

博士論文

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)

2023 年 3 月

三谷 龍祐

山口大学大学院創成科学研究科

目次

第一章	緒言	1-3
	参考文献	4
第二章	イミダゾールを用いたエポキシドの開環反応に関する理論的研究	
	1. 序論	6
	2. 計算方法	7
	3. 結果と考察	8-16
	4. 結論	17-18
	5. 参考文献	19-20
第三章	イミダゾールを用いたフェノール-エポキシ開環反応に関する理論的研究	
	1. 序論	22-23
	2. 計算方法	24
	3. 結果と考察	25-31
	4. 結論	32-33
	5. 参考文献	34-35

第四章 テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボ

ランを用いたフェノール-エポキシ開環反応に関する理論的研究

1. 序論	37-38
2. 計算手法	39
3. 結果と考察	40-51
4. 結論	52
5. 参考文献	53-54

第五章 オキシチタニルフタロシアニンの結晶多形と電

子構造に関する理論的研究

1. 序論	56
2. 計算手法	57
3. 結果と考察	58-63
4. 結論	64
5. 参考文献	65-66

第六章 結言

謝辞	70
----	----

第一章 緒言

小型のものでスマートフォンやパソコンなどの最先端の通信機器に始まり、大型のものであれば車や船などの輸送機など、我々の生活を豊かに快適にするために、様々な製品が製造されてきた。これらの製品を製造するためには、その用途に応じた材料が必要不可欠であり、日夜様々な材料が開発されてきた。

新規材料の開発において、開発の効率化が求められており、そのために設計指針の構築が必要不可欠となっている。その背景には、材料の持つ機能の高性能化がある。現在、材料には利便性の観点から複数の機能を持ったものが求められ、時に相反する機能の両立が求められている。例えば、断熱材料であれば薄型かつ高断熱性を兼ね備えたものが、熱電材料であれば高電気伝導かつ低熱伝導を兼ね備えたものがそれぞれ求められている。更に、現在では環境への配慮からゴミになった後の処理や製造過程における有害物質の発生抑制から環境負荷の低減化や低コスト化も求められている。更には、開発期間の短期化に加え、開発費の削減が行われている。従来、設計指針の構築には勘や経験に基づいて行われてきた。近年、コンピュータの発達に伴い、原子や分子の観点から反応性や物性に基づいた設計指針の構築が検討されている^[1-5]。

現在、コンピュータを用いた設計指針の構築に量子化学計算が用いられている。量子化学計算は実験では測定が困難な化学反応の反応機構の探索や分子構造の解析を行う事ができ、物性の事前予測も可能となる。材料となる化学物質の合成では、合成経路から活性化自由エネルギー、反応自由エネルギーを算出することで、効率的な合成経路の提案を行う事ができる。更に、この提案した合成経路を基に材料のもととなる化学物質の構造について検討を行う事で、求める機能を持った材料の合成を行う際の設計指針の構築ができる。また、材料の物性では結晶構造から分子構造、UV-vis スペクトル、IR スペクトルを基に、結晶構造と電子状態について検討を行うことで、求める吸収波長をもった結晶構造の提案を行う事ができる。これによって、求める光学特性を持った分子の構造に関する設計指針の構築ができる。よって、量子化学計算から得られた知見を基にすることで、分子スケールから材料の設計指針の構築が可能となる。

本論文では、新規材料開発における設計指針の構築を目的とした。材料として、樹脂材料と機能性色素材料を対象にした。樹脂材料において硬化時間や硬化開始温度は用途を決定する上で、非常に重要な要素となっている。これらの要素は樹脂の硬化反応に関連性があると考え、量子化学計算による反応機構の検討を行った。この検討を基に得られた活性自由エネルギー、反応自由エネルギー、軌道エネルギーから新規硬化剤・硬化促進剤の設計指針の構築を目指した。機能性色素材料において、吸収する波長が用途を決定する上で、非常に重要な要素となっている。そこで、実験から提案されている構造を基に IR スペクトル、UV-vis スペクトルを算出し、実験データとの比較を行った。この比較から吸収波長と結晶構造の関連性から求める吸収波長をもった分子の構造に関する設計指針の構築を目指した。

樹脂材料

合成樹脂は主に、熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂に区別される。熱可塑性樹脂は熱を加えることで可塑性を示す樹脂を指し、熱硬化性樹脂は熱を加えることで硬化する樹脂を指す。熱硬化性樹脂は熱可塑性樹脂とは異なり、一度硬化すると元の原料の状態には戻らないためリサイクルができない欠点がある。しかし、機械的強度と耐熱性に優れているため、接着剤や塗料、複合材料など様々な分野で用いられている^[6,7]。熱硬化性樹脂として主に、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、アミノ樹脂、ポリイソシアネート樹脂が知られている。本研究ではこれらの熱硬化性樹脂の内、エポキシ樹脂に着目した。

エポキシ樹脂は熱硬化性樹脂の中でも付加重合系樹脂に分類され、1分子中に二つ以上のエポキシ基を持ち、硬化促進剤や硬化剤の存在で三次元硬化ができる合成樹脂の総称である^[8]。このエポキシ樹脂の大きな特徴として、最終的な硬化物の特性は硬化促進剤や硬化剤によって決定される点にある。今日では、求める性質のエポキシ樹脂を開発するために様々な硬化促進剤や硬化剤の研究が行われている^[9-12]。新規エポキシ樹脂の開発にコンピュータを用いた設計指針の構築が提案されている。

提案されている手法にはマテリアルズ・インフォマティクス (MI) と分子動力学法がある。MI では、機械学習を用いることで樹脂組成の提案を行うことができ、人が思いつかない組成を提案できることが強みとなっている。また、分子動力学法ではガラス転移温度やヤング率の物性予測が行えることから物性の事前調査を行えることが強みとなっている。しかし、MI では膨大な質の良いデータが必要であり、分子動力学法では正確な樹脂の分子構造が必要になる、などそれぞれで欠点が存在する。そこで、硬化剤や硬化促進剤に応じたエポキシ樹脂に関する反応機構の研究はあまり行われていない点に着目し、反応性の観点から量子化学計算を用いた指針の構築について検討を行った。

検討を行うにあたり、エポキシ樹脂の代わりにエチレンオキシドをモデルとして用いた。本論文の第 2 章はイミダゾールを硬化剤とした硬化反応について検討を行い、新規イミダゾール硬化剤の開発に関する設計指針の構築を目指した。第 3 章ではフェノールを硬化剤とし、イミダゾールを硬化促進剤とした硬化反応について検討を行い、新規硬化促進剤の開発に関する設計指針の構築を目指した。第 4 章ではフェノールを硬化剤とし、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) を硬化促進剤とした硬化反応について検討を行い、TPP-K をベースとした新規硬化促進剤に関する設計指針の構築を目指した。

機能性色素材料

機能性色素材料とは色素の持つ性質を活かし、情報の記録や表示、エネルギー変換などの機能を創出する材料である。機能性色素材料が用いられているものの例として、複写機の有機感光体やファクシミリ用紙や感圧紙に用いられてきた。

機能性色素材料は特定の波長を吸収することで機能が発現していることが知られており、中でも材料を構成する分子の π 電子が影響している。現在、分子構造や結晶構造の π 電子と波長について研究が行われおり、波長は分子の光学吸収に基づいていることから量子化学計算から定性的にも定量的にも検討されている^[13,14]。しかし、同一分子であっても凝集の具合や結晶構造の違いから吸収波長が異なる。現在では周期的境界条件を用いた大規模な計算による検討が行われている^[15,16]。しかし、周期境界条件を用いた計算はコストが非常に大きく、時間もかかる。この時間がかかる背景には、結晶構造から単位結晶を抜き出して計算を行っていても、その原子数・分子数は膨大な物となっていることが挙げられる。近年、結晶構造や凝集による吸収波長の異なりが、構成する分子の位置関係に関係している点に着目し、隅本らによって 2 量体および 3 量体による少ない分子での結晶構造に関する物性値の再現が報告され^[17,18]、少ない分子数で結晶構造の吸収波長の再現の可能性が見出された。

そこで、本研究では本論文の第五章では、隅本らによって提案されている手法^[17,18]に基づいて、オキソチタニルフタロシアニンの 2 分子、あるいは 3 分子を用いた結晶構造の波長の再現に取り組んだ。この取り組みから得られた分子間の位置関係と吸収波長の関係性を基に、求める吸収波長をもった分子の構造に関する設計指針の構築を目指した。

参考文献

- [1] K. Hanaoka, *Mater. Today Commun.*, **31**, 103440 (2022)
- [2] L. Zhang, Z. Ding, W. Sha, Y. Zhang, M. Xiao, L. Gao, W. -H. Liao, *Mater. Des.*, **225**, 111448 (2023)
- [3] A. A. Moud, *Colloids Interface Sci. Commun.*, **47**, 100595 (2022)
- [4] W. Chen, A. Iyer, R. Bostanabad, *Engineering*, **10**, 89-98 (2022)
- [5] B. Ma, L. Zhang, W. Wang, H. Yu, X. Yang, S. Chen, H. Wang, X. Liu, *Green Energy Environ.*, **13** (2022)
- [6] 友井 正男, *エレクトロニクス実装学会誌*, **4**, 537-542 (2001)
- [7] 大野 大典, *ネットワークポリマー*, **38**, 277-284 (2017)
- [8] 垣内 弘編 : *新エポキシ樹脂*, 昭晃堂 (1985)
- [9] 大山 俊幸, 本田 拓望, 川崎 明日香, 所 雄一郎, *ネットワークポリマー論文集*, **39**, 260-266 (2018)
- [10] 小池 常夫, *ネットワークポリマー論文集*, **39**, 179-194 (2018)
- [11] 小池 常夫, *日本接着学会誌*, **56**, 20-33 (2020)
- [12] 漆崎 美智遠, 橋本 保, 阪口 壽一, *J. Fiber Sci. Technol.*, **76**, 351-358 (2020)
- [13] 中澄 博行編 : *機能性色素のはなし*, 裳華房 (2005)
- [14] 水口 仁, 今永 俊治, *日本画像学会誌*, **43**, 10-24 (2004)
- [15] L. Zhao, G. Wang, Y. Liu, Z. Yang, *Comput. Theor. Chem.*, **1203**, 113374 (2021)
- [16] A. Slimi, M. Hachi, A. Fitri, A.T. Benjelloun, S. Elkhatabi, M. Benzakour, M. Mcharfi, M. Khenfouch, I. Zorkani, M. Bouachrin, *J. Photochem. Photobiol. A*, **398**, 112572 (2020)
- [17] M. Sumimoto, T. Honda, Y. Kawashima, K. Hori, H. Fujimoto, *RSC Adv.*, **2**, 12798-12803 (2012)
- [18] N. Hamamoto, H. Sonoda, M. Sumimoto, K. Hori, H. Fujimoto, *RSC Adv.*, **7**, 8646-8653 (2017)

第二章

イミダゾールを用いたエポキシドの開環反応に関する

理論的研究

三谷 龍祐, 山本 豪紀, 隅本 倫徳, *J. Comput. Aided Chem.*,

accepted, 12 月掲載決定 (2022)

1. 序論

3 員環エーテル化合物であるオキサシクロプロパンは分子内に大きなひずみを持つため、非常に反応性に富むことが知られている^[1-3]。この性質を活かし、生成されるものにポリエーテル化合物がある。このポリエーテル化合物には水溶性の高分子として知られ、耐油性や耐薬品性に優れた性質を持つ^[4]。

このポリエーテル化合物の中に、エポキシ樹脂がある。このエポキシ樹脂は接着力、寸法安定性等の優れた機械的特性に加え、優れた耐薬品性および絶縁性を有する熱硬化性材料として知られている^[4,5]。しかしながら、可燃性が高いことと、脆いという欠点がある。これらの欠点を補うため、今日では硬化剤や充填剤の添加による改善が行われている^[6,7]。このうち、硬化剤には様々な種類があり、一般的にリン系化合物^[8-11]やホウ素系化合物^[12,13]、チオール系化合物^[14,15]、窒素化合物^[16-18]などが知られている。これら硬化剤の窒素化合物の一つにイミダゾールがある。この硬化剤の特徴として、硬化物の耐熱性および機械的強度が高い樹脂が得られることが知られ、室温での可使用時間が比較的長く、中でも高温で硬化したものは機械的・化学的性質に優れていることが報告されている^[19,20]。また、官能基の付加により反応性を変化させることができ、常温での混合時の安定性を高め、可使用時間に変化を与えることができる^[21-23]。具体的に、エポキシ樹脂にビスフェノールグリシジルエーテルを用いて、硬化剤に 2-メチルイミダゾールを用いた時の可使用時間は 3.5 時間に対して、硬化剤に 2-エチル-4-メチルイミダゾールを用いた際には可使用時間が 9 時間まで伸びることが報告されている^[24]。

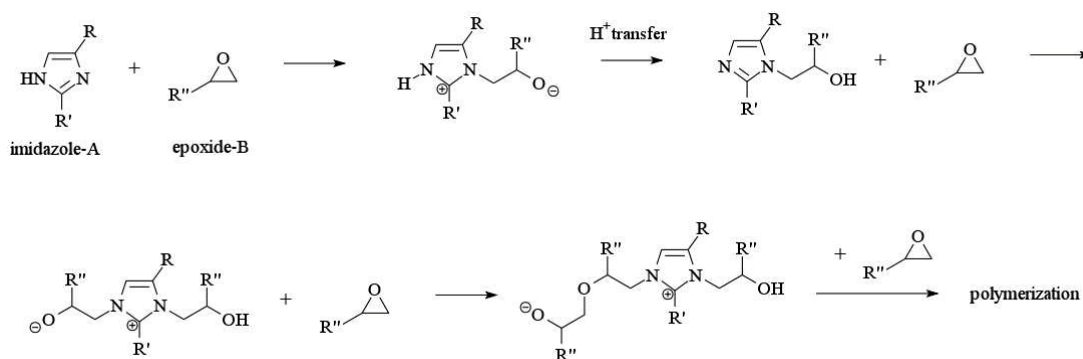
新規硬化剤を開発する上で、可使用時間は重要な指標となる。一般的に可使用時間は使用可能時間あるいは硬化時間を指す。この時間が短ければ、生産性に優れ、電子基板の封止材などの利用に適している。一方、長ければ、作業性に優れ、塗料などの利用に適している。可使用時間は硬化時間と関連していることから硬化反応との関連性が考えられた。現在、イミダゾールを硬化剤として用いた合成樹脂の硬化反応に関する反応機構を検討したものは少なく^[19,23-26]、計算化学的手法を用いた検討も行われていない。そこで、本研究では、密度汎関数理論 (Density Functional Theory: DFT) 法によるイミダゾールを用いたエポキシドの開環反応の反応機構について検討を行い、得られたエネルギーを基に可使用時間に関するイミダゾールをベースとする新規硬化剤の設計指針の構築を目指した。

2. 計算方法

計算には Gaussian09^[25] プログラムを用いた。全ての安定構造と遷移状態 (Transition State: TS) 構造は DFT 法を用いて計算した。汎関数には B3PW91^[26,27] を使用した。基底関数は窒素、酸素、炭素に 6-311+G(d) を、水素には 6-31G(d,p) をそれぞれ用いた。得られた構造に振動数計算を行い、安定構造では、虚の振動数がないことを、また TS 構造では虚の振動数をただ一つ有することを確認した。そして、出発物質からの相対自由エネルギーより、活性化自由エネルギー (ΔG^\ddagger) と反応自由エネルギー (ΔG) を算出することでエネルギーダイアグラムを作成した。

3. 結果と考察

提案されている反応機構

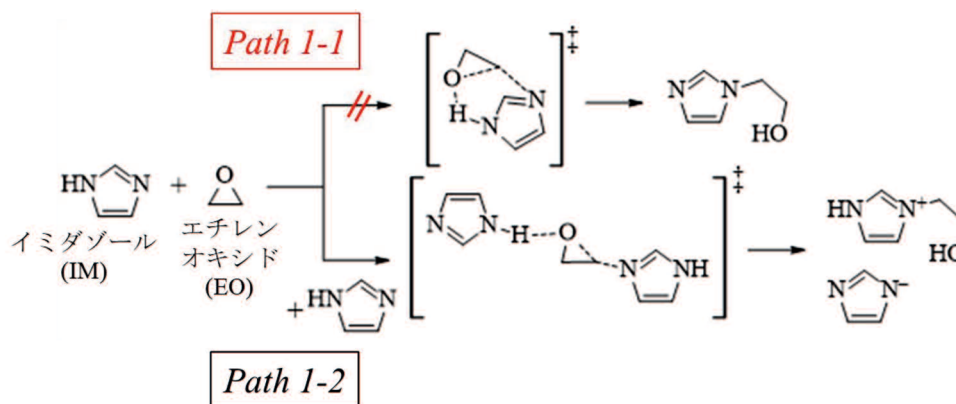


Scheme 1. 提案されているエポキシ-イミダゾール樹脂の反応機構

Scheme 1 に験化学者より提案されている反応機構^[28-30]を示した。提案では三段階の反応となっており、一段階目はイミダゾールとエポキシドが反応し、水素移動を経て、エポキシドの 1 付加体を生成する。続く二段階目は、エポキシドの 1 付加体とエポキシドが反応し、2 付加体を生成し、三段階目ではこの 2 付加体に対してエポキシドが反応し、重合反応が進行していく。本検討において、イミダゾールの置換基の影響を最小限にするために、imidazole-A の R および R' をそれぞれ水素に置き換え、epoxide-B の R'' を水素に置き換えた構造を用いた。

エポキシドの 1 付加体の生成

まず、我々は Scheme 1 のエポキシドの 1 付加体の生成について検討を行った。この生成反応において Path A および Path B の二つの経路が考えられた (Scheme 2)。この二つの経路の違いはイミダゾール (IM) の分子数が異なり、Path 1-1 では 1 分子、Path 1-2 では 2 分子を用いた。それぞれの経路について検討を行った結果を報告する。



Scheme 2. エポキシドの 1 付加体の生成経路

Path 1-1 は IM の N によって EP の C が開環し、同時に EP の O が IM の H を引き抜く反応経路となっている。本経路の探索の結果、TS 構造が得られなかった。上から接近した EO により IM の環構造が歪んだ構造が得られた。IM の歪んだ構造と平面構造で比較を行った所、24.5 kcal/mol 程、歪んだ構造ではエネルギーが不安定化した (Figure 1)。そして、本経路において、N の非共有電子対が EO の C に求核攻撃を行う必要があり、その際、平面に広がる非共有電子対が環に対して垂直に移動する必要がある。

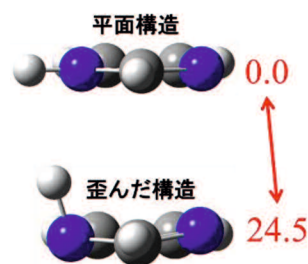


Figure 1. IM の平面構造と歪んだ構造

Path 1-1 で TS 構造が得られなかった理由として、イミダゾールの環構造が歪んでも N の非共有電子対が環構造に対して垂直に向くことができず、EO の C に対して求核攻撃を行うことができなかつたためであると推察された。

次に、Path 1-2 について検討を行った。この反応は、IM の N によって EO の C が開環し、同時に EO の O が別の IM とは異なる IM の H を引き抜く反応となり、イミダゾリウムアニオン (IM⁻) と 3-ヒドロキシエチル-1H-イミダゾリウムカチオン (IM-EPH⁺) を生成する。Path 1-2 の反応機構、構造とギブスの自由エネルギーの変化を示した (Figure 2)。

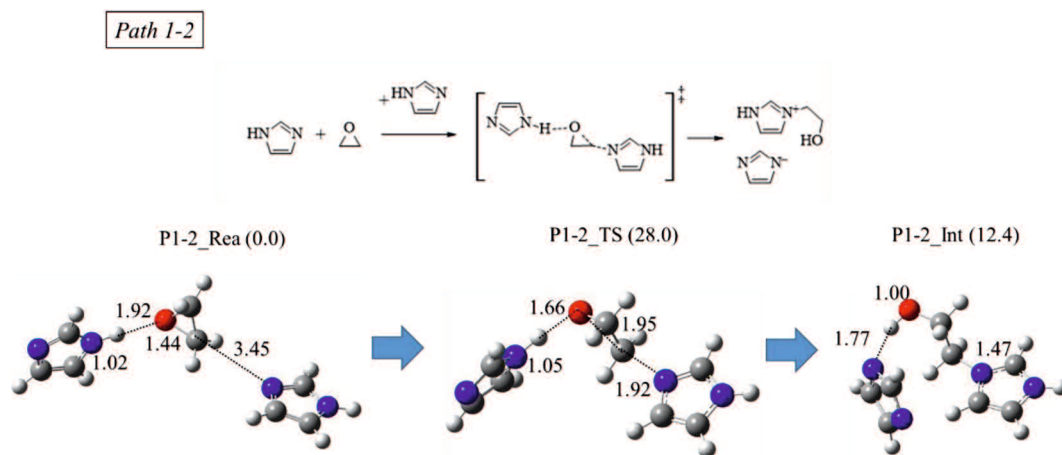


Figure 2. Path 1-2 の構造とギブスの自由エネルギーの変化

構造の変化において、IM の N と EP の C の原子間距離は 3.45 から 1.92 Å を経て 1.47 Å に、EO の O と IM の H の原子間距離は 1.92 から 1.66 Å を経て 1.00 Å へとそれぞれ近づき、それぞれ結合を形成した。IM の N と H の原子間距離は 1.02 から 1.05 Å を経て 1.77 Å となり、結合が切れた。この反応の ΔG^\ddagger の値は 28.0 kcal/mol となり、 ΔG の値は 12.4 kcal/mol となった。

Path 1-2 に続いて起こる反応として、IM-EPH⁺ から IM⁻ が H を引き抜き、3-ヒドロキシエチル-イミダゾール (3HEIM) を生成し、IM を再生する反応 (Path 2) について検討を行った。この Path 2 の反応は二段階の反応となった。一段階目の反応は、IM-EPH⁺ のヒドロキ

シエチル基の C-C 結合部分が回転し、それに伴い、 IM^- が移動する。二段階目では移動した IM^- が IM-EPH^+ から H を引き抜き、3HEIM を生成し、 IM を再生する。Path 2 の反応機構、構造とギブスの自由エネルギーの変化を示した (Figure 3)。

