functional dye materials.</p> <p>Epoxy resins are used in a wide range of applications, such as electronic components, adhesives, and coatings, due to their small dimensional change and excellent dielectric properties. However, due to its low thermal conductivity and high flammability compared to other resins, epoxy resins have limited use in many industrial fields. To overcome this drawback, epoxy resins are being investigated to be mixed with the flame retardants of phosphorus or boron and the fillers such as graphene, boron nitride, and carbon nanotubes.</p> <p>While many studies and experiments on new epoxy resins have been carry out, there have been few reports on basic research such as the reaction mechanism of the curing reaction of epoxy resins. There are many reasons for this, including the difficulty of analyzing the molecular structure at the intermediate stage and the fact that the structure of the material after formation is highly complicated. Thus, it is difficult to clarify the reaction mechanism experimentally, and the development of new epoxy resins is mainly based on past knowledge.</p> <p>In this study, we performed analysis the reaction mechanism and development of the hardening accelerator for phenol-epoxy resin using theoretical calculations. First, it was clarified that the reaction mechanism for forming this resin is a nucleophilic attack of a phenol hydroxyl group on an epoxide followed by ring-opening reaction and that imidazoles of the hardening accelerator are used to ring-opening reaction to the initial epoxide. In addition, it was found that the lone pair of N atom of imidazole appeared near the highest occupied molecular orbital (HOMO), and that value of the orbital energy greatly affected the activation free energy of the rate-</p> | |

determining step in this reaction. On the other hand, it was found that the dissociation energy of tetraphenylphosphonium-tetraphenylborate (TPP-K) decomposing into tetraphenylphosphonium (TPP) and tetraphenylborate (TPB) greatly affects the reactivity in the reaction of phenol-epoxy resin using TPP-K as a latent hardening accelerator. Moreover, it was shown that this reaction proceeds by a complicated reaction mechanism using TPP and TPB. In addition, we succeeded in constructing a design guideline for a latent hardening accelerator. We also obtained knowledge about epoxy-imidazole resins, which is different from phenol-epoxy resins, and were able to add a detail theoretical interpretation to the experimentally predicted reaction mechanism.

Metal phthalocyanine (MPc), which is functional dye material, have a chemical structure similar to porphyrins and is bright blue organic dyes also called tetrabenzoporphyrins. This compound changes color depending on the type of metal and substituents coordinated to the center. In addition, these compounds are stable against heat, light, alkalis and acids, etc., and are therefore used as functional materials for pigments, dyes, electrophotographic photoreceptors, electronic devices, and the like, and attracting attention. On the other hand, MPcs are polymorphic crystals, and it is known that some of them have different physical properties due to differences in arrangement. Among the molecules with such properties is oxotitanyl phthalocyanine (TiOPc), which has titanium and oxygen coordinated at the center. We attempted to model the crystal structure for this molecule and evaluated structural arrangements, electronic structures, and physical properties. The modeled dimer and trimer reproduced the measured interatomic distances well for two of the three crystal structures. However, the absorption spectrum calculations showed good values for one crystal structure, but the results for one of the later crystal structures did not allow interpretation of the measured values. From the calculated results that well represent the observed values, it was found that the trimer, rather than the dimer, has properties similar to the observed values. Moreover, it was found that the crystal structure shows a spectrum more complex than that of the monomer. Further development of this study will enable us to control the arrangement of the crystal structures and their physical properties.

(様式 9 号)