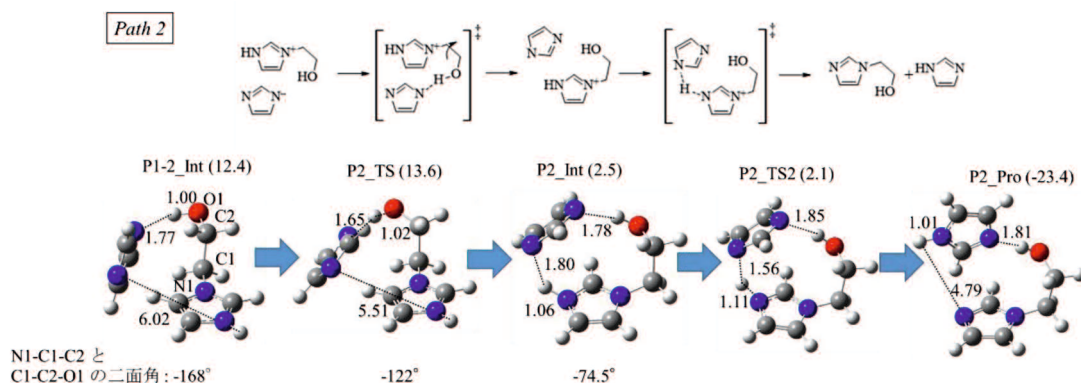


Figure 3. Path 2 の構造とギブスの自由エネルギーの変化

一段階目の構造の変化において、 N1-C1-C2 でできる面と C1-C2-O1 でできる面での二面角は -168 から -122° を経て、 -74.5° となり、ヒドロキシエチルの C-C 結合が回転する。この回転に伴い、 IM-EPH^+ の NH の H と IM^- の N の原子間距離は、 6.02 から 5.51 \AA を経て、 2.28 \AA に近づく。また、 IM-EPH^+ の OH の H と IM^- の N の原子間距離は 1.77 から 1.65 \AA と近づくが、最終的に 1.71 \AA になり離れ、H の引き抜きは行われなかった。二段階目の構造の変化では IM-EPH^+ の NH の H と IM^- の N の原子間距離は、 1.80 から 1.56 \AA を経て 1.01 \AA に近づき結合を形成し、 IM-EPH^+ の N と H の原子間距離は 1.06 から 1.11 \AA を経て 4.79 \AA へと遠ざかり結合が切れた。構造の変化から IM-EPH^+ の NH の H が IM^- に引き抜かれた。一方で、 IM-EPH^+ の OH の H は IM-EPH^+ の N に引き抜かれなかった。二段階目の ΔG^\ddagger の値は 1.2 kcal/mol となり、 ΔG は -9.9 kcal/mol と算出された。三段階目の ΔG^\ddagger の値は -0.4 kcal/mol となり、 ΔG の値は -25.9 kcal/mol と算出された。この三段階目の ΔG^\ddagger の値が負の値になっているが、ポテンシャルエネルギーから得られた活性化エネルギーは 0.1 kcal/mol と正しい値を示していることから、正しい TS であると判断した。

最終的にエポキシドの 1 付加体の生成反応 (Path 1-2 から Path 2) は、 IM 2 分子と EO 1 分子が反応し、3HEIM を生成しつつ、 IM を再生する。この反応における ΔG^\ddagger は 28.0 kcal/mol 、 ΔG は -23.4 kcal/mol となった (Figure 4)。

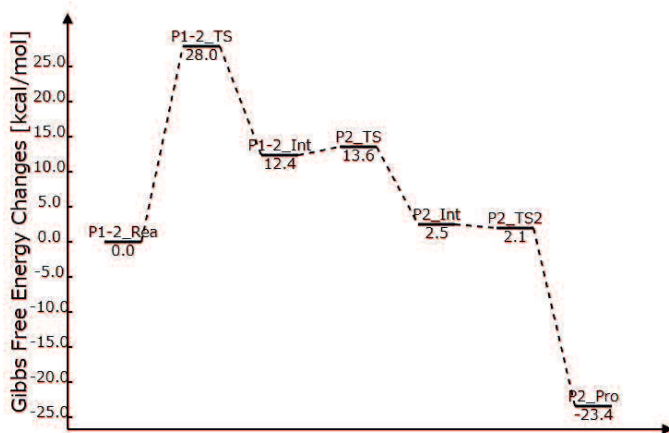


Figure 4. エポキシドの 1 付加体の生成反応における全体のエネルギーダイアグラム

エポキシドの 2 付加体の生成反応

次に、エポキシドの 2 付加体について検討を行った。検討を行うにあたり、エポキシドの 1 付加体の生成反応から EO の開環に伴い、IM の H を引き抜く反応 (Path 3) が考えられた。この反応の反応機構、構造とギブスの自由エネルギーの変化を示した (Figure 5)。

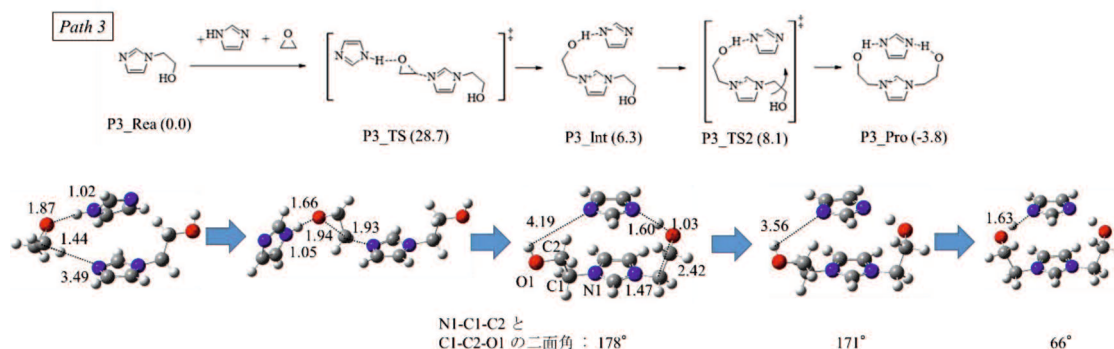


Figure 5. Path 3 の構造とギブスの自由エネルギーの変化

Path 3 は二段階の反応となった。一段階目は Path 2 で生成された 3HEIM の N が EO の C に求核攻撃を行うと同時に、EO の O が IM の H を引き抜くことで、1,3-ビスヒドロキシエチル-イミダゾリウムカチオン (BisIMH⁺) と IM⁻ を生成する。二段階目では生成された BisIMH⁺ のヒドロキシエチルの C-C 結合で回転が起き、IM⁻ が移動し、ヒドロキシエチル基の間に配置される。一段階目の構造の変化において IM の N と EO の C の原子間距離は 3.49 から 1.93 Å を経て 1.47 Å に近づき結合を形成した。また、EO の O と IM の H の原子間距離は 1.87 から 1.66 Å を経て、1.03 Å へとそれぞれ近づき、IM の N と H の原子間距離は 1.02 から 1.05 Å を経て、1.60 Å に離れた。続いて二段階目の構造の変化において、N1-C1-C2 ができる面と C1-C2-O1 ができる面での二面角は 178 から 171° を経て、66° に転換する。この転換に伴い、BisIMH⁺ の NH の H と IM⁻ の N の原子間距離は、4.19 から 3.56 Å を経て、1.63 Å に近づくが、H の引き抜きは行われなかった。一段階目の ΔG[‡] の値は 28.7 kcal/mol となり、ΔG の値は 6.3 kcal/mol と算出された。二段階目の ΔG[‡] の値は 1.8 kcal/mol となり、ΔG の値は -10.1 kcal/mol と算出された。Path 3 全体の ΔG[‡] の値は 28.7 kcal/mol となり、ΔG の値は -3.8 kcal/mol となった。

エポキシドの1付加体の生成反応と2付加体の生成反応

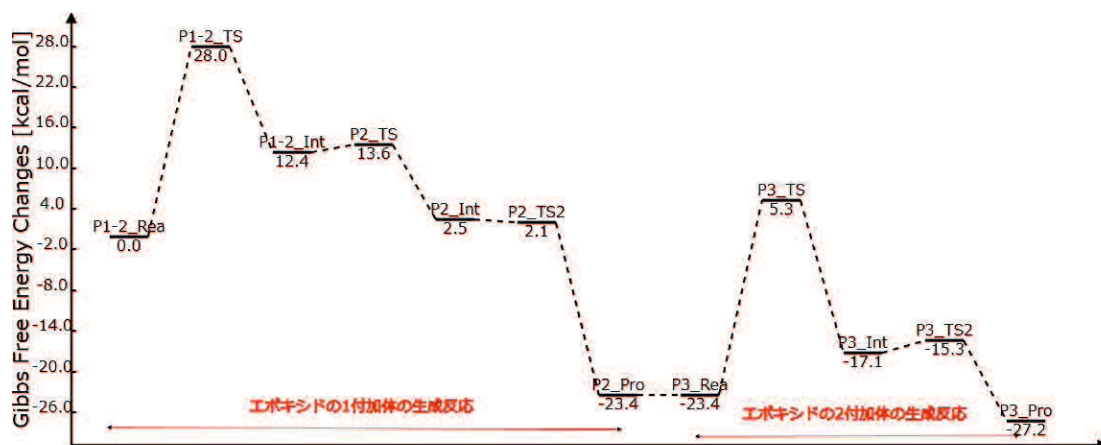
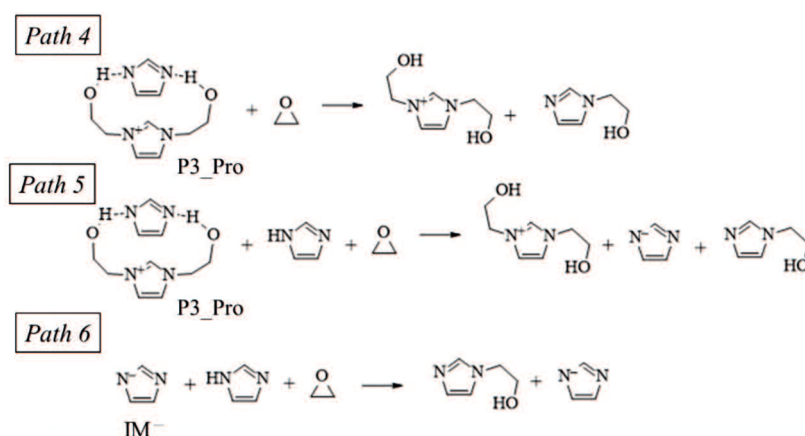


Figure 6. 反応全体の自由エネルギー

検討した反応全体の自由エネルギーを Figure 6 に示した。本反応においてエポキシドの1付加反応および2付加反応の値にはほぼ差が生じなかった。この結果は、V. Jiřová が報告する付加反応の生成速度が変わらない実験事実と一致している^[30]。また、牧内らがビスフェノール A グリシジルエーテルと IM を混合し、80 °C, 100 °C, 120 °C と温度を変えて活性化エネルギーを測定した際、21.5 ~ 23.9 kcal/mol^[31]であったことから、今回明らかとなったイミダゾールとエポキシドの反応機構は定性的に一致していると考えられる。

アニオンによる開環反応

次に、2付加体の生成反応で生成された IM⁻ について検討を行った。IM⁻ は非常に強い求核種として働き、EO の開環反応を促進することが予想された。そこで、新しい反応経路について提案を行った (Scheme 3)。



Scheme 3. 提案した反応式

提案した Path 4 および Path 5 は求核種として Path 3 で生成された P3_Pro を用いており、Path 6 は求核種として IM⁻ を用いた。そして、Path 5 は Path 4 と異なり、IM を系

に加えた。Path 4, 5, 6 の反応機構、構造とギブスの自由エネルギーの変化をそれぞれ Figure 7, 8, 9 に示した。

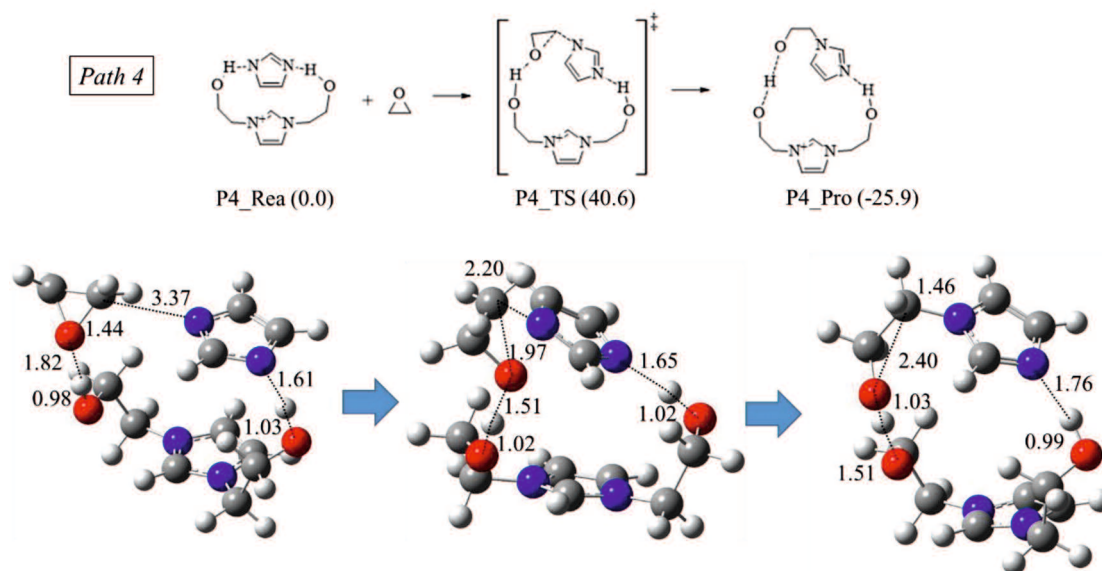


Figure 7. Path 4 の構造とギブスの自由エネルギーの変化

まず、Path 4 では IM⁻ の N が EO の C に求核攻撃し、EO が開環する。開環に伴い EO の O が BisIMH⁺ のヒドロキシ基の H を引き抜こうとする。構造では、IM⁻ の N と EO の C の原子間距離は 3.37 から 2.20 を経て、1.46 Å に近づき結合を形成した。一方、EO の O と BisIMH⁺ の H の原子間距離は 1.82 から 1.51 を経て 1.03 Å に近づき、BisIMH⁺ のヒドロキシ基の O と H の原子間距離は 0.98 から 1.02 を経て 1.51 Å まで離れた。この反応の ΔG^\ddagger の値は 40.6 kcal/mol となり、 ΔG の値は -25.9 kcal/mol と算出された。

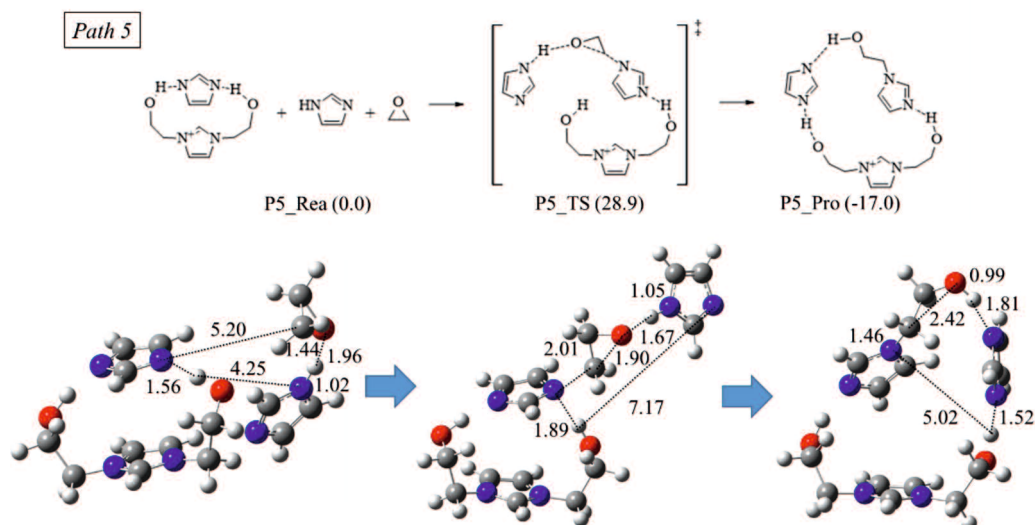


Figure 8. Path 5 の構造とギブスの自由エネルギーの変化

次に Path 5 では IM^- の N が EO の C に求核攻撃し、EO が開環する。開環に伴い EO の O が IM の H を引き抜き、 IM^- を再生する。構造では、 IM^- の N と EO の C の原子間距離は 5.20 から 2.01 を経て、1.46 Å に近づき、EO の O と IM の H の原子間距離は 1.96 から 1.67 を経て 0.99 Å に近づき、それぞれ結合を形成した。 IM^- の N と BisIMH⁺ のヒドロキシ基の H の原子間距離は 1.56 から 1.89 を経て 5.02 Å まで離れ、IM の N と BisIMH⁺ のヒドロキシ基の H の原子間距離は 4.25 から 7.17 を経て 1.52 Å に近づいた。この反応の ΔG^\ddagger の値は 28.9 kcal/mol となり、 ΔG の値は -17.0 kcal/mol と算出された。

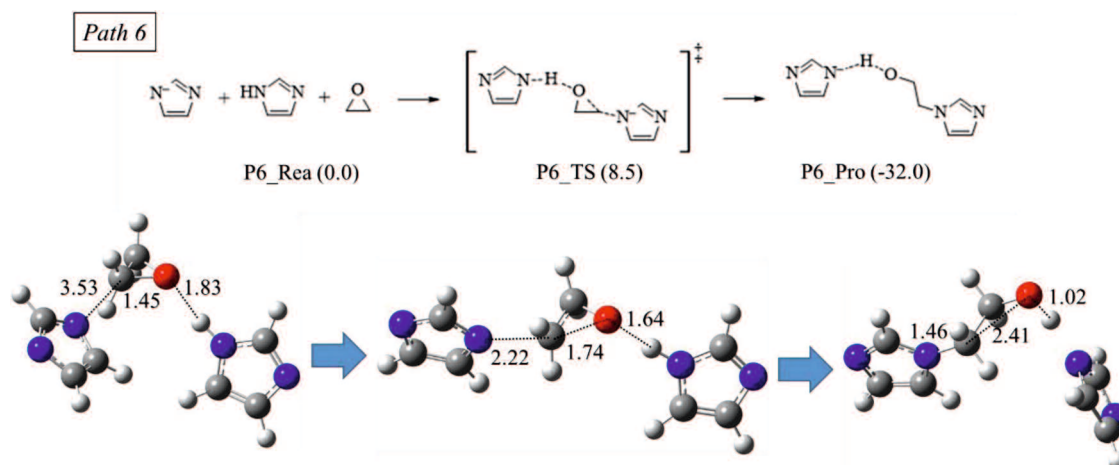


Figure 9. Path 6 の構造とギブスの自由エネルギーの変化

Path 6 では IM^- の N が EO の C に求核攻撃し、EO が開環する。開環に伴い EO の O が IM の H を引き抜き、 IM^- を再生する。構造では、 IM^- の N と EO の C の原子間距離は 3.53 から 2.22 を経て、1.46 Å に近づき結合を形成し、EO の O と IM の H の原子間距離は 1.83 から 1.64 を経て 1.02 Å に近づいた。この反応の ΔG^\ddagger の値は 8.5 kcal/mol

となり、 ΔG の値は -32.0 kcal/mol と算出された。

Path 4 から Path 6 までの ΔG^\ddagger および ΔG の値について比較を行った (Figure 10)。Path 4 と Path 5 の ΔG^\ddagger 値には 11.7 kcal/mol の差が生じ、これは系に IM が存在したことで EO の O の引き抜きがスムーズに行われたことに起因すると考えられる。そのため、系に IM が豊富に存在すれば硬化反応が促進されると考えられ、V. Jiřová が報告するイミダゾールの量が増えることで DSC から計測された総熱量が少なくなる傾向と一致する^[30]。また、Path 5 と Path 6 の ΔG^\ddagger 値には 20.4 kcal/mol の差が生じ、これは系に存在する BisIMH⁺ によって IM⁻ の求核性が下がったことに起因すると考えられる。

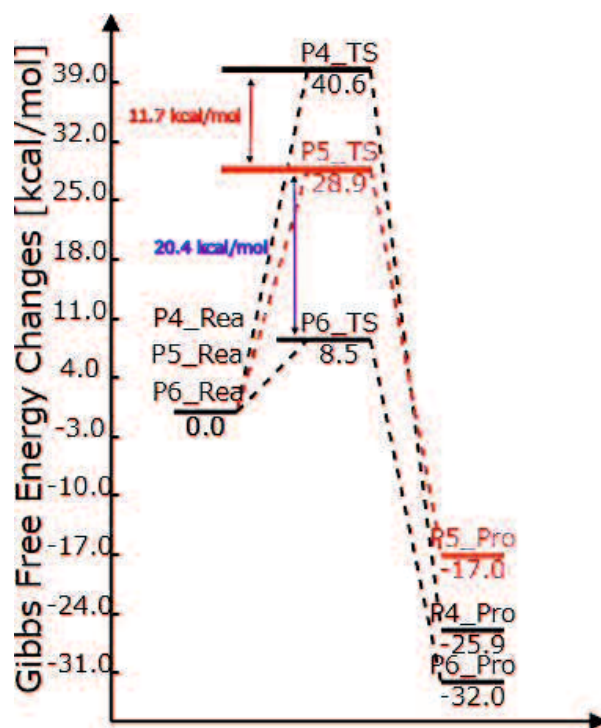


Figure 10. 提案した反応のエネルギーの比較

設計の基準となる構造

検討の結果、1 付加体と 2 付加体の生成における ΔG^\ddagger にはあまり差がなかった。そこで明らかとなった EO の開環を行う求核種 3 種類 (IM, 3HEIM, IM⁻) の HOMO の軌道エネルギーと EO の開環に必要な ΔG^\ddagger_∞ について比較を行った (Table 1)。比較を行うにあたり、 ΔG^\ddagger ではなく、 ΔG^\ddagger_∞ を比較に用いた。 ΔG^\ddagger_∞ は配置による分子間の相互作用を消すために、TS 構造のギブスの自由エネルギーと反応物に用いた個々の構造の自由エネルギーの和を基に算出した。

Table 1. 求核種による EO の開環反応の比較

求核種	ΔG^\ddagger_∞ (kcal/mol)	HOMO (eV)
IM	38.9	-6.57
3HEIM	37.9	-6.27
IM ⁻	3.3	-0.56

Table 1 から HOMO の軌道エネルギーが不安定化するほど、 ΔG^\ddagger_∞ は低くなる傾向にあった。EO の付加反応が S_N2 的な反応であるため、EO の LUMO の軌道エネルギー (0.63 eV) に HOMO の軌道エネルギーが近づいたことによると考えられる。そして、この検討から、 ΔG^\ddagger_∞ の値において IM が最も高く、IM⁻ が最も低い。そのため、IM による EO の付加反応を促進することが重要であると考え、IM の分子構造に置換基の導入を行い、その時の EO

の付加反応の ΔG^\ddagger の値と可使時間およびゲル化時間について検討を行った。

イミダゾールをベースとした新規硬化剤

次に、Figure 11 に示したイミダゾールについて検討を行った。検討した HOMO および非共有電子対の軌道エネルギーとそれと EO の 1 付加体を生成する反応における ΔG^\ddagger 、実験から報告されている可使時間およびゲル化時間^[24]について、それぞれ Table 2 にまとめた。

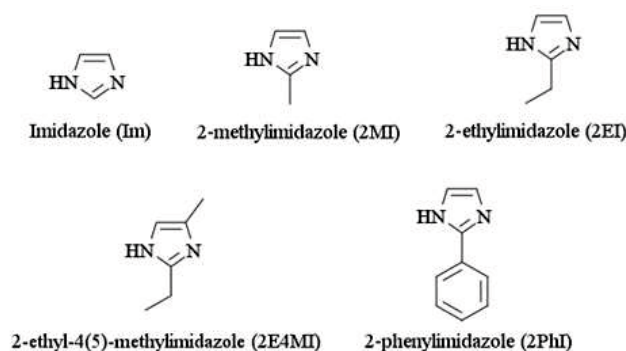


Figure 11. 検討したイミダゾールの構造

Table 2. それぞれのイミダゾールの構造における EO の 1 付加体の生成反応における ΔG^\ddagger 、HOMO の軌道エネルギー、ローンペアの軌道エネルギー、可使時間、ゲル化時間

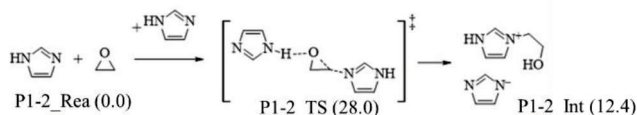
イミダゾール	ΔG^\ddagger [kcal/mol]	HOMO [eV]	ローンペア [eV]	可使時間 [h]	ゲル化時間 [min]
Im	28.0	-6.57	-6.57 (HOMO)	-	-
2MI	29.5	-6.25	-6.25 (HOMO)	3.5	0.28
2EI	29.3	-6.23	-6.23 (HOMO)	-	-
2E4MI	30.0	-5.98	-5.98 (HOMO)	9	0.70
2PhI	30.5	-6.03	-6.03 (HOMO)	-	1.27

Table 2 より、イミダゾールに置換基が付加した場合、していない時に比べて HOMO の軌道エネルギーが不安定化することで ΔG^\ddagger の値が大きくなった。また、 ΔG^\ddagger の値が大きくなると可使時間およびゲル化時間が伸びる傾向が見られた。そのため、HOMO の軌道エネルギーを操作することで可使時間あるいはゲル化時間を操作できる可能性を見出した。

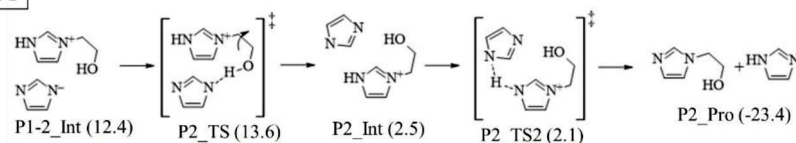
4. 総括

本研究では、DFT 法を用いて、イミダゾールによるエポキシドの開環反応の反応機構について検討を行った。検討の結果、Scheme 4 に示す反応機構が明らかとなった。

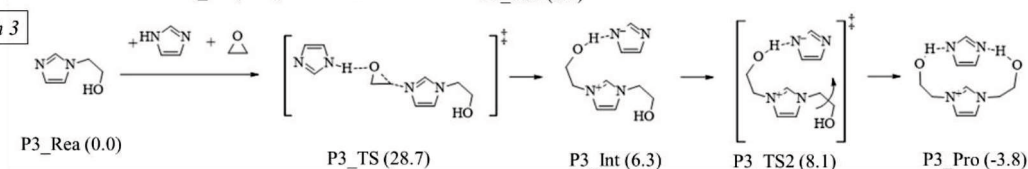
Path 1-2



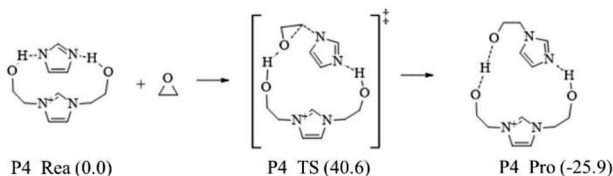
Path 2



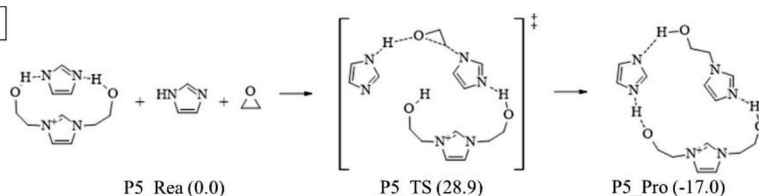
Path 3



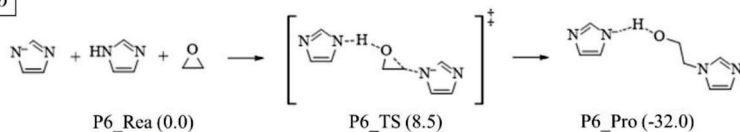
Path 4



Path 5



Path 6



まず、エポキシドの 1 付加体はエポキシドと反応をしていない別のイミダゾールの水素を介して生成される。この反応は全部で 3 段階の反応となっており、1 段階目の ΔG^\ddagger の値が最も大きく、28.0 kcal/mol と算出された。続いて、エポキシドの 2 付加体は 1 付加体と同じ反応機構で生成され、2 段階の反応となり、1 段階目の ΔG^\ddagger の値が最も大きく算出され 28.7 kcal/mol となり、6.3 kcal/mol の吸熱反応となった。しかし、2 段階目の反応はヒドロキシエチル基の回転によって大きく、安定化し、-3.8 kcal/mol の発熱反応となった。エポキシドの 1 付加体および 2 付加体の生成反応における ΔG^\ddagger は大きな差が生じず、これは、V. Jiřová の 1 付加体と 2 付加体の生成速度が等しいという主張と一致した。また、本検討で算出されたエポキシドの付加反応の ΔG^\ddagger の値と牧内らの報告する活性化エネルギー

一の値 (21.5 ~ 23.9 kcal/mol) とも差が小さい。

イミダゾールアニオンは優れた求核性を持つが、Path 5 と Path 6 の比較からエポキシドの2付加体によって大きく求核性が下がる。そして、Path 4 の結果から、本反応においてイミダゾールが系に豊富にあることでエポキシドの開環反応が促進されることが明らかとなった。

そして、イミダゾールをベースとした新規硬化促進剤を設計するための指針の構築を目指し、まず、求核種ごとのエポキシドの開環反応について検討を行った。検討の結果、分子間の相互作用を除くと、エポキシドが付加していない分子構造の時、最もエポキシドの付加反応に必要なエネルギーが高くなったことから、その構造を基に置換基を導入し、可使時間に関する指針の構築を検討した。検討の結果、HOMO の軌道エネルギーを操作することで可使時間あるいはゲル化時間を操作できる可能性を見出した

5. 参考文献

- [1] Baeyer, *Ber.*, **18**, 2269-2281 (1885)
- [2] Baeyer, *Ber.*, **23**, 1621-1628 (1890)
- [3] T. Dudev, C. Lim, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 4450-4458 (1998)
- [4] J. Herzberger, K. Niederer, H. Pohlit, J. Seiwert, M. Worm, F. R. Wurm, H. Frey, *Chem. Rev.*, **116**, 2170-2243 (2016)
- [5] Z. Yan, J. Tian, K. Wang, K.D.P. Nigam, G. Luo, *Chem. Eng. Sci.*, **229**, 116071 (2021)
- [6] F. -L. Jin, K. Y. Rhee, S. -J. Park, *J. Solid State Chem.*, **184**, 3253-3256 (2011)
- [7] F. -L. Jin, X. Li, S. -J. Park, *J. Ind. Eng. Chem.*, **29**, 1-11 (2015)
- [8] K. Tamaso, R. Ogawa, K. Matsumoto, T. Endo, *ネットワークポリマー*, **35**, 148-153 (2014)
- [9] C. Gao, T. Yu, J. Sun, X. Gu, H. Li, C. Mu, S. Zhang, *Polym. Degrad. Stab.*, **190**, 109613 (2021)
- [10] J. Deng, W. Shi, *Eur. Polym. J.*, **40**, 1137-1143 (2004)
- [11] C. -S. Wang, J. -Y. Shieh, *Eur. Polym. J.*, **36**, 443-452 (2000)
- [12] P. Deng, Y. Shi, Y. Liu, Y. Liu, Q. Wang, *Appl. Surf. Sci.*, **427**, 894-904 (2018)
- [13] J. J. Harris, S. C. Temin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **10**, 523-534 (1966)
- [14] A. O. Konuray, X. F. -Francos, X. Ramis, *Polymer*, **39**, 191-203 (2017)
- [15] D. Guzman, X. Ramis, X. F. Francos, A. Serra, *Eur. Polym. J.*, **59**, 377-386 (2014)
- [16] J. M. Barton, I. Hamerton, B. J. Howlin, J. R. Jones, S. Liu, *Polymer*, **39**, 1929-1937 (1998)
- [17] M. Birkner, K. Schreiter, K. Trommler, A. Seifert, S. Spange, *Polymer*, **121**, 38-45 (2017)
- [18] C. Li, J. Tan, J. Gu, Y. Xue, L. Qiao, Q. Zhang, *Compos. Sci. Technol.*, **142**, 198-206 (2017)
- [19] Y. R. Ham, S. H. Kim, Y. J. Shin, D. H. Lee, M. Yang, J. H. Min, J. S. Shin, *J. Ind. Eng. Chem.*, **16**, 556-559 (2010)
- [20] C. -C. Tseng, K. -L. Chen, K. -W. Lee, H. Takayam, C. -Y. Lin, F. F. Wong, *Prog. Org. Coat.*, **127**, 385-393 (2019)
- [21] C.A. Matuszak, A.J. Matuszak, *J. Chem. Educ.*, **53**, 280-284 (1976)
- [22] B. Yang, Y. Mao, Y. Zhang, G. Bian, L. Zhang, Y. Wei, Q. Jiang, Y. Qiu, W. Liu, *Polymer*, **178**, 121586 (2019)
- [23] T. Kamon, K. Saito, Y. Miwa, K. Saeki, *色材協会誌*, **49**, 82-89 (1976)
- [24] 垣内 弘編：新エポキシ樹脂, p222 昭晃堂 (1985)
- [25] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K.

Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, J.A. Pople, Gaussian 09, Revision D.02, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.

- [26] A. D. Becke, *Phys. Rev. A*, **38**, 3098-3100 (1998)
- [27] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B*, **45**, 13244-13249 (1992)
- [28] A. Farkas, P. F. Strohm, *J. Appl. Polym. Sci.*, **12**, 159-168 (1968)
- [29] F. Ricciardi, W. A. Romanchick, M. M. Joullie, *J. Polym. Sci., Part A-1: Polym. Chem.*, **21**, 1475-1490 (1983)
- [30] V. Jisova, *J. Appl. Polym. Sci.*, **34**, 2547-2558 (1987)
- [31] 牧内 直征, 須藤 篤, 遠藤 剛, *ネットワークポリマー*, **33**, 323-328 (2012)

第三章

イミダゾールを用いたフェノール-エポキシ開環反応に関する

理論的研究

R. Mitani, H. Yamamoto, M. Sumimoto, *Chem. Phys. Lett.*, **742**, 137143
(2020)

1. 序論

エポキシ熱硬化性樹脂は、塗料や接着剤に使用される非常に優れた高分子材料である^[1]。特に、フェノールとエポキシドからなる樹脂硬化剤であるビスフェノール A 型エポキシ樹脂は、電気絶縁性、耐熱性、耐薬品性に優れている^[2-6]。この性質を活かし、半導体封止材や積層シートなどの電子材料として利用されている。そのため、エポキシ樹脂は近年のエレクトロニクス産業において重要な役割を担っている。一方、低温では反応が遅くなる等、反応温度や硬化時間に関する問題が多い^[7]。これらの問題を解決するために、フェノールとエポキシドの開環反応には様々な硬化促進剤が実験と理論計算の両面から研究・開発されてきた^[8-15]。硬化促進剤として一般的に使用されているものにイミダゾール系の硬化促進剤が存在する。イミダゾールは 5 員環構造を持つ複素環式芳香族化合物である。この分子は 5 員環に様々な置換基を導入できるため、分子の電子的性質を容易に変化させることができる特徴を持つ。更に第三級アミンと比較して、長い可使時間が得られ、硬化速度が速く、硬化物の耐熱性に優れる。そのため、イミダゾールを硬化促進剤として用いたフェノール硬化剤とエポキシ樹脂からなる樹脂組成物は半導体の封止材に用いられている。

半導体の封止材は主にトランスファー成形によって生産される。このトランスファー成形は金型に圧力を用いて樹脂を流し込む手法になる。この手法は大量生産において経済性に優れている^[16]。この手法において樹脂のゲル化時間が非常に重要となっている。ゲル化時間が短すぎれば、きちんと充填が行われず、封止が上手くいかないことにつながる。長すぎれば、硬化に時間がかかることになり、生産性が落ちる。こうした背景から、硬化促進剤には適切に硬化反応を促進することによるゲル化時間の調節が求められている。

一般的に、エポキシ樹脂のような熱硬化性樹脂において、硬化反応の進行によって粘性が大きく変化することが知られている^[17]。そのため、硬化反応とゲル化時間には関連性があると考え、イミダゾールとエポキシド、フェノールによる硬化反応から、ゲル化時間を基にした新規硬化促進剤を開発するための設計指針を構築できる。

最近、Fu らにより、エポキシドのホモポリマー化におけるイミダゾール系の硬化促進剤を用いたエポキシド開環反応の反応機構が報告された^[18]。この反応では、イミダゾールの N 原子がエポキシドに求核攻撃することで開環する。次に、イミダゾールの NH の H 原子が開環したエポキシドの O 原子に結合する。一方、Truong らは、フェノール-エポキシド開環反応におけるアミンとホスフィンに触媒とした反応機構を明らかにした^[8]。この反応機構においても、エポキシドにアミンやホスフィンが求核攻撃をすることで開環反応が進行することが報告されている。これらの報告から、イミダゾール系の硬化促進剤によるフェノール-エポキシドの開環反応は、イミダゾールによるエポキシドへの求核攻撃によって起こると推測される。しかし、我々が予想した反応機構に従って反応が進む際、硬化

促進剤のイミダゾールはすぐに失活してしまうことが予想された。その後起こる反応は未だ明らかにはなっていない。

理論計算は、先行する実験なしに化学反応を調べることができる特徴を活かし、有機・無機反応の反応機構の解析に利用されてきた。遷移状態 (TS) 探索は、反応機構について理論的解釈を与えるとともに、なぜ目的に対して良好な選択性が得られたのかを明らかにするための非常に有用な手法である。過去、実験的に検討され、提案された生成物が得られている反応について多くの理論化学者がこの手法を用いている^[19-28]。

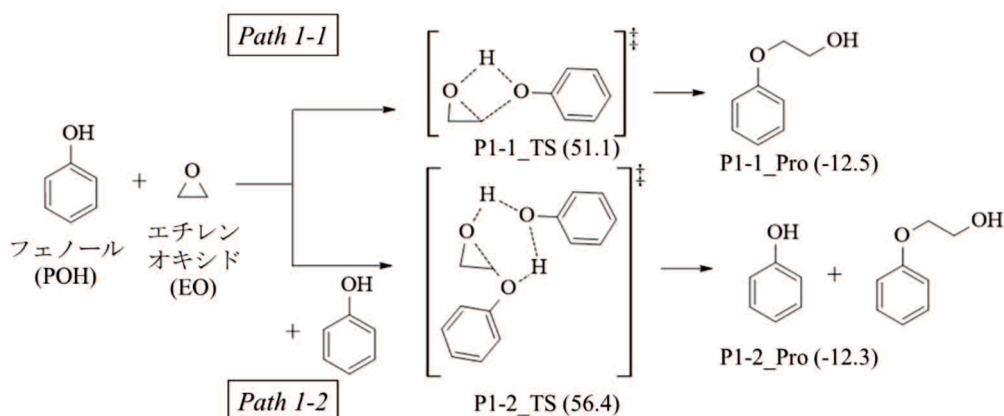
本研究の目的は、イミダゾールを硬化促進剤として用いたエポキシ-フェノール硬化反応の詳細な反応機構を明らかにし、ゲル化時間を基にした新規硬化促進剤を開発するための設計指針の構築を目指した。

2. 計算方法

計算には Gaussian09 プログラムパッケージを用いた^[29]。全ての安定構造と遷移状態 (Transition State: TS) 構造は DFT 法を用いて計算した。汎関数には B3PW91 を使用した^[30,31]。基底関数には、窒素、炭素、酸素には 6-311+G(d) を、水素には 6-31G(d,p) をそれぞれ用いた^[32,33]。すべての安定構造には虚振動がなく、全ての TS 構造には虚振動がただ一つだけあることをそれぞれ確認した。また、全ての反応における相対エネルギーはギブスの自由エネルギーを用いて算出した。検討を行うにあたり、エポキシ樹脂およびフェノール硬化剤はそれぞれ、エチレンオキシドとフェノールに置き換え、イミダゾール硬化促進剤として 2-メチルイミダゾールを用いた。

3. 結果と考察

硬化促進剤を用いない時のフェノールとエポキシドの反応

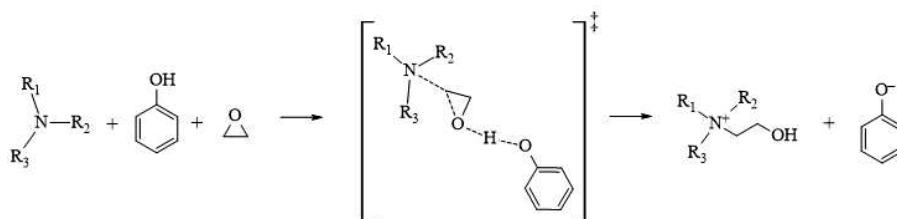


Scheme 1. 硬化促進剤を用いないフェノールとエポキシドの反応経路

硬化促進剤を使用しない場合のフェノールとエポキシドの硬化反応機構を検討した。これらの反応機構は Truong らによって既に報告されている^[8]。彼らは B3LYP/6-31G(d,p) の計算レベルで計算を行っていた。彼らの報告を参考に、我々の計算レベルで再計算を行った。この反応の反応機構と相対的なギブスの自由エネルギーを Scheme 1 に示した。

この反応において二通りの経路、Path 1-1 と Path 1-2 が考えられた。これらの経路の違いは POH の数に違いがあり、Path 1-1 では 1 分子が、Path 1-2 では 2 分子が用いられている。これらの活性化自由エネルギー (ΔG^\ddagger) は、Path 1-1 では 51.1 kcal/mol、Path 1-2 では 56.4 kcal/mol とそれぞれ算出された。この値は、エポキシ樹脂とフェノール硬化剤の硬化物を生成する際、185 °C ~ 205 °C で 20~30 分要する結果に則している^[34]。

イミダゾールを硬化促進剤に用いたフェノールとのエポキシドの開始反応



Scheme 2. 第三級アミンを用いたフェノールとエポキシドの開環反応

検討を行うにあたり、第三級アミンを硬化促進剤に用いた際のフェノールとエポキシドの開環反応の反応機構を参考にした (scheme 2)。この反応機構において、まず、アミンの N がエポキシドの C に求核攻撃を行うことで、エポキシドが開環する。それに伴い、開環したエポキシドの O がフェノールの H を引き抜くことで、アンモニウム塩とフェノキシドを生成する。この反応からイミダゾールを用いた際にも同様の反応機構が進行すると

考えられた。また、2-メチル-イミダゾールには N 原子が 2 つ存在することから、2 段階の求核反応が起こると推測された。

1 段階目の求核反応

1 段階目の求核反応の反応機構と反応に伴う構造の変化、相対ギブスの自由エネルギーを Figure 1 に示す。TS である P2_TS では、2-メチルイミダゾール (IMD1) の N と EO の C との原子間距離が 1.97 Å に接近したことで、EO に対して求核攻撃を行う。同時に EO の O と C の結合 (1.92 Å) が切れ、POH の H が EO の O に引き抜かれ、2-(2-methylimidazol-3-ium-1-yl) ethanol (IMD1H⁺) とフェノキシド (PO⁻) が反応し、P2_Int が生成される。続けて、IMD1H⁺ の NH の H は TS を介して PO⁻ の O に引き抜かれ、POH と 2-(2-methyl-1H-imidazol-1-yl)ethanol (IMD2)、P2_Pro が生成される。一方、ヒドロキシエチル基の H は結合を維持していた。

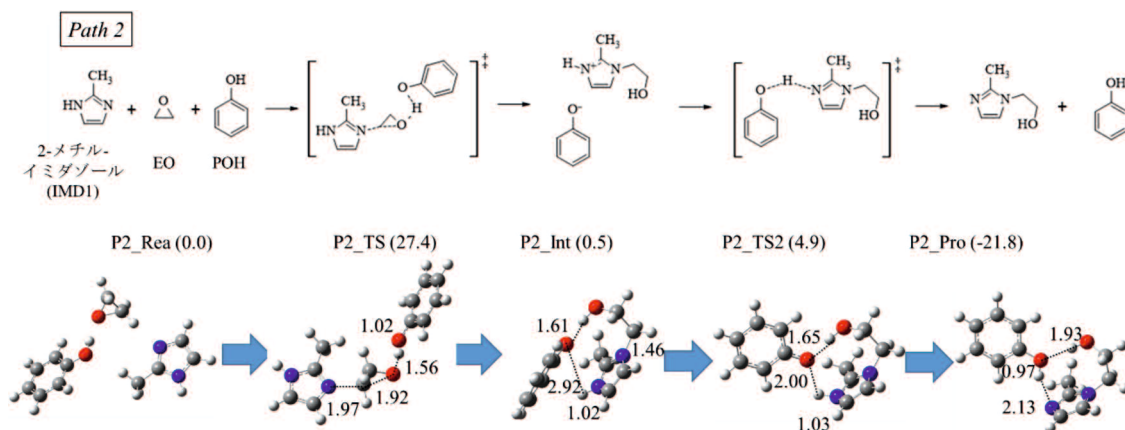


Figure 1. 1 段階目の反応機構と反応に伴う構造と相対自由エネルギーの変化

2 段階目の求核反応

1 段階目で生成された IMD2 には EO と求核反応を起こしていない、N 原子が存在する。そのため、1 段階目と同様に、この N に対して EO の求核反応が進行すると考えられた。2 段階目の求核反応の反応機構、その反応機構に伴う構造および相対自由エネルギーの変化を Figure 2 に示す。1 段階目の反応と同様に、IMD2 の N が EO に対して求核攻撃をすることで、EO が開環すると考えられ、その反応における TS 構造である P3_TS が得られた。この反応により、2-[3-(2-hydroxyethyl)-2-methylimidazole-3-ium-1-yl]ethanol (IMD3⁺) と PO⁻ の混合物である P3_Int が形成された。P3_Int の構造を確認すると、IMD1 の N 原子に開環した EO が結合していた。次に、遷移状態 (P3_TS2) を経て、1 つのヒドロキシエチル基が回転した後、P3_Pro が得られた。P3_Pro は PO⁻ と IMD3⁺ から構成されており、これらの分子間の H 原子の移動は起こっていない。

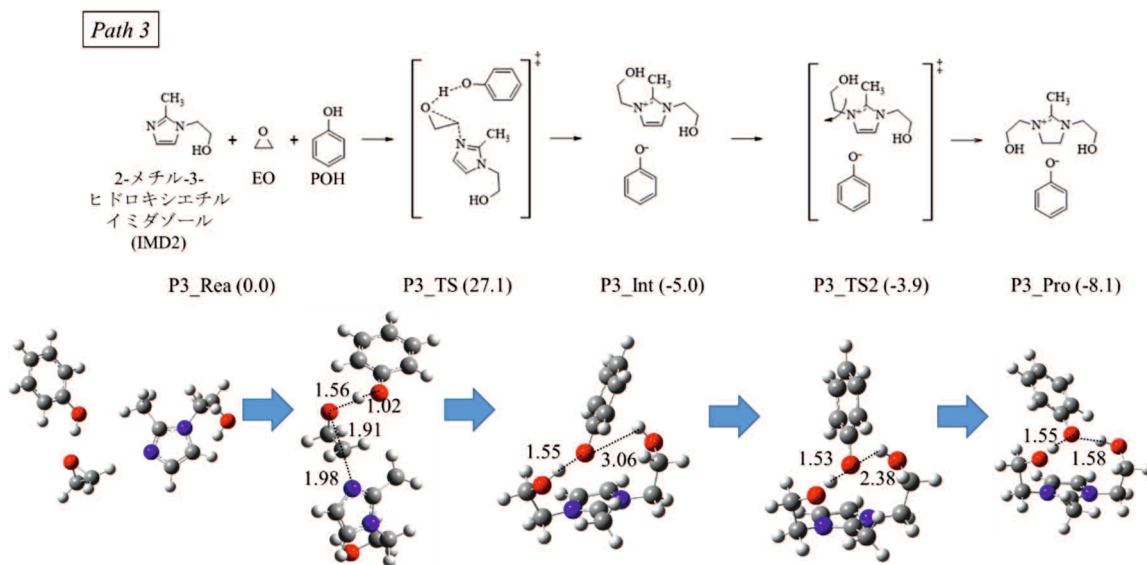


Figure 2.2 段階目の反応機構と反応に伴う構造変化と相対自由エネルギーの変化
開始反応後の反応

続いて、開始反応の後に起こる反応について検討を行った。検討を行うにあたり、Haleらの報告を参考にした^[35]。彼らは、エポキシ樹脂にオルトクレゾールグリシジルエーテルを、フェノール硬化剤にメタクレゾールをそれぞれ用いて、硬化促進剤の濃度を変えた際のエポキシドの消費率について実験を行った。この実験ではエポキシ樹脂とフェノール硬化剤の比率が 2 対 1 で行われ、硬化促進剤に IMD1 を用いて 125 °C で加熱したところ、IMD1 の濃度が 0.75 % の時、フェノールの消失後、エポキシドの消費が行われない事を報告した。そのため、エポキシ樹脂とフェノール硬化剤の硬化反応において、エポキシドとフェノールが 1 対 1 で反応し、消費されていると考えられた。そこで、2 段階目の求核反応の生成物である、P3_Pro と EO、POH をそれぞれ 1 分子ずつ用いた反応経路について提案を行った。提案した反応の反応機構、構造と相対自由エネルギーの変化を Figure 3 に示す。