学位論文審査の結果及び最終試験の結果報告書

山口大学大学院創成科学研究科

| | |
|---|--|
| 氏 名 | 三 谷 龍 祐 |
| 審 査 委 員 | 主 査： 隅 本 倫 徳 |
| | 副 査： 堤 宏 守 |
| | 副 査： 鬼 村 謙 二 郎 |
| | 副 査： 西 形 孝 司 |
| | 副 査： 山 本 豪 紀 |
| | 副 査： 山 吹 一 大 |
| 論 文 題 目 | 量子化学計算を用いた熱硬化性樹脂の反応性及び機能性色素材料の電子物性に関する研究 (Study on the Reactivity of Thermosetting Resins and the Electronic Properties of Functional Dye Materials Using the Quantum Chemical Calculations) |
| <p>【論文審査の結果及び最終試験の結果】</p> <p>本研究では、現在様々な用途で使用されている熱硬化性樹脂および機能性色素材料に着目し、量子化学計算により反応性等の基礎的な情報とともに、新規材料の設計指針を構築している。</p> <p>第一章では、研究の背景と課題の重要性を記述し、本研究の関連研究の概要を紹介するとともに、本研究の目的を説明している。</p> <p>第二章では、イミダゾールを硬化剤としたエポキシ樹脂の硬化反応の反応機構に関して、反応解析を行った。過去に提案された反応機構とは異なり、五段階の素反応過程で反応が進行すること、またイミダゾールにエポキシドが一分子もしくは二分子付加しながら反応進行し、反応途中で生成するイミダゾールアニオンが活性種と同様の役割をすることが明らかとなった。また、律速段階はエポキシドの開環反応であり、その活性化自由エネルギー (ΔG^\ddagger) は、28.0 および 28.1 kcal/mol と計算された。本研究から、律速段階の ΔG^\ddagger 値は、硬化剤であるイミダゾールの N 原子の非共有電子対を含む分子軌道の軌道エネルギーで評価できることがわかった。</p> <p>第三章では、硬化促進剤にイミダゾールを用いて、フェノールを硬化剤としたエポキシ樹脂の硬化反応の反応解析を行った。本反応は、六段階の素反応で進行した。その律速段階は一段階目のエポキシドの開環反応であり、その ΔG^\ddagger 値は、27.4 kcal/mol であった。硬化促進剤を使用しない系の ΔG^\ddagger 値は、51.1 kcal/mol であったため、硬化促進剤が反応性を大きく向上させることがわかった。硬化促進剤の役割は、(1) エポキシドの開環反応の ΔG^\ddagger 値を低下させ、(2) 求核性の高いフェノキシドイオンを効率的に発生させる、ことである。また、硬化促進剤における最高被占軌道 (HOMO) の軌道エネルギーが不安定であれば、反応</p> | |

(様式 9 号)

性を向上させることが明らかとなった。

第四章では、望んだタイミングで硬化を開始できる潜在性硬化促進剤（テトラフェニルホスホニウム-テトラフェニルボレート, TPP-K）を用いたフェノール-エポキシ樹脂の硬化反応の反応機構を明らかにした。また、フェノキシドイオンとテトラフェニルホスホニウム（TPP⁺）から生成するテトラフェニルホスホニウム-フェノキシド（TPP-OPh）が活性種としての役割を示し、分解と再生を繰り返すことがわかった。さらに、テトラフェニルボラン（TBP）のフェニル基に電子求引性もしくは電子供与性置換基を導入することにより、反応性をコントロールできることが示された。

第五章では、機能性色素材料である金属フタロシアニンの中心に、中心にチタンと酸素を配位させたオキソチタニルフタロシアニン（TiOPc）に対して、結晶構造の配列、分子間相互作用および特徴的な電子物性の一部を評価することができた。本研究をさらに進めていくことにより、結晶構造の配列や物性の制御が可能になると考えられる。

第六章は、以上の成果を総括している。

公聴会では、約 10 名の参加があった。発表における主な質問内容は、分子構造と安定性の関連性、本研究と過去に報告された実験結果との対比、量子化学計算の ΔG^\ddagger 値と実験結果との関係性、に関するものであった。いずれの質問に対しても発表者からの的確な回答がなされた。

以上により、本研究は、独創性、信頼性、有効性、実用性ともに優れ、博士（工学）の論文に十分値するものと判断した。

論文内容および審査会、公聴会での質問に対する応答などから、最終試験は合格とした。

なお、主要な関連論文の発表状況は下記のとおりである（関連論文 計 2 編）

1) R. Mitani, H. Yamamoto, M. Sumimoto, Theoretical study on the reaction mechanism of imidazole-catalyzed phenol-epoxy ring-opening reaction and the evaluation of catalyst performance, *Chem. Phys. Lett.*, 742, 137143, 2020.

2) 三谷龍祐, 山本豪紀, 隅本倫徳, エポキシ-イミダゾール樹脂の硬化反応の反応機構に関する理論的研究, *J. Comput. Aided Chem.*, accepted (2022 年 12 月).