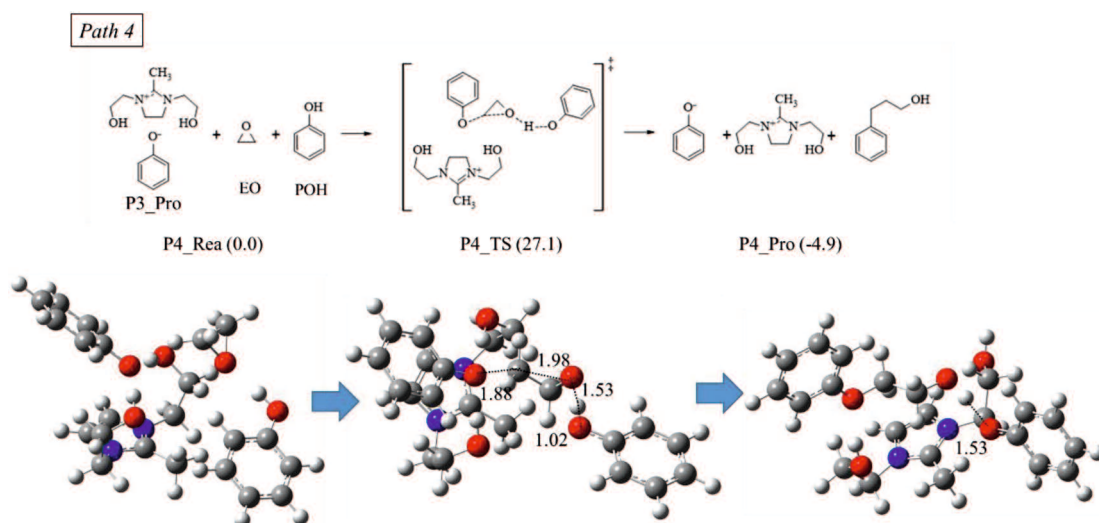


Figure 3. 提案した反応の反応機構、構造と相対自由エネルギーの変化

この反応によって生成される P4_Pro は、2-フェノキシエタノール、 PO^- 、 IMD3^+ の混合物である。この時、 PO^- が再生したことで、POH あるいは EO がなくなるまで、この反応が繰り返されると考えられる。

しかし、POH の H 移動により生成した PO^- は、新たな求核種となることで、系内の EO および POH と反応すると考えられた。そこで、 PO^- を触媒とするフェノール-エポキシドの開環反応について検討を行った。この反応の反応機構、構造と相対自由エネルギーの変化を Figure 4 に示す。

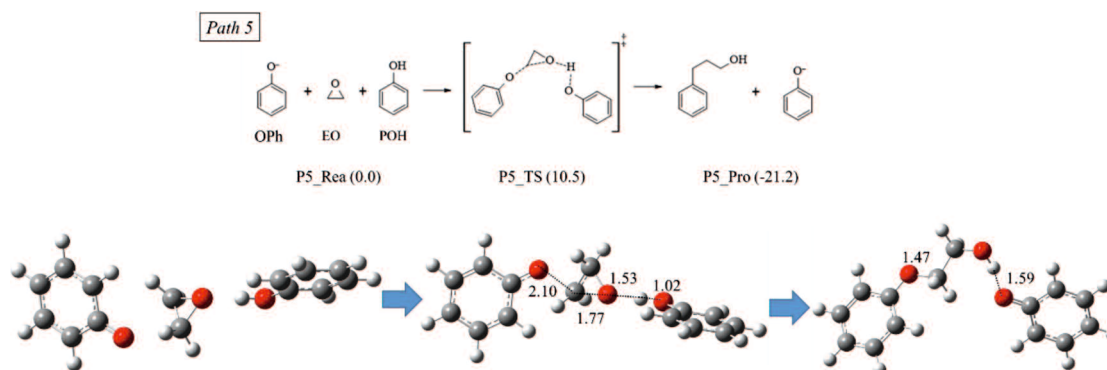


Figure 4. PO^- を求核種とした反応の反応機構、構造と相対自由エネルギーの変化

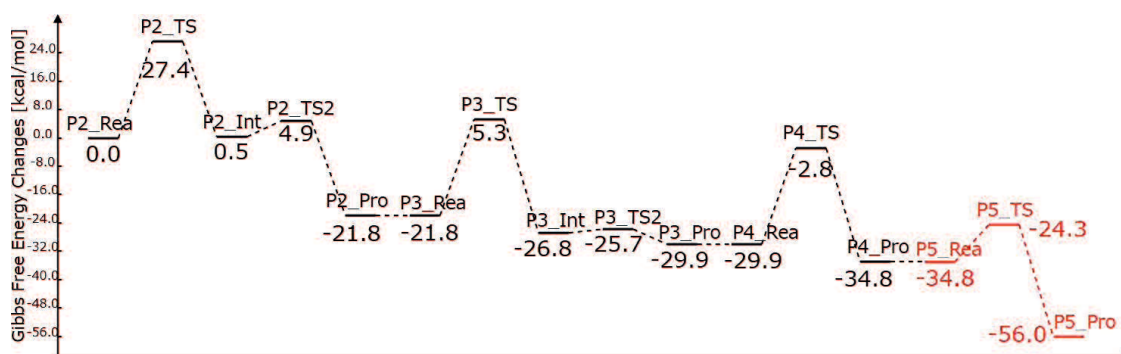


Figure 5. すべての反応経路における相対エネルギー

Figure 5 に、すべての反応経路における相対エネルギーを示した。P2_Rea を出発点とするイミダゾール触媒によるフェノール-エポキシ開環反応において、1段階目の求核反応の ΔG^\ddagger は 27.4 kcal/mol と算出され、2段階目の求核反応の ΔG^\ddagger は 27.1 kcal/mol と算出された。これらの値は、触媒を用いないフェノールとのエポキシドの開環反応が 50 kcal/mol を超えるエネルギーを必要とすることを考えるとはるかに低い値となった。また、水素移動 (P2_Int \rightarrow P2_Pro) および C-C 結合回転 (P3_Int \rightarrow P3_Pro) は、それぞれ ΔG^\ddagger の値が 4.4 kcal/mol および 1.1 kcal/mol と非常に低い値で算出された。そして、生成した P3_Pro の後、P3_Pro に含まれる PO⁻ を求核種として、フェノールとのエポキシド開環反応が進行する。その ΔG^\ddagger の値は 27.1 kcal/mol と算出された。算出した反応経路の中で、P2_Int の生成反応のみ 0.5 kcal/mol の吸熱反応となったが、その他の素反応は全て発熱反応となった。したがって、イミダゾール触媒を用いたフェノールとのエポキシド開環反応は、無触媒の場合よりも容易に進行すると考えられる。一方、求核種が PO⁻ のみの場合、 ΔG^\ddagger の値は 10.5 kcal/mol と算出され、生成物 (P5_Pro) は反応物 (P5_Rea) に比べて、21.2 kcal/mol 程、安定となった。よって、これらの反応機構においてエポキシドの求核反応の一段階目が律速段階となり、となった。この値は、難波らがエポキシ樹脂にオルトクレゾールグリシジルエーテルを、フェノール硬化剤にクレゾールを、硬化促進剤に IMD1 をそれぞれ用いて、160 °C で反応させ、算出した活性化エネルギー (18.2~20.2 kcal/mol)^[36] と近い値である。そして、彼らは IMD1 の量を変えても活性化エネルギーがほとんど変わらないことを報告しており、それは本検討で提案されたフェノキシド生成後、イミダゾールが反応に関与しない点と一致している。そのため、本検討で明らかになったイミダゾールを用いたフェノールによるエポキシドの開環反応の反応機構は実験事実を定性的に表せている。

イミダゾール硬化促進剤の重要な役割として、フェノール-エポキシド開環反応の ΔG^\ddagger の値を約 20 kcal/mol 以上低下させることと、反応の進行に伴ってより求核性の高いフェノキシドイオンを発生させることである。この役割によって、無触媒の場合に比べ、フェノール-エポキシド開環反応が起こりやすくなる。

エポキシドの開環反応の ΔG^\ddagger の値に影響を与えるもの

Table 2. 求核種ごとの $\Delta G^\ddagger_{\infty}$ 、HOMO の軌道エネルギー、ローンペアの軌道エネルギー、分子の体積、電荷

求核種	$\Delta G^\ddagger_{\infty}$ [kcal/mol]	HOMO [eV]	ローンペアの 軌道エネルギー [eV]	分子の体積 [Å ³]	電荷 [e]
PO ⁻	9.5	-0.31	-0.31 (HOMO)	89.336	-0.770
IMD1	36.9	-6.25	-7.42 (HOMO-1)	80.247	-0.488
IMD2	36.8	-6.32	-7.43 (HOMO-1)	122.584	-0.490
P3_Pro	35.9	-4.65	-4.65 (HOMO)	251.937	-0.851
NH ₃	39.3	-7.26	-7.26 (HOMO)	22.727	-1.196
NMe ₃	36.4	-5.93	-5.93 (HOMO)	73.966	-0.552

硬化促進剤を用いたエポキシドの開環反応の ΔG^\ddagger の値に影響を与えるものを明らかにするために、求核性化学種の HOMO の軌道エネルギー、ローンペアの軌道エネルギー、分子の体積、攻撃側の N または O の NBO による電荷を調査した。結果を Table 1 に示す。分子の求核性は、電子密度以外にも様々な要因で決定される。そこで、活性化自由エネルギーといくつかのパラメータとの関係を調べ、新たな知見を得た。 $\Delta G^\ddagger_{\infty}$ は、TS の自由エネルギーと反応物 (エポキシド、フェノール、触媒) の自由エネルギーの和の相対エネルギーから計算した。比較のため、アンモニア (NH₃) とトリメチルアミン (NMe₃) の計算も行った。 $\Delta G^\ddagger_{\infty}$ の値は、電荷やローンペアの軌道エネルギーとは関係がなかったが、HOMO の軌道エネルギーとの間に相関がみられた。HOMO の軌道エネルギーが不安定になると、 $\Delta G^\ddagger_{\infty}$ の値が減少する傾向がみられた。そして、求核種である PO⁻ の HOMO の軌道エネルギーは、他の求核種よりも不安定であることがわかった。この理由として、PO⁻ がアニオンであるためであると考えられる。一般に、陰イオン分子は中性分子よりも HOMO の軌道エネルギーが高くなる傾向にある。そのため、求核攻撃によって起こる反応の ΔG^\ddagger の値は小さくなると思われる。つまり、アニオン性の求核剤を選択することで、 ΔG^\ddagger の値が大きく減少する可能性がある。一方、本反応ではすべてエポキシドに対して求核攻撃を行うことから、立体障害の影響もあると推測される。しかし、今回の研究では ΔG^\ddagger の値と相関を確認することはできなかった。

設計指針の構築

最後に、ゲル化時間に関する指針を設計するために、2-エチル-4-メチルイミダゾール (2E4MI)、トリフェニルホスフィン (TPP)、ジアザビスクロウンデセン (DBU)、それぞれのエポキシドの開環反応の ΔG^\ddagger 、HOMO の軌道エネルギー、ゲル化時間^[37]について検討を行った。結果を Table 2 に示す。

Table 2. 硬化促進剤ごとの ΔG^\ddagger と HOMO の軌道エネルギー、ゲル化時間の比較

硬化促進剤	ΔG^\ddagger [kcal/mol]	HOMO [eV]	ゲル化時間 (180 °C) [s]	ゲル化時間 (165 °C) [s]	ゲル化時間 (150 °C) [s]
2E4MI	29.3	-5.98	33	62	115
TPP	25.1	-6.05	32	58	115
DBU	24.6	-5.73	32	59	112

Table 2 より、の値が大きくなるほど、ゲル化時間が長くなる傾向が見られた。また、HOMO の軌道エネルギーが不安定化することでの値が小さくなる傾向は見られた。しかし、2E4MI と TPP では HOMO の軌道エネルギーに大きな差はないにも関わらず、の値に大きな差が存在した。この理由について、TS 構造における求核攻撃を行う原子と求核攻撃をされる EO の O の原子間距離から検討を行った。それぞれの反応機構について

Figure 6 に示し、当該の原子間距離を赤色で示した。TS 構造において原子間距離では TPP の方が 0.43 Å 離れており、その分だけ P の方が、EO の C に求核攻撃を行いやすかったと考えられる。そして、この傾向は、一般的にホスフィンとアミンを比較した際、ホスフィンの方が原子半径が大きい

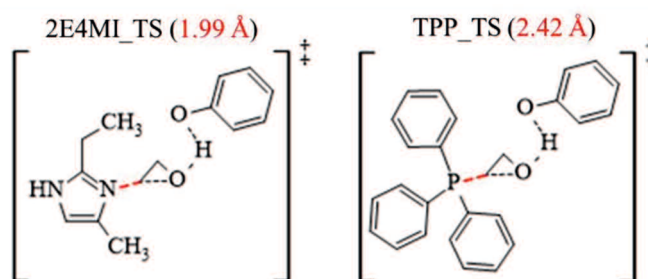


Figure 6. TS 構造の比較

スフィンの方が原子半径が大きいと、求核性が高いとされている傾向とも一致する。まとめると、本検討の結果、ゲル化時間は求核性の強さと関係があり、求核性が高いと EO の開環反応が促進されることに由来している。そのため、EO の開環反応の ΔG^\ddagger の値を操作すれば、ゲル化時間を操作できると考えられる。

4. 総括

本研究では、イミダゾール触媒を用いたフェノール-エポキシド開環反応の反応機構を DFT 法により検討した。検討の結果、明らかになった反応機構を Figure 7 に示す。

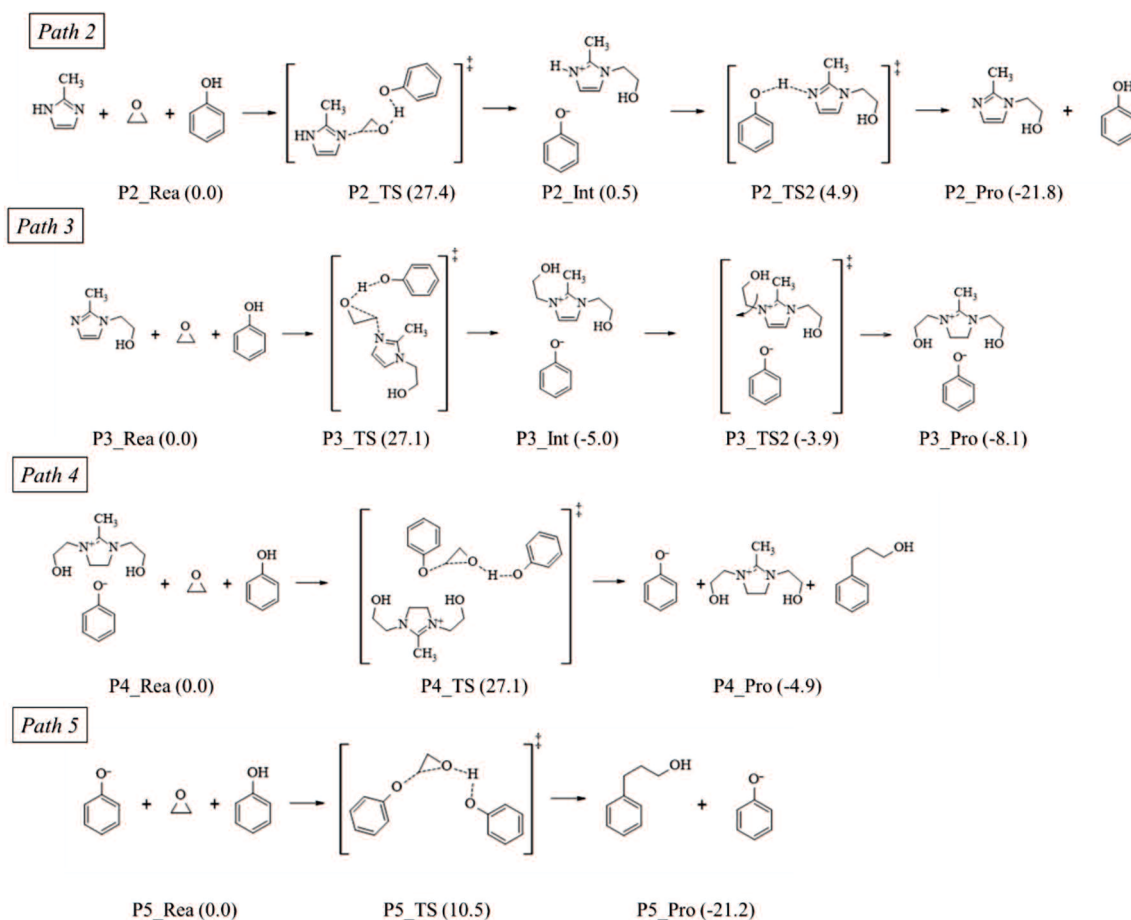


Figure 7. 本検討で明らかになった反応機構

本反応において、律速段階は Path 2 のエポキシドの求核反応となり、その ΔG^\ddagger の値は 27.4 kcal/mol と算出された。この値は難波らが報告する 2-メチルイミダゾールを用いたエポキシ樹脂とフェノール硬化剤の硬化反応の活性化エネルギー (18.2~20.2 kcal/mol) と近い値であった。また、彼らはイミダゾールの量を増やしても活性化エネルギーがほとんど変化しなかったことを報告している。これは本検討によって明らかになった反応機構において Path 2 から Path 4 までイミダゾールが関与しているが、フェノキシドが単独で存在するようになるとイミダゾールが反応に関与しなくなることと一致している。以上を踏まえ、本検討で明らかになった反応機構は実験事実を定性的に表現できていると考えられる。そして、フェノキシドが単独で存在し、求核種として働くことで、10.5 kcal/mol という非常に少ないエネルギーでエポキシドとフェノールが効率的に消費される。

新規硬化促進剤を設計するために、求核種ごとのエポキシドの開環反応に必要なエネルギーの変化について検討をおこなった。この検討の結果、HOMO の軌道エネルギー相関があった。この結果を踏まえ、実際に電子基板の封止材に用いられている硬化促進剤 (2E4MI, TPP, DBU) について、エポキシドの開環反応に必要なエネルギーとゲル化時間について比較を行った。この比較から、ゲル化時間は求核性の強さと関連していることが明らかとなった。そのため、エポキシドの開環反応の ΔG^\ddagger の値を操作すれば、ゲル化時間を操作できると考えられる。

5. 引用文献

- [1] H. Q. Pham, M. J. Marks, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley - VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. (2000)
- [2] C. A. May, Epoxy Resins: Chemistry and Technology, Second Edition, 2nd Edition, Routledge (1987)
- [3] R. Auvergne, S. Caillol, G. David, B. Boutevin, *J.-P. Pascault, Chem. Rev.*, **114**, 1082-1115 (2014)
- [4] Y. R. Ham, S. H. Kim, Y. J. Shin, D. H. Lee, M. Yang, J. H. Min, J. S. Shin, *J. Ind. Eng. Chem.*, **16**, 556-559 (2010)
- [5] J. Wan, J. Zhao, B. Gan, C. Li, *ACS. Sustainable Chem. Eng.*, **4**, 2869-2880 (2016)
- [6] Y. J. Xu, J. Wan, Y. Tan, M. Qi, L. Chen, Y. Z. Wang, *Chem. Eng. J.*, **337**, 30-39 (2018)
- [7] D. Gagnebien, P. J. Madec, E. Maréchal, *Eur. Polym. J.*, **21**, 289-299 (1985)
- [8] M. -P. Pham, B. Q. Pham, L. K. Huynh, H. Q. Pham, M. J. Marks, T. N. Truong, *J. Comput. Chem.*, **35**, 1630-1640 (2014)
- [9] Y. Goh, T. Iijima, M. Tomoi, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **40**, 2689-2701 (2002)
- [10] Y. Goh, T. Iijima, M. Tomoi, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **40**, 2702-2716 (2002)
- [11] A. K. Banthia, J. E. McGrath, *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.*, **20**, 629 (1979)
- [12] A. Nagai, H. Kokaku, T. Ishii, *J. Appl. Polym. Sci.*, **85**, 2335-2341 (2002)
- [13] B. A. Rozenberg, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, **7**, 17-26 (1987)
- [14] A. Matsumoto, K. Hasegawa, A. Fukuda, *Polym. Int.*, **28**, 173-177 (1992)
- [15] S. L. Craz, R. A. Pethrick, *Int. J. Polym. Mater.*, **60**, 441-455 (2011)
- [16] 英 一太, *高分子*, **19**, 936-942 (1970)
- [17] 後藤 弘太郎, 河合 鱗二郎, *高分子論文集*, **35**, 75-79 (1978)
- [18] J. Xu, J. Yang, X. Liu, H. Wang, J. Zhang, S. Fu, *R. Soc. open sci.*, **5**, 180566 (2018)
- [19] M. Sumimoto, N. Iwane, T. Takahama, S. Sakaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 10457-10471 (2004)
- [20] S. Sakaki, M. Sumimoto, M. Fukuhara, M. Sugimoto, H. Fujimoto, S. Matsuzaki, *Organometallics*, **21**, 3788-3802 (2002)
- [21] S. Sakaki, T. Takayama, M. Sumimoto, M. Sugimoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 3332-3348 (2004)
- [22] R. Kinjo, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, N. Takagi, M. Sumimoto, S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 7766-7767 (2007)
- [23] Y. Musashi, S. Sakaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 7588-7603 (2002)
- [24] A. Sugiyama, Y. Ohnishi, M. Nakaoka, Y. Nakao, H. Sato, S. Sakaki, Y. Nakao, T. Hiyama, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 12975-12985 (2008)

- [25] Y. Ohnishi, Y. Nakao, H. Sato, Y. Nakao, T. Hiyama, S. Sakaki, *Organometallics*, **28**, 2583-2594 (2009)
- [26] K. Hori, K. Yoshimura, H. Ohno, K. Onimura, T. Ohishi, *Tetrahedron*, **59**, 6301-6309 (2003)
- [27] K. Hori, T. Sonoda, M. Harada, S. Yamazaki-Nishida, *Tetrahedron*, **56**, 1429-1436 (2000)
- [28] M. Sumimoto, T. Kuroda, D. Yokogawa, H. Yamamoto, K. Hori, *J. Organomet. Chem.*, **710**, 26-35 (2012)
- [29] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, J.A. Pople, Gaussian 09, Revision D.02, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
- [30] A. D. Becke, *Phys. Rev. A*, **38**, 3098-3100 (1988)
- [31] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B*, **45**, 13244-13249 (1992)
- [32] T. H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.*, **90**, 1007 (1989)
- [33] D. E. Woon, T. H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.*, **98**, 1358 (1993)
- [34] 垣内 弘編 : 新エポキシ樹脂, p254 昭晃堂 (1985)
- [35] A. Hale, C. W. Macosko, *J. Appl. Polym. Sci.*, **38**, 1253-1269 (1989)
- [36] 難波 宏彰, 菱沼 稔, 長谷川 喜一, 殿谷 三郎, 熱硬化性樹脂, **6**, 206-214 (1985)
- [37] M. Ogata, N. Kinjo, S. Eguchi, H. Hozoji, T. Kawata, H. Sashima, *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 1795-1805 (1991)

第四章

テトラフェニルホスホニウム-テトラフェニルボレートを

触媒としたフェノールとエポキシドの硬化反応の

反応機構に関する理論的研究

R. Mitani, H. Yamamoto, M. Sumimoto, *Molecules*, **28**, 694 (2023)

1. 序論

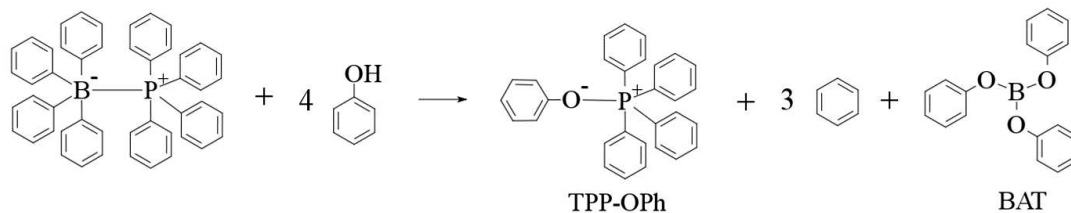
フェノールとエポキシドを反応させて合成するフェノール-エポキシ熱硬化性樹脂は、耐熱性、耐薬品性に優れ、電気特性に優れた性質を持つ。その性質を生かし、古くから成形材料に、近年では電子デバイス材料、コンポジット材料、コーティング材料、接着材料、またエレクトロニクス産業における梱包材など幅広い用途に用いられている^[1-9]。このように優れた機能性材料として知られるフェノール-エポキシ熱硬化性樹脂は、その成形において硬化温度が非常に高いという問題がある^[10]。そのため、近年は熱硬化性樹脂の合成に、硬化促進剤がしばしば用いられる^[11]。硬化促進剤には様々な種類があり、主にチオールや第三級アミン、リン系化合物が使用されている。反応系中にこれらの硬化促進剤を添加すると、室温でも急速な硬化を進めることができる。一方で、添加することで急激に硬化反応を起こすため、原料に硬化促進剤を加えた状態での長期保存は困難である。これを改善するために、原料中において常温で高い長期安定性を持つ、潜在性硬化促進剤が開発されてきた^[7,8,12-21]。潜在性硬化促進剤は、熱や光などの外部刺激によって硬化を促進させるため、系中に添加した際にも、外部刺激を与えなければ急速な硬化は進行せず、長期保存も可能になる。しかし、多くの硬化反応における潜在性硬化促進剤の役割やその反応機構は未だ明らかとなっていない^[7,21-24]。我々は、フェノール-エポキシ樹脂の潜在性硬化促進剤として、リン系硬化促進剤の一つである、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) に注目した。この TPP-K はテトラフェニルホスホニウム (TetraPP⁺) とテトラフェニルボラン (TetraPB⁻) がイオン結合により結合した分子である。



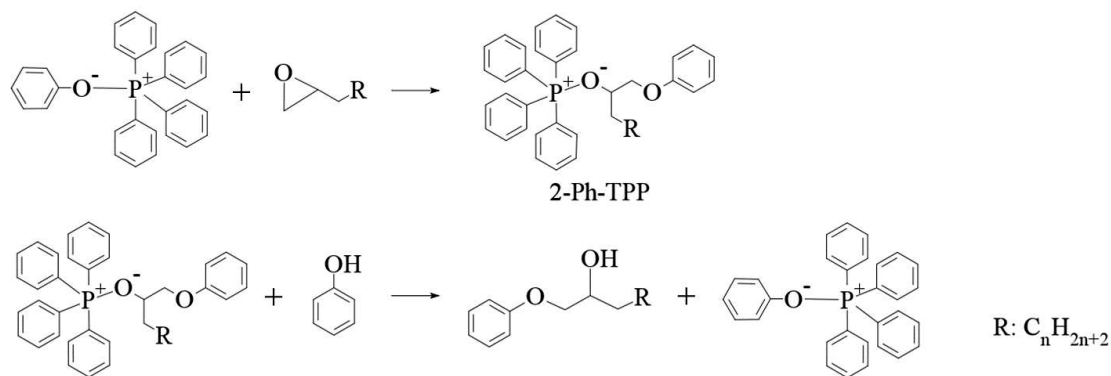
TPP-K を硬化促進剤としたフェノールとエポキシドの硬化反応の反応機構について Scheme 1 のように実験化学者により提案されている^[25]。提案では3段階の反応となっており、1段階目は開始反応として、加熱によりフェノールと TPP-K が反応し、ホウ素のフェニル基がフェノールによって順次置換され、トリフェノキシボラン (BAT) を生成する。この置換反応によって TetraPP⁺ とベンゼン、フェノキシド (OPh) が生成され、このうち、TetraPP⁺ と OPh が反応し、テトラフェニルホスホニウム-フェノキシド (TPP-OPh) が生成される。続く2段階目と3段階目の反応は成長反応となっており、TPP-OPh が活性種として、フェノールとエポキシドが無くなるまで 1-フェノキシ-2-プロパノール類を生成する。しかしながら、TPP-K が本反応にどのような影響を及ぼすのか、また律速段階など反応機構に関する詳細な知見は得られていない。そこで、本研究では潜在性硬化促進剤

である TPP-K を使用したフェノール-エポキシ開環反応における反応機構および、硬化促進剤の特性を明らかにすることを目的とし、密度汎関数理論(Density Functional Theory: DFT)法による反応解析を行った。

Initiation step



Propagation step



Scheme 1. 提案されている TPP-K を用いたフェノールとエポキシドの硬化反応の反応機構

2. 計算方法

計算には Gaussian09^[26] プログラムパッケージを用いた。全ての安定構造と遷移状態 (Transition State: TS) 構造は DFT 法を用いて計算した。汎関数には B3PW91^[27,28] を使用した。基底関数には特別な場合を除いて、P, B, O, C には 6-311+G(d) を、H には 6-31G(d,p) をそれぞれ用いた^[29,30]。すべての安定構造には虚振動がなく、全ての TS 構造には虚振動がただ一つだけあることをそれぞれ確認した。また、全ての反応における相対エネルギーはギブスの自由エネルギーを用いて算出した。本検討では、エポキシ樹脂をエチレンオキシド (EO) に、フェノール硬化剤をフェノール (POH) に構造を変えた。

3. 結果と考察

TPP-K の分解反応

提案ではされている開始反応について検討を行った。提案では TPP-K と POH が反応し、ホウ素側のフェニル基が順次置換され、ベンゼンを脱離している。まず、TPP-K 1 分子と POH 1 分子の反応について検討をおこなった。検討した反応の反応機構、構造とその相対自由エネルギーの変化について Figure 1 に示した。

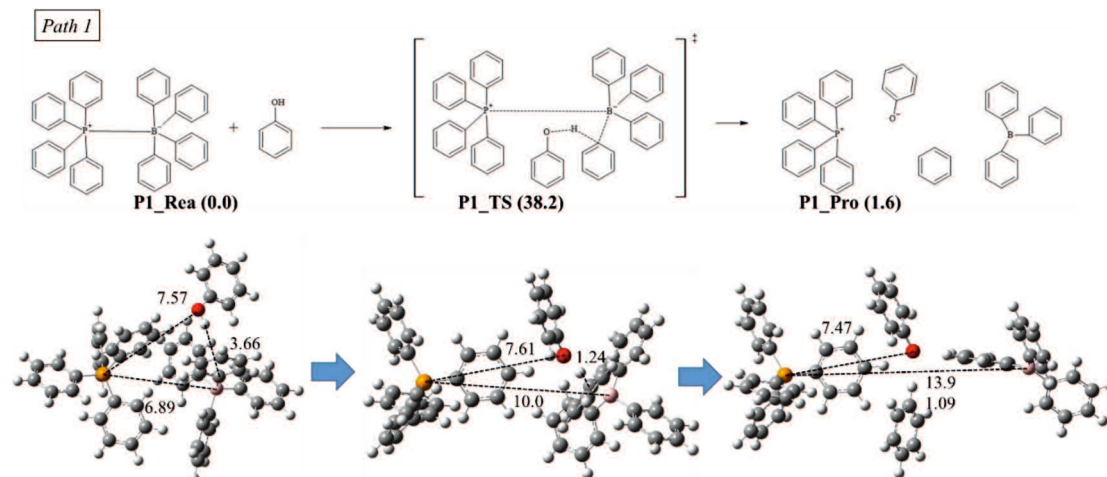


Figure 1. TPP-K 1 分子と POH 1 分子を用いた反応の反応機構、構造とその相対自由エネルギーの変化

Path 1 は POH が TPP-K に接近することで、P と B の結合が切れ、B のフェニル基の一つが POH の H を引き抜き、ベンゼン、TetraPP⁺、トリフェニルボラン (TriPB)、フェノキシド (O⁻Ph) を生成する反応である。構造の変化から POH が接近したことで、P と B の原子間距離は 6.89 から 10.0 Å を経て、13.9 Å に遠ざかった。また、POH の H と TetraPB⁻ の脱離するフェニル基の C との原子間距離は 3.66 から 1.24 Å を経て、1.09 Å に近づき結合を形成した。この反応において、P と POH の O の原子間距離は、7.57 から 7.61 Å を経て、7.47 Å に近づくが、ほとんど変わらず、この反応では TPP-O⁻Ph は生成されなかった。この反応の ΔG^\ddagger は 38.2 kcal/mol、 ΔG は 1.6 kcal/mol と算出された。一方、TetraPP⁺ と TetraPB⁻、TPP-K、のそれぞれのギブスの自由エネルギーから P と B の解離エネルギーを算出した所、36.3 kcal/mol となり、Path 1 の ΔG^\ddagger よりも低い。そのため、TPP-K の分解後に、フェノールによるホウ素のフェニル基の置換反応が進行していると考えられた。そこで、TPP-K の分解後、生成される TetraPB⁻ と POH が 1 分子反応し、TriPB と O⁻Ph、ベンゼンを生成する経路について検討をおこなった。検討した反応機構、構造と相対自由エネルギーの変化を Figure 2 に示す。

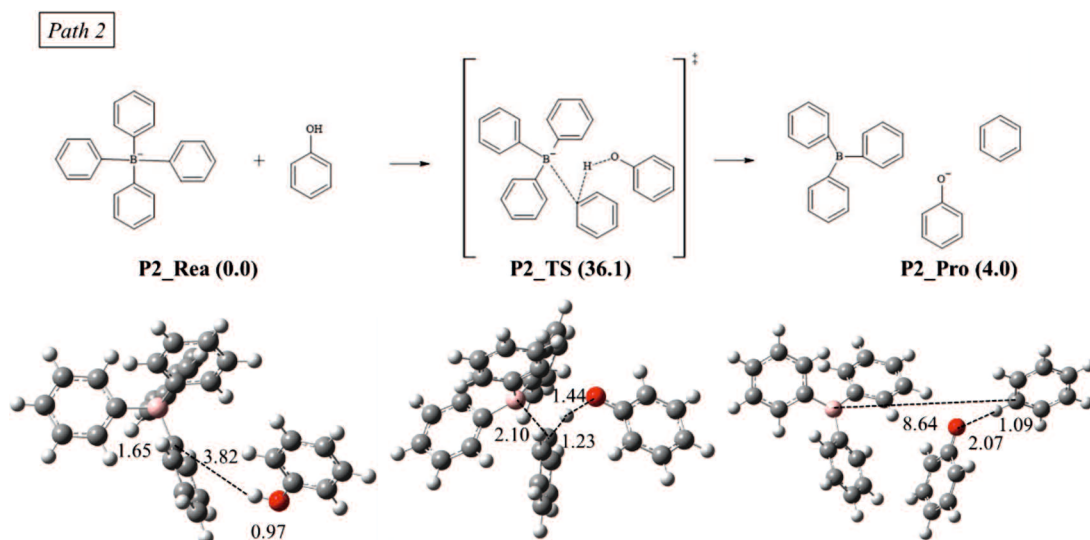


Figure 2. TetraPB^- の置換反応に関する反応機構、構造と相対自由エネルギーの変化

Path 2 は POH が TetraPB^- に接近することで、B のフェニル基の一つが POH の H を引き抜き、ベンゼン、TriPB、OPh を生成する反応である。構造の変化から POH が接近したことで、B とフェニル基の C の原子間距離は 1.65 から 2.10 Å を経て、8.64 Å になり結合が切れた。また、POH の H と TetraPB^- の脱離するフェニル基の C との原子間距離は 3.82 から 1.23 Å を経て、1.09 Å に近づき結合を形成した。同時に、POH の O と H の原子間距離は 0.97 から 1.44 Å を経て、2.07 Å に離れ結合が切れた。この反応の ΔG^\ddagger は 36.1 kcal/mol、 ΔG は 4.0 kcal/mol と算出された。本反応の ΔG^\ddagger の値は、P と B の解離エネルギーよりも高い。

検討の結果、開始反応として加熱により TPP-K の分解反応が行われた後、B のフェニル基が POH により置換され、ベンゼンと OPh を生成する。そのため、P と B の結合が切れた後、フェニル基の脱離反応が起きていると推測された。

TPP-OPh の生成反応

Path 2 で生成された OPh と TPP-K の分解で生成された TetraPP^+ によって生成される TPP-OPh の反応機構について検討を行った。TPP-OPh の構造最適化を行ったところ、安定構造が得られ、その P と O の原子間距離は 1.89 Å と算出された。一方、 TetraPP^+ と OPh が結合する TS 構造の探索を行ったが、最適化構造は得られなかった。そこで、我々は基底関数のレベルを下げ、 TetraPP^+ の P と OPh の O の原子間距離とエネルギーの関係について評価した^[33]。このとき、P と O の原子間距離は、Path 1 の最終生成物である P1_Pro の距離 (7.47 Å) から TPP-OPh の安定構造の距離 (1.89 Å) までを 0.5 Å ずつ動かした。動かした P-O 原子間距離は固定し、そのほかのパラメータを最適化した構造をそれぞれ求めた。P1_Pro の P-O 原子間距離である 7.47 Å のときの分子構造のエネルギー

を基準とし、各構造の相対エネルギーを算出した。得られた結果を Figure 3 に示す。

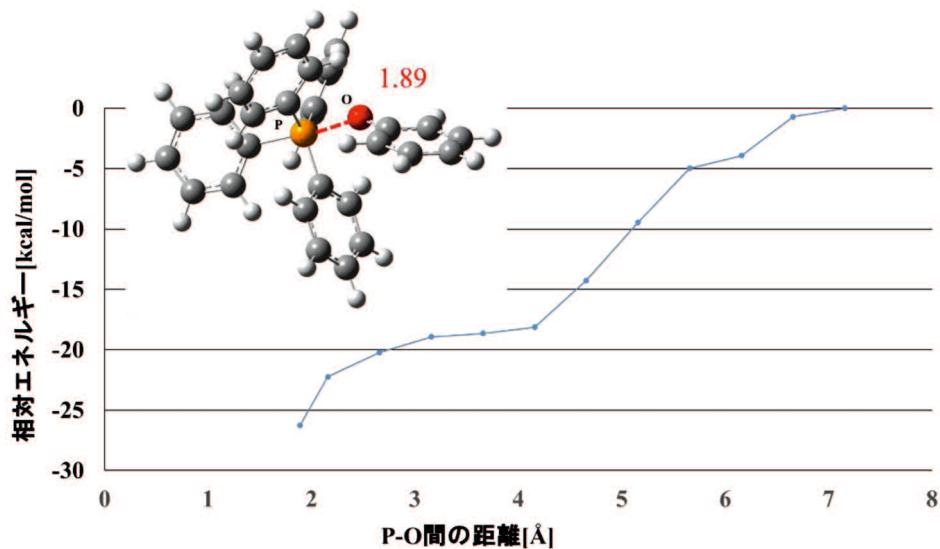


Figure 3. TPP-OPh における P-O 間の変化とそれに対するエネルギーの変化

この結果から反応障壁が見られず、P と O の接近に伴い、構造エネルギーが安定化していくことが分かった。そこで、P-O 原子間距離である 7.47 Å のときの分子構造のギブスの自由エネルギーと TPP-OPh の安定構造のギブスの自由エネルギーから、この反応における ΔG は -15.7 kcal/mol と算出された (Figure 4)。

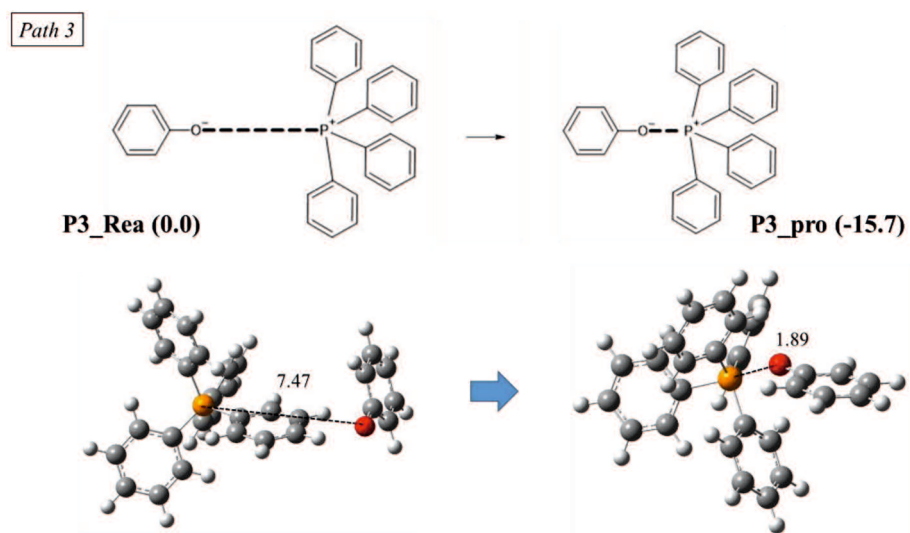
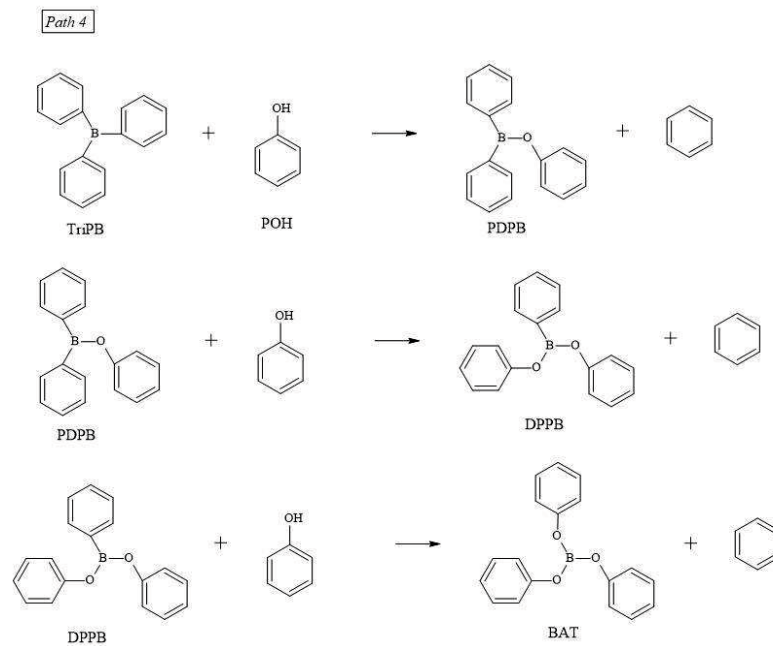


Figure 4. TPP-OPh の生成反応の反応機構、構造と相対自由エネルギーの変化

TriPB のフェノールによる置換反応



Scheme 2. TriPB のフェニル基の置換反応

次に、TriPB の POH による置換反応を検討した。検討した反応機構を scheme 2 に示した。Path 4 は TriPB のフェニル基が POH によって、フェノキシ-ジフェニルボラン (PDPB)、ジフェノキシ-フェニルボラン (DPPB)、BAT と順次置換される反応となっている。この反応は 3 段階となり、1 段階目の反応機構、構造と相対自由エネルギーの変化を Figure 5 に示す。

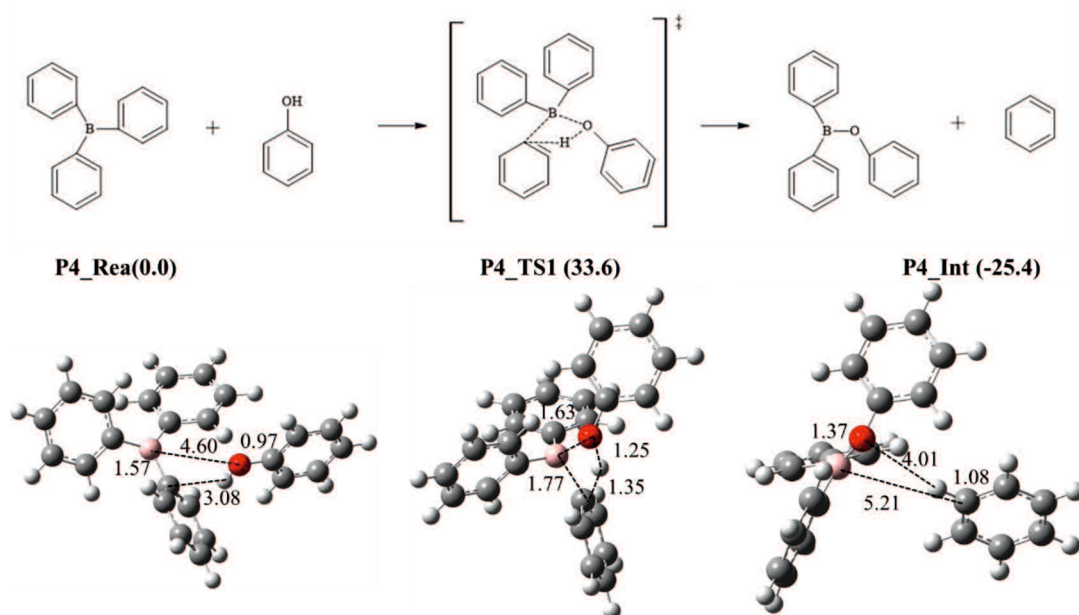


Figure 5. Path 4 の 1 段階目の反応機構、構造と相対自由エネルギーの変化

1 段階目は TriPB に POH が接近し、TriPB のフェニル基が POH の H を引き抜き、

PDPB とベンゼンを生成する反応となっている。構造の変化は B と脱離するフェニル基の C の原子間距離は 1.57 から 1.77 Å を経て、5.21 Å になり、結合が切れ、代わりに POH の O と B の原子間距離は 4.60 から 1.63 Å を経て、1.37 Å に近づき結合を形成する。脱離するフェニル基の C と POH の H の原子間距離は、3.08 から 1.35 Å を経て、1.08 Å まで近づき結合を形成し、POH の O と H の原子間距離は 0.97 から 1.25 Å を経て、4.01 Å になり結合が切れた。この反応の ΔG^\ddagger は 33.6 kcal/mol、 ΔG は -24.4 kcal/mol と算出された。

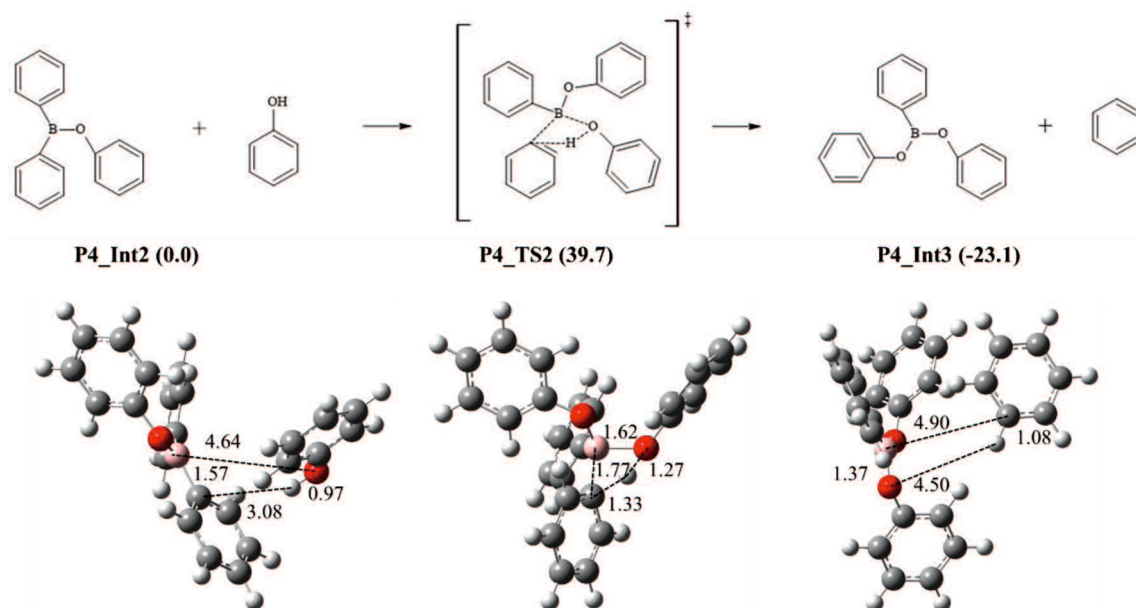


Figure 6. Path 4 の 2 段階目の反応機構、構造と相対自由エネルギーの変化

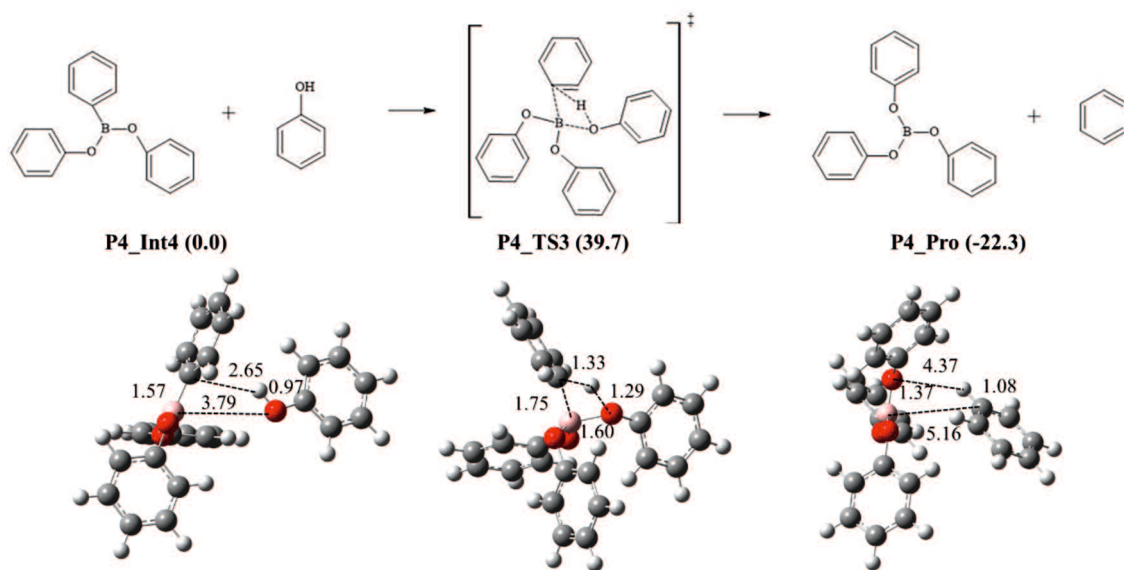


Figure 7. Path 4 の 3 段階目の反応機構、構造と相対自由エネルギーの変化

2 段階目と 3 段階目の構造の変化と相対ギブスの自由エネルギーを Figure 6、Figure 7 に

示した。置換反応の 2 段階目および 3 段階目の構造の変化は 1 段階目とほぼ同じであった。1 段階目から 3 段階目までの一連の反応をまとめた相対自由エネルギーを Figure 8 に示した。

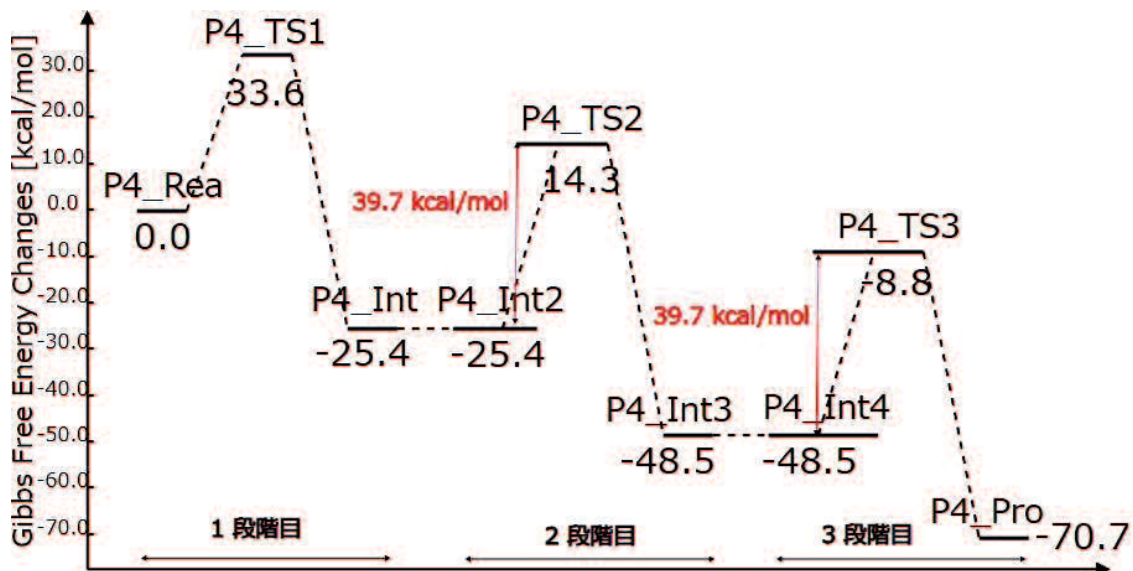
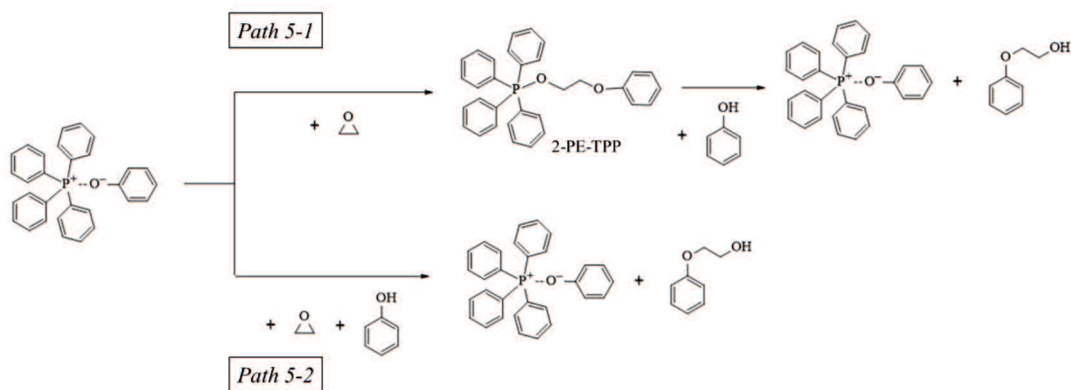


Figure 8. Path 4 の相対自由エネルギー

それぞれの ΔG^\ddagger を比較したところ、2 段階目の ΔG^\ddagger が最も大きくなることが分かり、その値は 39.7 kcal/mol と計算された。この ΔG^\ddagger の値は TPP-K の P と B の解離エネルギー (36.1 kcal/mol) より高い値であるため、2 段階目以降の置換反応は進行していない可能性が考えられた。現在、置換後のホウ素を用いた反応機構については現在検討を行っている。

TPP-OPh を活性種とした成長反応



Scheme 3. TPP-OPh を活性種とした反応

そして、次に TPP-OPh を活性種とした反応について検討を行った。本反応において二つの反応経路が考えられた (scheme 3)。Path 5-1 は提案されていた通り、一度 TPP-OPh と EP が反応し、2-フェノキシエタノール-テトラフェニルホスホニウム (2-PE-TPP) を生成後、フ

エノールと反応することで、2-フェノキシエタノールを生成しながら、TPP-OPh を再生する。Path 5-2 は 2-PE-TPP を生成せず、1 段階の反応で 2-フェノキシエタノールを生成しながら、TPP-OPh を再生する。まず、Path 5-1 の検討した結果を報告する。1 段階目の反応機構、構造と相対自由エネルギーの変化を Figure 9 に示す。

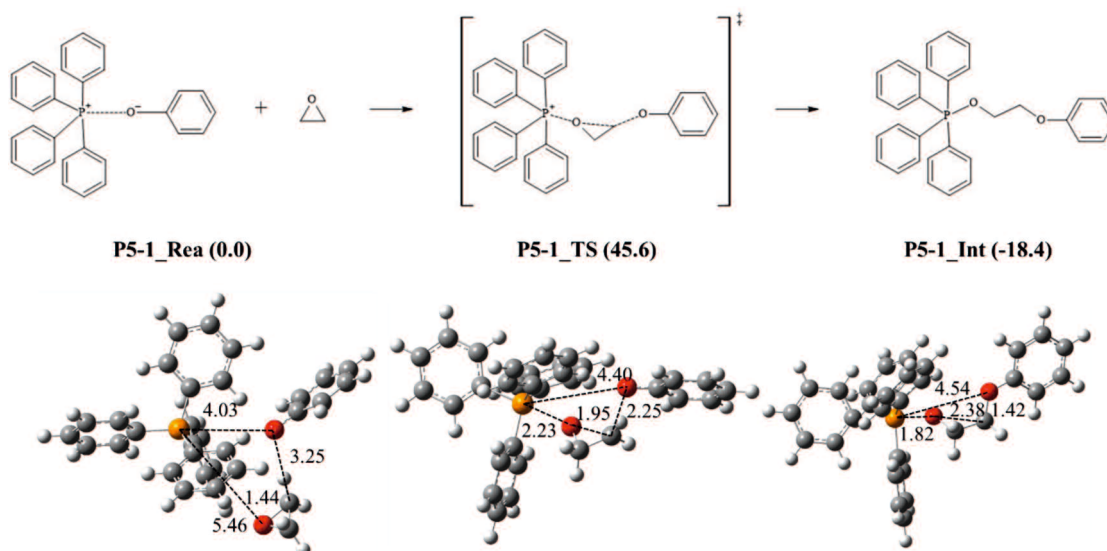


Figure 9. Path 5-1 の 1 段階目の反応機構、構造と相対自由エネルギーの変化

1 段階目の反応は TPP-OPh の P と O の間に EO が接近することで、TPP-OPh の P に対して EO の O が、EO の C に対して TPP-OPh の O が、それぞれ求核攻撃を行うことで結合を形成する。TPP-OPh の O と P の原子間距離は 4.03 から 4.40 Å を経て、4.54 Å になり、結合が切れ、TPP-OPh の P と EO の O は 5.46 から 2.23 Å を経て、1.82 Å になり、結合を形成した。EO の O と C の原子間距離は 1.44 から 1.95 Å を経て、2.38 Å になり、結合が切れ、EO の C と TPP-OPh の O の原子間距離は 3.25 から 2.25 Å を経て、1.42 Å になり、結合を形成した。この反応の ΔG^\ddagger は 45.6 kcal/mol、 ΔG は -18.3 kcal/mol と算出された。

続いて 2 段階目の反応について検討を行った。2 段階目の反応機構、構造と相対自由エネルギーの変化を Figure 10 に示す。

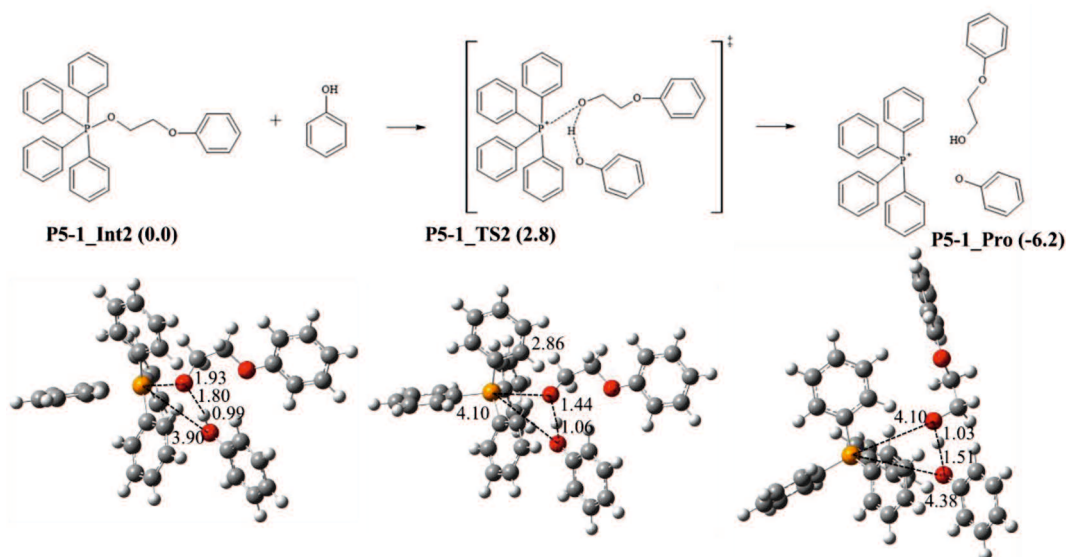


Figure 10. Path 5-1 の 2 段階目の反応機構、構造と相対自由エネルギーの変化

2段階目の反応は、2-PE-TPP に POH が接近することで、2-PE-TPP の P と O の原子間距離が離れると同時に、O が POH の H を引き抜き、2-フェノキシエタノールを生成し、TPP-OPh を再生する。2-PE-TPP の O と P の原子間距離は 1.93 から 2.86 Å を経て、4.10 Å になり、結合が切れた。2-PE-TPP の O と POH の H の原子間距離は 1.80 から 1.44 Å を経て、1.03 Å になり、結合を形成し、POH の O と H の原子間距離は 0.99 から 1.06 Å を経て、1.51 Å になり、結合が切れた。2-PE-TPP の P と POH の O の原子間距離は 3.90 から 4.10 Å を経て、4.38 Å で安定化した。この反応の ΔG^\ddagger は 2.8 kcal/mol、 ΔG は -6.2 kcal/mol と算出された。

そして、Path 5-2 について検討を行った。Path 5-2 の反応機構、構造と相対自由エネルギーの変化を Figure 11 に示す。

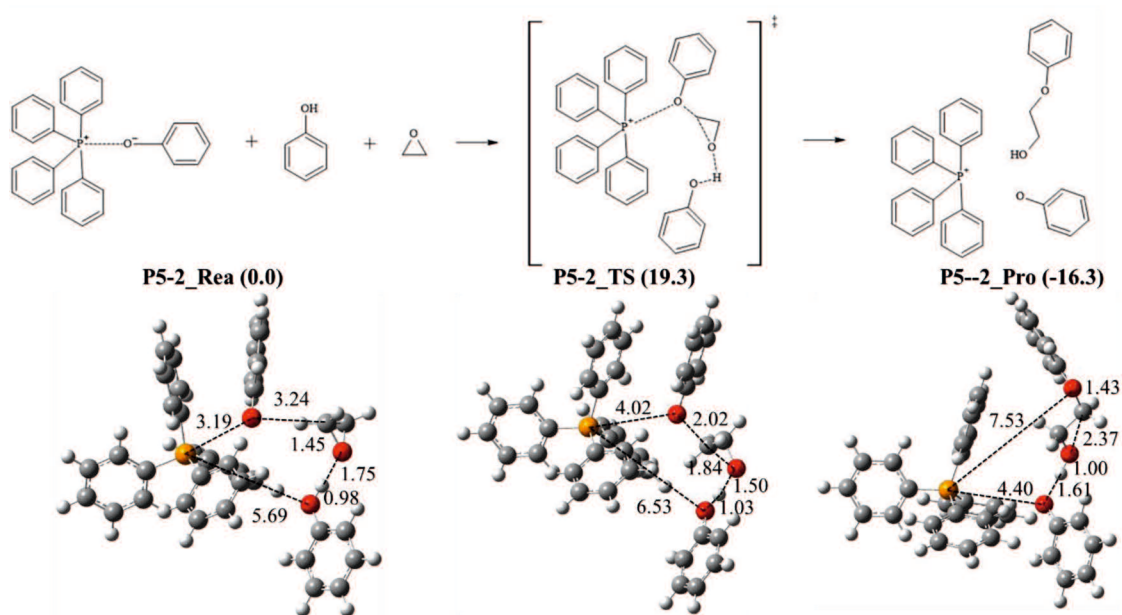


Figure 11. Path 5-2 の構造の変化と相対ギブスの自由エネルギーの変化

この反応は、TPP-OPh に EP が接近し、TPP-OPh の P と O の原子間距離が離れ、O が EP の C に求核攻撃を行うことで、EP が開環し、同時に開環した O が POH の H を引き抜く。TPP-OPh の P と O の原子間距離は 3.19 から 4.02 Å を経て、7.53 Å となり、結合が切れた。TPP-OPh の O と EP の C の原子間距離は 3.24 から 2.02 Å を経て、1.43 Å となり、結合を形成し、EP の O と C は 1.45 から 1.84 Å を経て、2.37 Å になり、結合が切れた。EP の O と POH の H の原子間距離は 1.75 から 1.50 Å を経て、1.00 Å になり、結合を形成し、POH の O と H の原子間距離は、0.98 から 1.03 Å を経て、1.61 Å になり、結合が切れた。TPP-OPh の P と POH の O の原子間距離は 5.69 から 6.53 Å を経て、4.40 Å で安定化した。この反応の ΔG^\ddagger は 19.3 kcal/mol、 ΔG は -16.3 kcal/mol と算出された。

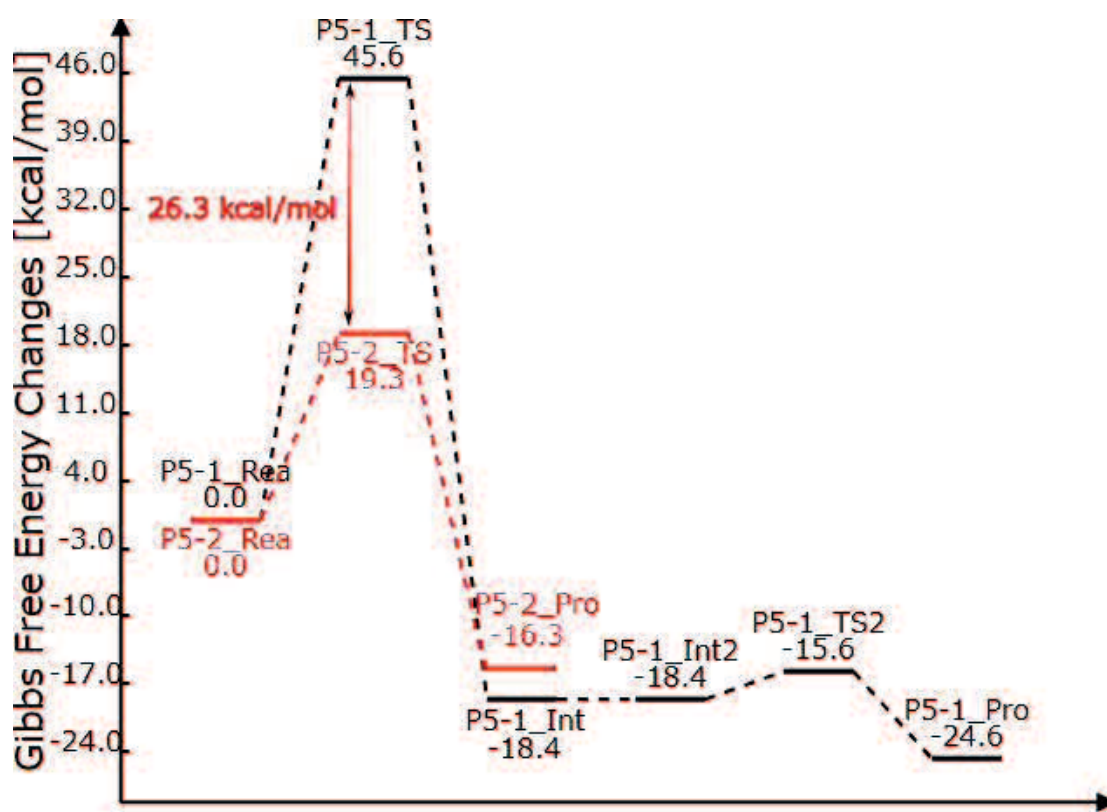


Figure 12. Path 5 の相対ギブスの自由エネルギーの比較

Path 5-1 と Path 5-2 について相対自由エネルギーについて比較を行った (Figure 12)。比較の結果、Path 5-1 と Path 5-2 の ΔG^\ddagger に 26.3 kcal/mol の差が存在し、Path 5-2 の方が低く計算された。そして、TPP-K の分解後、容易に硬化反応が進行する実験事実^[31,32,34]から考えると、Path 5-2 の ΔG^\ddagger は 20 kcal/mol を下回っているため、実験事実と一致している。よって、提案とは異なり、Path 5-2 の反応経路を経て、成長反応が進行している。

検討した反応の相対自由エネルギー

検討した相対ギブスの自由エネルギーを Figure 13 に示した。Path 4 のホウ素の置換反応に関しては現在検討を行っているため、Figure 13 では省略した。

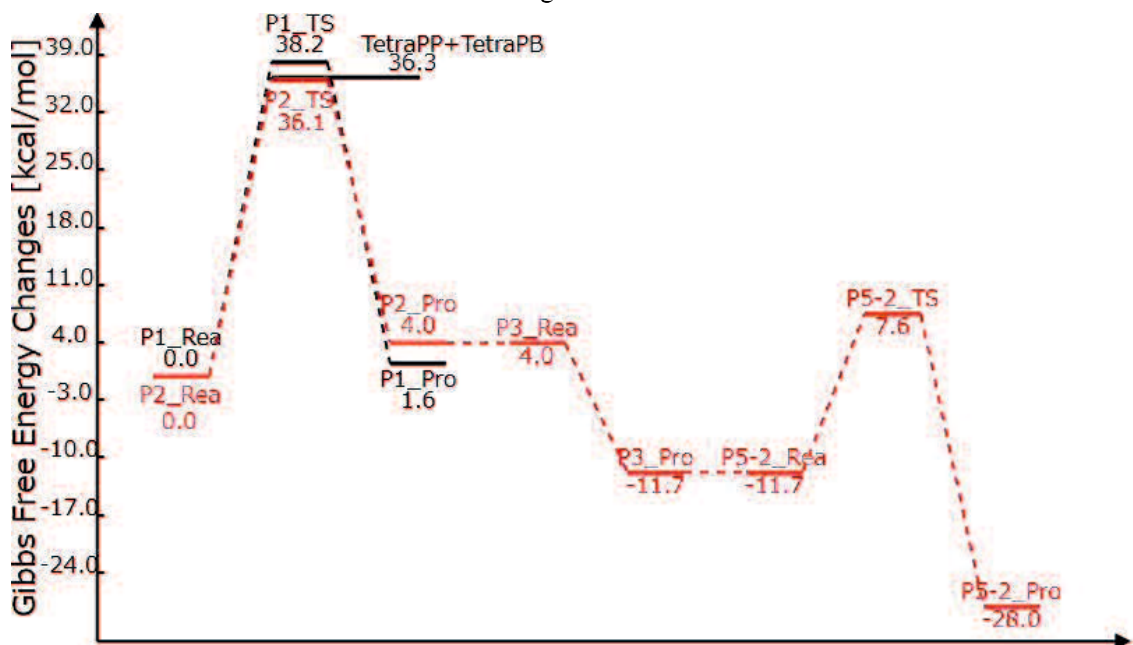


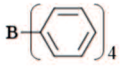
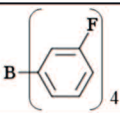
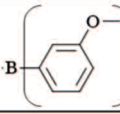
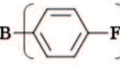
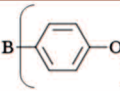
Figure 13. 全体の相対ギブスの自由エネルギー

本検討の結果、TPP-K と POH が 1 分子ずつ反応する経路 (Path 1) が最もエネルギーが高く算出された。しかし、この値は TPP-K の P と B の解離エネルギーよりも高い。そして、分解後に生成される TetraPB⁻ と POH が反応し、TriPB とベンゼン、OPh を生成する反応の経路 (Path 2) に必要なエネルギーは解離エネルギーよりも低い。そのため、実際の系では TPP-K の分解後にホウ素側の置換反応が進行していると考えられ、TPP-K の分解が律速段階となった。そして、置換反応により生成された OPh は TPP-K 分解により生成された TetraPP⁺ と反応障壁なく、結合し、TPP-OPh を生成する。その後は、TPP-OPh が活性種となることで、POH と EO がなくなるまで 2-フェノキシエタノールを生成する。この TPP-OPh が活性種となる反応経路 (Path 5-2) に必要なエネルギーは 19.3 kcal/mol と 20 kcal/mol を下回るため、容易に硬化反応が進行すると考えられる。本検討で明らかになった律速段階のエネルギーは 36.3 kcal/mol となり、本検討の結果は Choi らがエポキシ樹脂を 100 部とフェノール硬化剤を 90 部、および硬化促進剤に TPP-K 5 部を用いて樹脂組成物を合成した際に彼らが報告した活性化エネルギー (29.9 ~ 30.4 kcal/mol) と非常に近い値となっている。よって、本検討で明らかになった反応機構は定性的に実験事実と一致すると考えられる。

TPP-K をベースとした新規硬化促進剤に関する設計指針の構築

最後に、検討した反応機構を基に TPP-K のホウ素に様々な置換基を付けた際の開始反応の ΔG^\ddagger と P-B の結合エネルギーについて検討を行った。検討した構造と、それぞれのエネルギーを Table 1 に示す。

Table 1. 検討した TPP-K のホウ素部分の構造、それぞれの P-B の結合エネルギーおよび B のフェニル基の脱離における ΔG^\ddagger

位置と置換基	構造	P-B間の 解離エネルギー [kcal/mol]	ΔG^\ddagger [kcal/mol] (TPB)
H		36.3	36.1
m-F		32.9	48.3
m-OMe		36.9	35.3
p-F		32.7	46.3
p-OMe		36.2	32.2

検討の結果、電子供与基を付加させた場合、P と B の解離エネルギーが増加し、B のフェニル基の脱離がしやすくなった。一方、電子求引基を付加させた場合、P と B の解離エネルギーが低下し、B のフェニル基が脱離しにくくなった。そのため、電子供与性基を付加させた場合、P と B の結合が切れると同時に硬化反応が開始し、求引基を付加させた場合、P と B の結合が切れても硬化反応が開始しない傾向が得られた。よって、置換基を変えることで、解離エネルギーと B のフェニル基の置換反応に必要な ΔG^\ddagger の値を操作できることが見出され、置換基によって系中の安定あるいは即硬化性に変化を加えることができると考えられる。

4. 総括

本研究の結果、TPP-K を用いた際の POH による EO の開環反応の反応機構は実験化学者より提案とは異なる反応機構で進行していることが示差された。まず、開始反応においてフェノールによるホウ素側のフェニル基が置換されることで TPP-K が解離するのではなく、TPP-K の分解後にフェノールによるホウ素のフェニル基の置換反応が進行している。続いて置換反応により生成されたフェノキシドと分解により生成された TetraPP⁺ は障壁無く反応し、TPP-OPh として安定化する。その後、TPP-OPh が活性種となり、エポキシドとフェノールが効率的に消費される。

本反応における律速段階は TPP-K の分解反応であり、そのエネルギーは 36.3 kcal/mol と算出された。この値は Choi らより算出された活性化エネルギー (29.9~30.4 kcal/mol) とあまり差がなかった。そして、TPP-OPh が活性種となり、エポキシドとフェノールを消費する反応において、その ΔG^\ddagger の値は 19.5 kcal/mol と非常に低く、分解後、速やかに硬化反応が進行する事実をよく表している。以上のことから、本検討で明らかになった反応機構は実験結果を定性的によく表せていると考える。Figure 14 に反応機構を示す。

最後に、TPP-K をベースとした潜在性硬化促進剤を設計するために、ホウ素に置換基を導入し、比較を行った。この比較から、電子供与性基を付加させた場合、P と B の結合が切れると同時に硬化反応が開始し、求引基を付加させた場合、P と B の結合が切れても硬化反応が開始しない傾向が得られた。置換基を用いることで、系中の安定及び即硬化性に関する設計指針の構築の可能性が見出された。一方で、ホウ素が置換後にどのように硬化反応に関与するかについては現在検討をおこなっている。

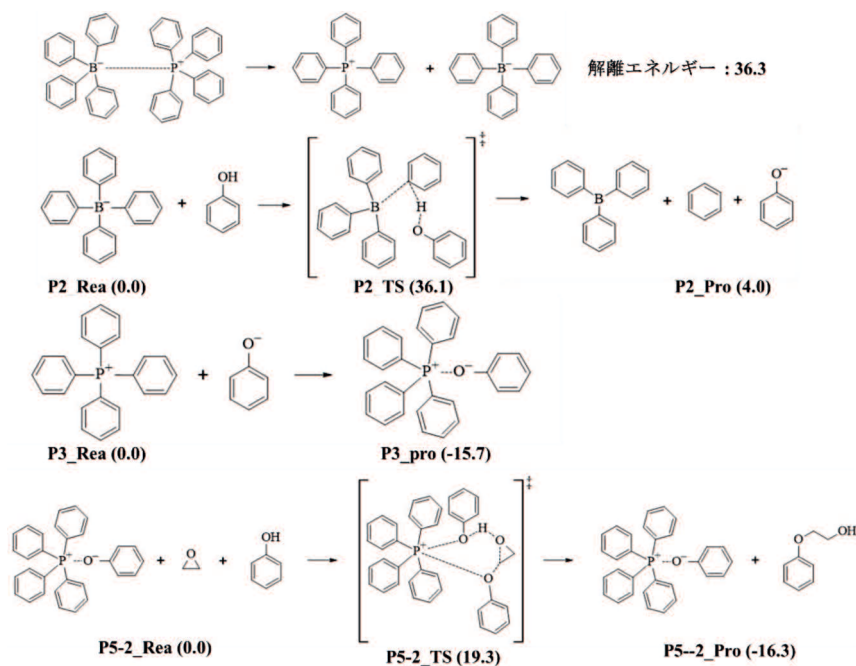


Figure 14. 検討した反応機構

5. 参考文献

- [1] K. Onizuka, *日本接着学会誌*, **53**, 122-128 (2017)
- [2] L. Zhao, Z. Shi, Z. Cui, *Mater. Lett.*, **78**, 78-80 (2012)
- [3] M. Rakotomalala, S. Wagner, M. Döring, *Materials*, **3**, 4300-4327 (2010)
- [4] W. G. Kim, H. G. Yoon, J. Y. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.*, **81**, 2711-2720 (2001)
- [5] X. Zhang, L. Zhang, D. Zhang, S. Liu, D. Wei, F. Liu, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, **593**, 124581 (2020)
- [6] S. -P. Ren, Y. -X. Lan, Y. -Q. Zhen, Y. -D. Ling, M. -G. Lu, *Thermochim. Acta*, **440**, 60-67 (2006)
- [7] Y. Goh, T. Iijima, M. Tomoi, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **40**, 2689-2701 (2002)
- [8] Y. Goh, T. Iijima, M. Tomoi, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **40**, 2702-2716 (2002)
- [9] M. G. Sari, M. Abdolmaleki, M. Rostami, B. Ramezanzadeh, *Corros. Sci.*, **173**, 108799 (2020)
- [10] R. Mitani, H. Yamamoto, M. Sumimoto, *Chem. Phys. Lett.*, **742**, 137143 (2020)
- [11] T. Takeichi, N. Furukawa, *Polym. Sci. A Compr. Ref. Elsevier*, **5**, 723-751 (2012),
- [12] S. -J. Park, M. -K. Seo, J. -R. Lee, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **38**, 2945-2956 (2000)
- [13] B. Yang, Y. Mao, Y. Zhang, G. Bian, L. Zhang, Y. Wei, Q. Jiang, Y. Qiu, W. Liu, *Polymer*, **178**, 121586 (2019)
- [14] S. Murai, Y. Nakano, S. Hayase, *J. Appl. Polym. Sci.*, **80**, 181-187 (2001)
- [15] R. -H. Lin, C. -L. Chen, L. -H. Kao, P. -R. Yang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **82**, 3539-3551 (2001)
- [16] S. -J. Park, T. -J. Kim, J. -R. Lee, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **38**, 2114-2123 (2000)
- [17] W. -P. Yen, K. -L. Chen, M. -Y. Yeh, N. Uramaru, H. -Y. Lin, F. F. Wong, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **59**, 98-105 (2016)
- [18] G. Gajales, S.H. Lee, *Eur. Polym. J.*, **120**, 109240 (2019)
- [19] K. -L. Chen, Y. -H. Shen, M. -Y. Yeh, F. -F. Wong, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **43**, 306-312 (2012)
- [20] A. M. Tomuta, X. Ramis, F. Ferrando, A. Serra, *Prog. Org. Coat.*, **74**, 59-66 (2012)
- [21] M. Kobayashi, F. Sanda, T. Endo, *Macromolecules*, **33**, 5384-5387 (2000)
- [22] H. Chun, Y. -J. Kim, S. -Y. Park, S. -J. Park, *Polymer*, **172**, 272-282 (2019)
- [23] D. E. Lee, H. -J. Cho, B. -S. Kong, H. O. Choi, *Thermochim. Acta*, **674**, 68-75 (2019)
- [24] S. Han, W. G. Kim, H. G. Yoon, T. J. Moon, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **36**, 773-783 (1998)
- [25] K. Ohashi, *リン系エポキシ樹脂硬化促進剤の特徴と硬化物物性への影響*, (2013)
- [26] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J.

Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian 03, Revision D.02, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.

- [27] A. D. Becke, *Phys. Rev. A*, **38**, 3098-3100 (1998)
- [28] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B*, **45**, 13244-13249 (1992)
- [29] T. H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.*, **90**, 1007 (1989)
- [30] D. E. Woon, T. H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.*, **98**, 1358 (1993)
- [31] 尾形 正次, 金城 徳幸, 江口 州志, 河田 達男, 浦野 孝志, *高分子論文集*, **47**, 639-647 (1990)
- [32] M. Ogata, N. Kinjo, S. Eguchi, H. Hozoji, T. Kawata, H. Sashima, *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 1795-1805 (1991)
- [33] 原子数が多く、多数の点を計算する必要があるため、この計算の基底関数は、P にのみ 6-311+G(d)を、それ以外の原子には 6-31G(d)を使用した。
- [34] 住友ベークライト株式会社, 三宅 澄也, 郷 義幸, 永田 寛, 小林 稔, 大久保 明子, 熱硬化性樹脂組成物, 特開 2000-72849
- [35] D. E. Lee, H. -J. Cho, B. -S. Kong, H. O. Choi, *Thermochim. Acta*, **674**, 68-75 (2019)

第五章

オキソチタニルフトロシアニンの結晶多形と

電子構造に関する理論的研究

1. 序論

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。この物質の特徴として、中心に配位した金属および置換基の種類によって色素が変化し、熱、光、アルカリ、酸などに安定であることが上げられる。中心に金属が配位したフタロシアニンは一般的に金属フタロシアニンと呼ばれる。金属フタロシアニンはイオン半径の大きい金属原子の場合、二層型や二核三層型の錯体を形成する。また、光に強いことから、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^[1-6]。

これらの金属フタロシアニンの中に、中心に金属酸化物を配位させたオキソ金属フタロシアニンがある^[7-9]。これらの中に、酸素の影響により、中心が突き出した非平面的な構造を有するオキソチタニルフタロシアニン (TiOPc) がある^[10-13]。この分子は積層する際、結晶多型により性質が異なることが報告されている^[14-16]。一方で、その詳細な構造は未だ明らかになっておらず、その電子構造の研究が行われている^[14-21]。

現在、実験的に β -phase は $P2_1/c$ 空間群で単斜晶構造を形成し、 α -phase は P 空間群で三斜晶を結晶化報告されているが、 C -phase については存在が示唆されているにとどまっている^[15,16,21,22]。近年、Y. Yoon らによりこれら三つの結晶多型の構造とその UV-vis スペクトルが報告された^[20]。しかし、TiOPc の結晶多型によってスペクトルが異なる理由については未だ明らかになっていない。

そこで、我々は以前報告した手法^[23,24]を用いて、TiOPc の結晶構造ごとに異なる物性の再現に取り組んだ。本研究では TiOPc の α -phase について、密度汎関数理論 (Density Functional Theory : DFT) 法を用いたモデル化した二量体および三量体による物性評価が可能かどうかについて検討した。

2. 計算方法

すべての計算は Gaussian09 プログラムパッケージ^[25]を使用し、全ての安定構造には DFT 法を、励起エネルギー計算には Time-Dependent Density Functional Theory (TD-DFT) 法を用いた。構造最適化計算には M06、励起エネルギー計算には B3LYP の汎関数をそれぞれ使用した。これらの計算には、Ti に LANL2DZ を、C, N, O, H 原子には 6-311G(d) の基底関数をそれぞれ用いた。計算の手順は以下の通りに行った。

- (1) 単量体の TiOPc の構造を作成し、作成した構造に対して構造最適化計算を行った。
- (2) 構造最適化した TiOPc の単量体構造を基に、TiOPc 間の距離のみ構造最適化した 2 量体を作成した。2 量体を作成するにあたり、Y. Yoon らが報告した結晶構造を参考にした。その作成した構造を Figure 1 に示す。

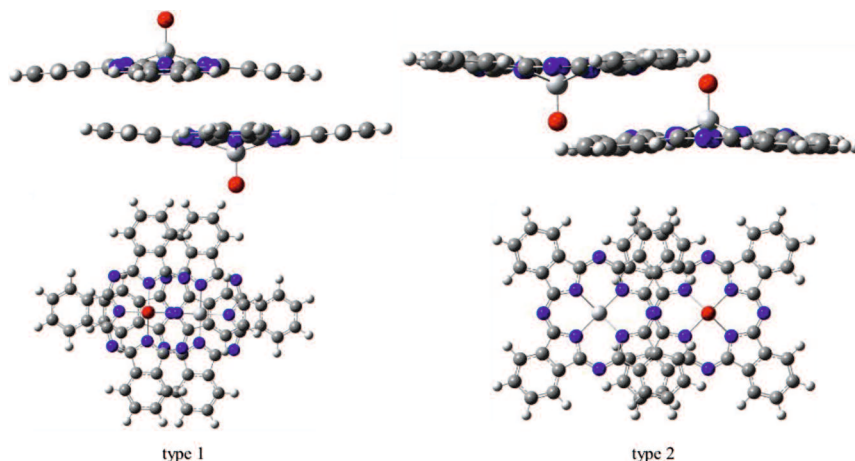


Figure 1. 作成した 2 量体の構造

- (3) (3) の構造に励起状態エネルギー計算を行い、UV-vis スペクトルの算出をした。
- (4) 構造最適化した TiOPc の単量体構造を基に、TiOPc 間の距離のみ構造最適化した 3 量体を作成した。構造を作成する際、(2) と同様に Y. Yoon らが報告した結晶構造を参考にした。その構造について Figure 2 に示す。
- (5) (5) の構造に励起状態エネルギー計算を行い、UV-vis スペクトルの算出をした。

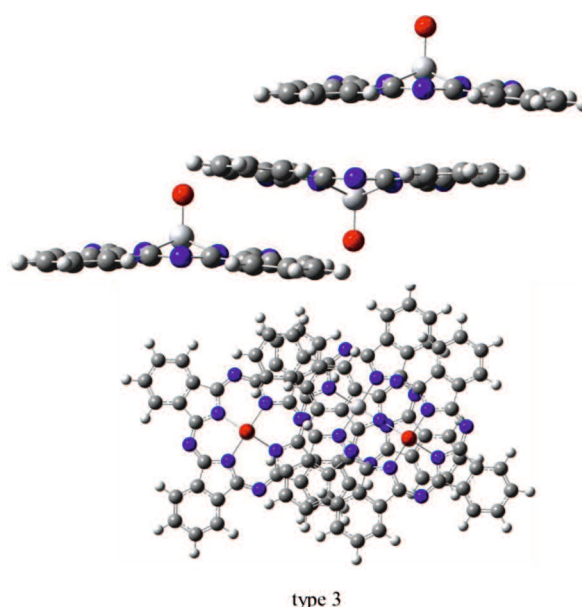


Figure 2. 作成した 3 量体の構造

3. 結果と考察

TiOPc の単量体および二量体、三量体、それぞれで算出された構造と実験値の比較

まず、TiOPc の単量体の構造最適化後の構造を Figure 3 に示す。また、実験値との原子間距離の比較を Table 1 に示す。

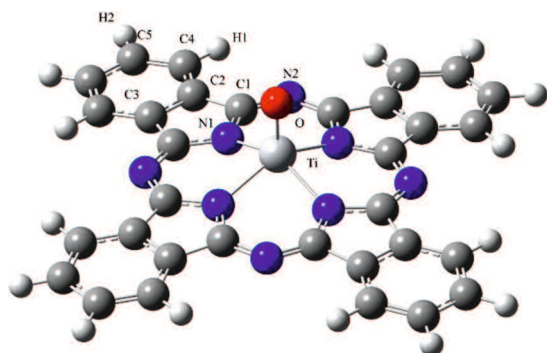


Figure 3. 構造最適化された単量体の構造

Table 1. 計算値と実験値の原子間距離

	計算値	実験値 ^[21]
Ti-O [Å]	1.62	1.60
Ti-N1 [Å]	2.07	2.09
N1-C1 [Å]	1.37	1.38
C1-N2 [Å]	1.32	1.32
C1-C2 [Å]	1.45	1.46
C2-C3 [Å]	1.40	1.42
C2-C4 [Å]	1.39	1.39
C4-C5 [Å]	1.39	1.39
C4-H1 [Å]	1.09	1.07
C5-H2 [Å]	1.09	1.07

単量体における TiOPc の原子間距離は実験値と計算値でほぼ一致した。次に、この構造に対して励起状態エネルギーの算出を行い、実験値と比較した。Figure 4 に示す。

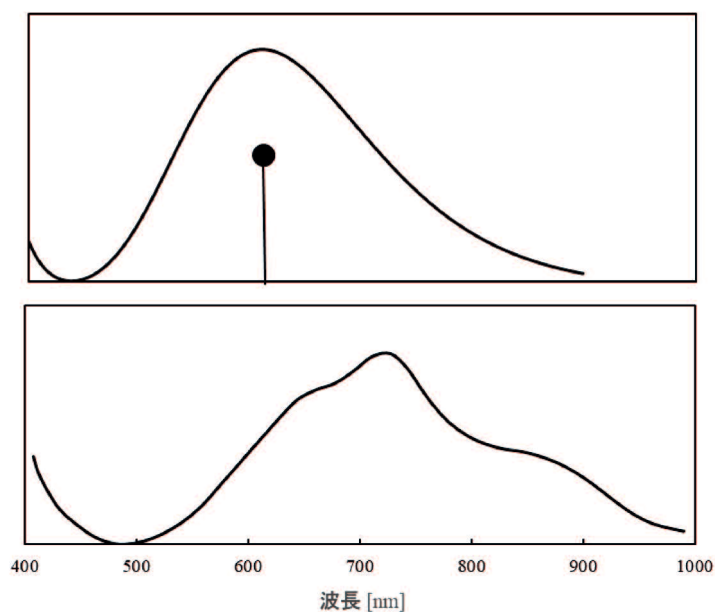


Figure 4. 計算値(図上)と実験値(図下)の比較

計算値 (609 nm) と実験値 (709 nm) では最大吸収波長に 100 nm の差があった。この差の理由として、実験値では TiOPc を溶媒に溶かして測定されている。また、その他にも溶媒中であるため、フタロシアニン環が完全な平になっているとは考えにくい。これらの理由からズレが発生したと考えられる。しかし、過去に報告されている計算値 (617 nm)^[18] と今回の結果はほとんど差がないため、本研究ではこの構造を基に検討を行った。

次に、単量体を基に 2 量体と 3 量体の構造の作成を行った。作成した TiOPc の 2 量体および 3 量体の構造の Ti-Ti 間の原子間距離を Figure 5 に示す。

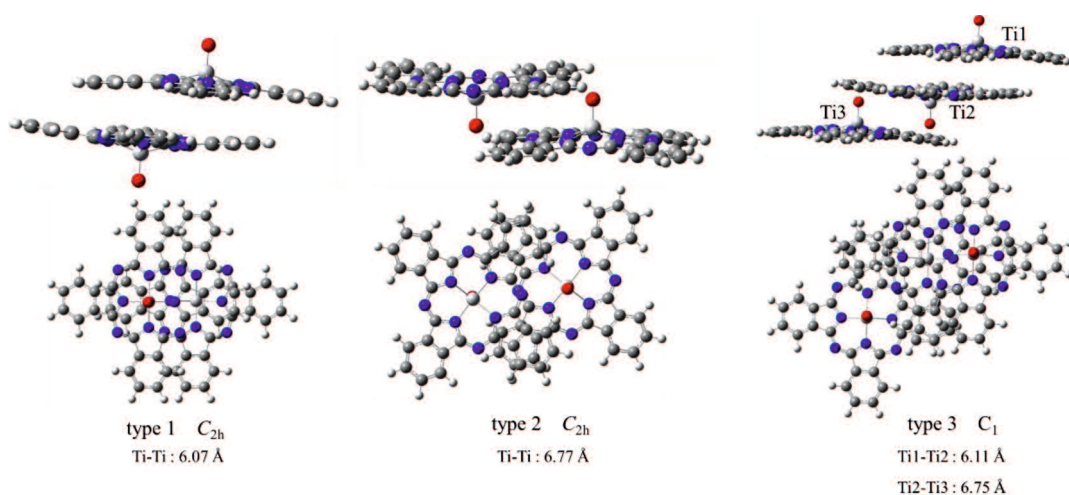


Figure 5. 構造最適化後の 2 量体と 3 量体の構造、Ti-Ti の原子間距離

報告されていると報告されている α -phase の TiOPc と比較すると、type 1 では 0.34 Å、type 2 では 0.23 Å、それぞれ Ti-Ti の原子間距離が近く算出され、type 3 では Ti1-Ti2 の原子間距離が 0.3 Å、Ti2-Ti3 の原子間距離が 0.25 Å とそれぞれ近く算出された。TiOPc の単量体および 2 量体、3 量体における励起状態エネルギー計算の結果と α -phase の UV-vis スペクトルを Figure 6 に示す。

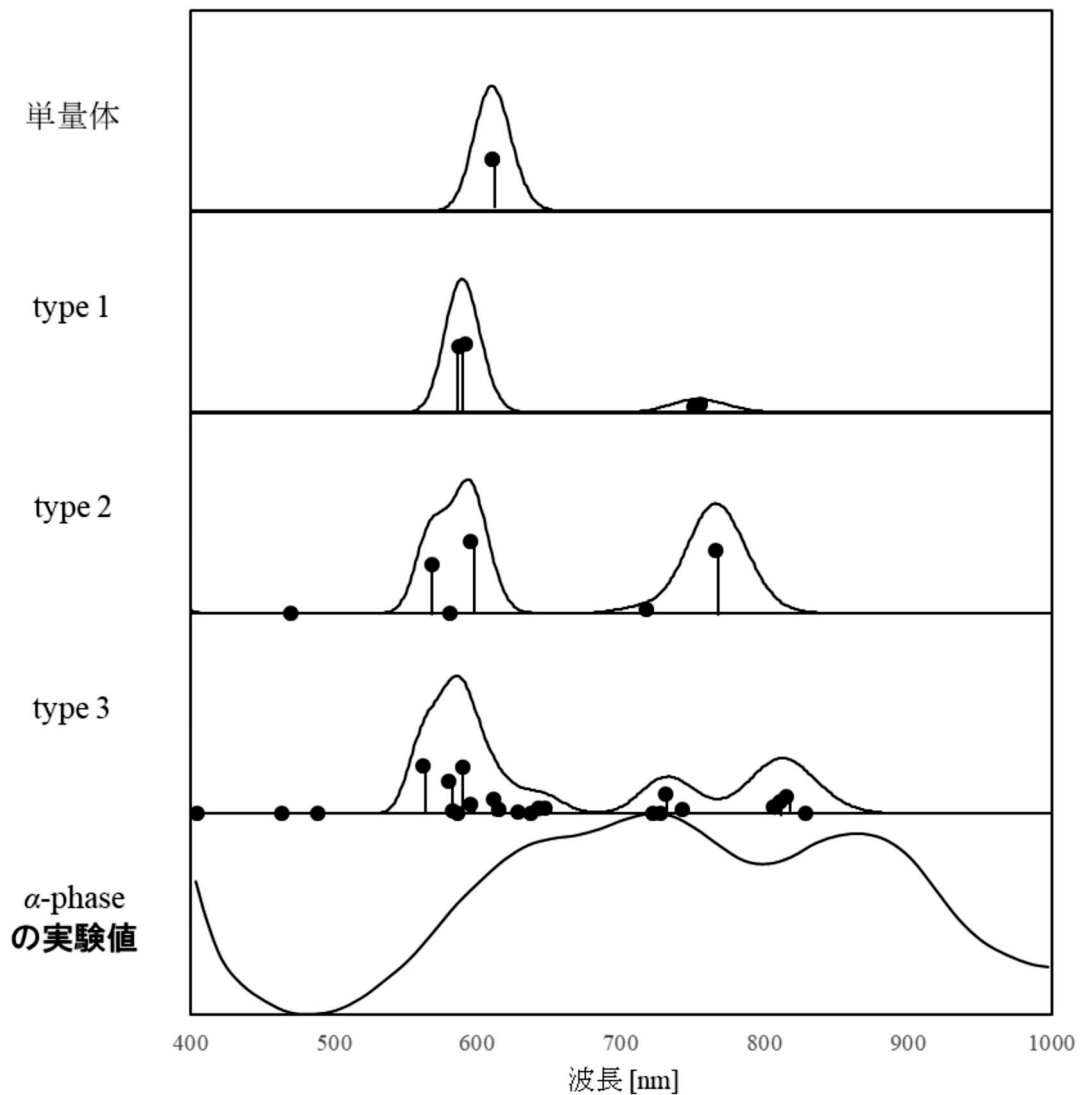


Figure6. 単量体、2量体、3量体の算出された UV-vis スペクトルと α -phase の実験値¹²⁰⁾

Figure 6 から2量体では単量体と異なり 700 nm から 800 nm で吸収波長が確認された。3量体では 700 nm から 900 nm に吸収波長が広がり、770 nm を境に波長が分かっていた。そして、実験値と比較すると、波長のズレはあるが、3量体と一致していると考えられる。次に、算出された構造のそれぞれの軌道エネルギーを Figure 7 に示す。

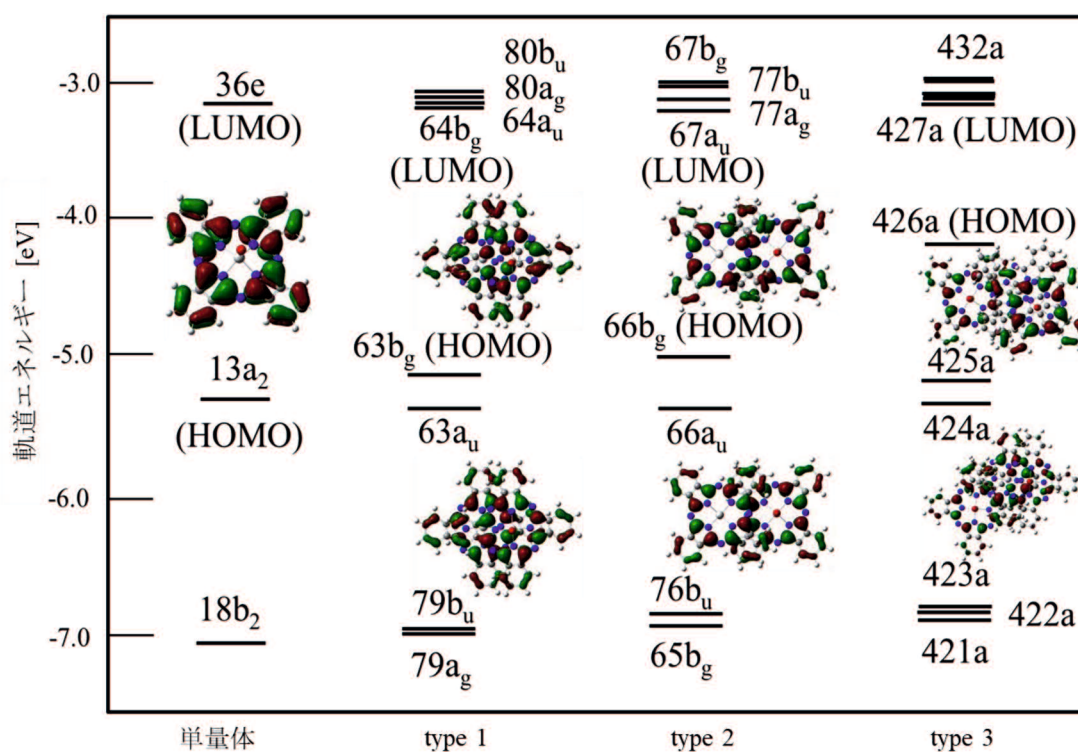


Figure 7. 単量体、2 量体、3 量体の軌道エネルギーとその軌道図

Figure 7 からどの構造であっても LUMO には大きなエネルギー差は見られず、単量体を基準にした際のエネルギーの差は type 1 とは -0.019 eV、type 2 とは -0.004 eV、type 3 とは -0.031 eV であった。その一方で、HOMO の軌道エネルギーには大きな差があった。Figure 7 に示した軌道の図から、単量体の HOMO の軌道は炭素の軌道の寄与が見られた。そして、2 量体と比較すると、type 1 の HOMO と HOMO-1 の軌道の図からフタロシアニン環どうしの相互作用が見られ、type 2 でも同様の軌道が見られた。更に、3 量体の HOMO-1 と HOMO-2 の軌道の図でも同様の軌道が見られた。この結果を踏まえ、単量体では見られなかった 2 量体や 3 量体の 700 nm から 800 nm で吸収波長はフタロシアニン環の相互作用によるものと考えられる。次に 3 量体で見られた 770 nm から 900 nm での吸収波長は 3 量体の HOMO の軌道エネルギーが非常に不安定であることに起因すると考えられる。3 量体の HOMO の軌道の図を Figure 8 に示す。

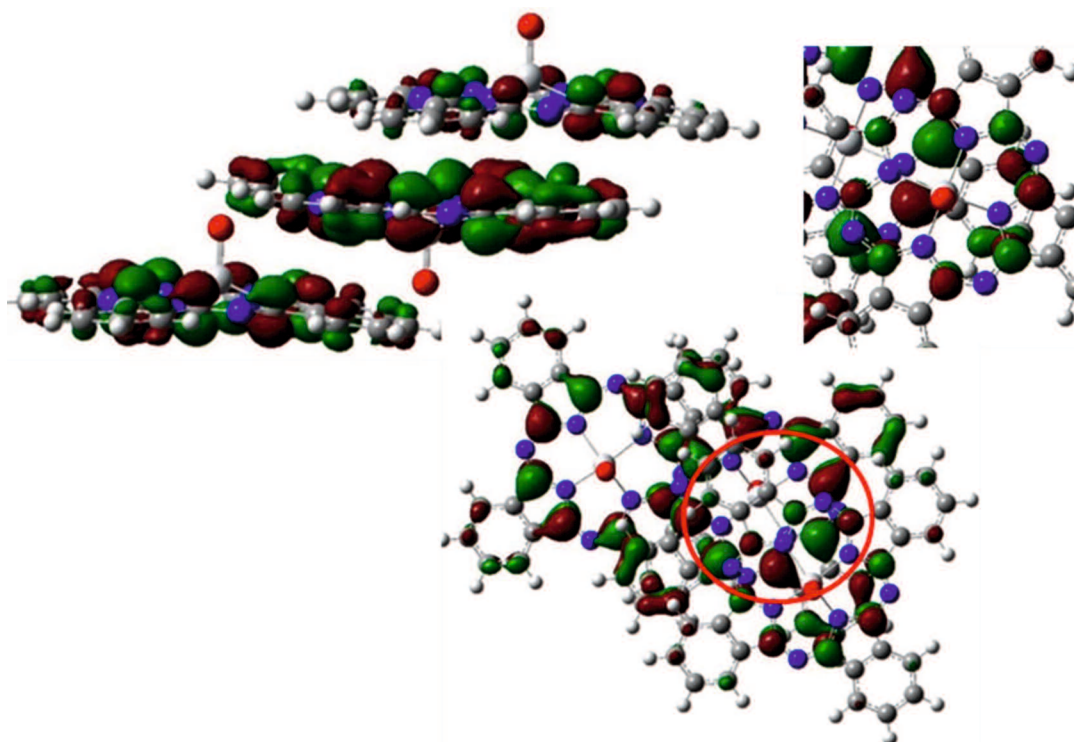


Figure 8. 三量体の HOMO の軌道の図

Figure 8 から下のフタロシアニン環と中央のフタロシアニン環の軌道は同位相であり、中央のフタロシアニンと上側のフタロシアニンの軌道も同位相となっていた。このことから、その他の構造に比べて 3 量体の HOMO の軌道が非常に高くなったと考えられた。

最後に、TiOPc の単量体および 2 量体、3 量体における帰属について検討を行った。帰属を Table 2 にまとめた。

Table 2. 単量体、2 量体、3 量体の帰属

	static	Main config ($ C \geq 0.30$)	E [eV]	f	p
単量体 C_{4v}	1^1E	0.69 (13a ₂ → 36e) [95%]	2.03	0.386	x
	2^1E	0.69 (13a ₂ → 36e) [95%]	2.03	0.386	y
type 1 C_{2h}	static	Main config ($ C \geq 0.30$)	E [eV]	f	p
	1^1Bu	0.35(63a _u → 64b _g) [24.5%] + 0.61(63b _g → 64a _u) [74.2%]	1.64	0.060	x+z
	1^1Au	0.35(63a _u → 80a _g) [24.5%] + 0.61(63b _g → 80b _u) [74.2%]	1.65	0.040	z
	2^1Bu	0.60(63a _u → 64b _g) [72%] - 0.33(63b _g → 64a _u) [21.8%]	2.10	0.520	x+y
2^1Au	0.60(63a _u → 80a _g) [72%] - 0.33(63b _g → 80b _u) [21.8%]	2.11	0.496	z	
type 2 C_{2h}	static	Main config ($ C \geq 0.30$)	E [eV]	f	p
	1^1Bu	0.69(66b _g → 67a _u) [95.2%]	1.62	0.465	x+y
	1^1Au	-0.37(66a _u → 77a _g) [27.4%] + 0.60(66b _g → 77b _u) [72%]	1.73	0.030	z
	2^1Au	0.59(66a _u → 77a _g) [69.6%] + 0.35(66b _g → 77b _u) [24.5%]	2.08	0.538	z
	3^1Au	0.65(66b _g → 78b _u) [84.5%]	2.14	0	z
2^1Bu	0.68(66a _u → 67b _g) [92.5%]	2.18	0.367	x+y	
type 3 C_1	static	Main config ($ C \geq 0.30$)	E [eV]	f	p
	1^1A	0.56(426a → 428a) [62.7%] - 0.36(426a → 429a) [25.9%]	1.50	0.0068	x+y+z
	2^1A	0.54(426a → 427a) [58.3%]	1.52	0.133	x+y+z
	3^1A	0.56(426a → 429a) [62.7%]	1.53	0.086	x+y+z
4^1A	0.61(426a → 430a) [74.4%]	1.54	0.051	x+y+z	

単量体と2量体である type 1 と type 2 を比較すると、共に 2.0 eV 前後でエネルギーの励起があり、1.6 eV から 1.7 eV におけるエネルギーの励起は2量体特有のものとなっていた。帰属から2量体では1.6 eV から 1.7 eV および 2.0 eV におけるエネルギーの励起にはフタロシアニン環の相互作用によって形成された π 軌道からの遷移が含まれており、特に1.6 eV から 1.7 eV において、その遷移が占める割合が大きいことがわかった。Type 3 では1.5 eV から 1.54 eV でエネルギーの励起があり、全て HOMO の軌道からの遷移が含まれている。type 3 の HOMO には三つ目の TiOPc の炭素の反結合性軌道が含まれていることから、1.5 eV から 1.54 eV でのエネルギーの励起はフタロシアニン環の相互作用によって励起されたエネルギーと TiOPc の炭素の反結合性軌道によって励起されたエネルギーが混ざっていると考えられた。

4. 結論

本研究において、 α -phase について検討を行った。まず、検討を行うにあたり、単量体について計算を行った。本検討の計算レベルで、UV-vis スペクトルに関しては実験値と 100 nm 程のズレが生じたが、構造に関しては実験値とほぼ同じものが得られたため、定性的に実験値を表せていると考え、得られた構造を基に結晶構造について検討を行った。

単量体、2 量体、3 量体の UV-vis スペクトルについて比較を行うと、吸収波長のピークがフタロシアニンの構造の増加に伴って増加し、3 量体では波長にズレがあったが、実験値を良く表していた。単量体では、770 nm 以降の波長は、単量体では算出されなかった。その理由として、フタロシアニン環どうしによっておこる相互作用の波長であるため、単量体では相互作用が起きないため算出されなかった。また、帰属から、フタロシアニン環どうしの相互作用によって形成された π 軌道からの遷移も確認できた。

単量体、二量体、三量体のそれぞれの軌道エネルギーを比較すると、LUMO の軌道では大きなエネルギー差が見られなかった。一方で、HOMO の軌道エネルギーには大きな差があり、中でも三量体の HOMO はフタロシアニン環上の軌道が同位相で重なることによる反発によって、非常に不安定化したと考えられる。

本検討の結果、 α -phase に関して 3 量体を用いることで、吸収波長について詳細に検討をおこなうことができた。

5. 参考文献

- [1] L. Liu, X. -F. Zhang, *J. Mol. Struct.*, **1247**, 131422 (2022)
- [2] O. Gorduk, M. Gencten, S. Gorduk, M. Sahin, Y. Sahin, *J. Energy Storage*, **33**, 102049 (2021)
- [3] C. Liu, S. Liu, X. Feng, K. Zhu, G. Lin, Z. Bai, L. Wang, X. Liu, *Chem. Eng. J.*, **452**, 139483 (2023)
- [4] Y. -Y. Shi, Z. -Q. Dong, S. -W. Li, W. Wang, J. -S. Zhao, Y. -Y. Li, *Sep. Purif. Technol.*, **298**, 121588 (2022)
- [5] H. Yalazan, D. Akyüz, D. Ünlüer, A. Koca, H. Kantekin, K. Sancak, *Polyhedron*, **180**, 114419 (2020)
- [6] A. Kumar, V.K. Vashistha, D.K. Das, *Coord. Chem. Rev.*, **431**, 213678 (2021)
- [7] Y. Yamasaki, K. Takaki, *Dyes. Pigm.*, **70**, 105-109 (2006)
- [8] A. Erdoğan, M. Durmuş, A. L. Uğur, O. Avciata, U. Avciata, T. Nyokong, *Synth. Met.*, **160**, 1868-1876 (2010)
- [9] N. Li, W. Lu, K. Pei, Y. Yao, W. Chen, *Appl. Catal. B-Environ.*, **163**, 105-112 (2015)
- [10] J. R. D. Lile, T. Heine, S. Zhou, *Comput. Mater. Sci.*, **129**, 24-36 (2017)
- [11] X. -H. Kong, Y. -L. Yang, S. -B. Lei, C. Wang, *Surf. Sci.*, **602**, 684-692 (2008)
- [12] R. Skonieczny, J. Makowiecki, B. Bursa, A. Krzykowski, M. Szybowicz, *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.*, **191**, 203-210 (2018)
- [13] T. Nishi, K. Kanai, Y. Ouchi, M. R. Willis, K. Seki, *Chem. Phys. Lett.*, **414**, 479-482 (2005)
- [14] T. Dienel, R. Forker, K. Leo, T. Fritz, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 14593-14596 (2007)
- [15] S. Yamaguchi, Y. Sasaki, *Chem. Phys. Lett.*, **323**, 35-42 (2000)
- [16] H. Yonehara, H. Etori, M.K. Engel, M. Tsushima, N. Ikeda, T. Ohno, C. Pac, *Chem. Mater.*, **13**, 1015 (2001)
- [17] K. Nakai, K. Ishii, N. Kobayashi, H. Yonehara, C. Pac, *J. Phys. Chem. B.*, **107**, 9749-9755 (2003)
- [18] A. V. Zakharov, G. V. Girichev, *J. Mol. Struct-THEOCHEM*, **851**, 183-196 (2008)
- [19] Y. Alfredsson, H. Rensmo, A. Sandell, H. Siegbahn, *J. Electron Spectros. Relat. Phen.*, **174**, 50-54 (2009)
- [20] Y. Yoon, J. Y. Koo, J. Oh, S. Kim, H. C. Choi, S. M. Yoon, *Inorg. Chem. Front.*, **7**, 2178 (2020)
- [21] A. V. Zakharov, S. A. Shlykov, Y. A. Zhabanov, G. V. Girichev, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **11**, 3472-3477 (2009)
- [22] O. Okada, M.L. Klein, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 1530-1534 (2001)
- [23] N. Hamamoto, H. Sonoda, M. Sumimoto, K. Hori, H. Fujimoto, *7*, 8646-8653 (2017)
- [24] M. Sumimoto, T. Honda, Y. Kawashima, K. Hori, H. Fujimoto, *2*, 12798-12803 (2012)
- [25] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A.

Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian 03, Revision D.02, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.

第七章 結言

本論文は全六章で構成されており、第二章から四章まで樹脂の硬化反応の反応機構および新規材料の設計指針について論じ、第五章でオキシチタニルフタロシアニンの結晶多型について論じている。まず、第二章から四章について説明する。

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。新規エポキシ樹脂の研究や実験が盛んにおこなわれている一方で、エポキシ樹脂の硬化反応における詳細な反応機構は明らかになっていない。二章から四章の目的は、理論計算を用いてエポキシ樹脂とその硬化剤および硬化促進剤による樹脂の硬化反応の反応機構について検討し、エポキシドの開環反応を基に新規硬化促進剤の設計指針の構築を目的とした。

第二章では、DFT 法を用いて、イミダゾールを用いたエポキシ樹脂の開環反応の反応機構について検討を行った。検討の結果、樹脂の硬化反応の反応機構が明らかになるとともに、イミダゾール硬化剤の設計指針を明確にした。重要な結果は次にまとめた。

- (1) 水素転移はエポキシドと反応を起こしていない別のイミダゾールを介して行われる。
- (2) エポキシドの 1 付加体および 2 付加体の生成における ΔG^\ddagger の値にはほぼ差がなく、このことは V. Jiřová の提案に則している。更に Path 4 および Path 5 の比較から IM によって反応が促進されたことは、彼が報告するイミダゾールの量が増えることで DSC から計測された総熱量が少なくなる傾向と一致する。そして、これらの値は牧内らの報告する活性化自由エネルギーの値とも近く、本検討で明らかとなった反応機構は定性的に実験結果を表せていると考えられた。
- (3) エポキシドの開環に利用される求核種 (IM, 3HEIM, IM⁻) について検討を行ったところ、IM を求核種としたときのエネルギーが一番高く算出され、IM⁻ を求核種としたときのエネルギーが一番低く算出された。そのため、IM に置換基を導入することを検討した。
- (4) 検討の結果、IM の構造において HOMO の軌道エネルギーを操作することで可使用時間あるいはゲル化時間を操作できる可能性を見出した。

第三章では、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開環反応の反応機構を DFT 法により検討した。この反応におけるイミダゾールの役割と設計指針を明らかにした。重要な結果は以下のようにまとめた。

- (1) イミダゾールを用いることで、フェノールとのエポキシド開環反応の ΔG^\ddagger の値が大きく減少した。
- (2) フェノキシドイオンは、5 段階の素反応過程を経て生成される。フェノキシドイオンを求核種とする反応では、系内のフェノールから再びフェノキシドイオンが生成される。これが触媒となり、フェノールとのエポキシド開環反応が繰り返し起こる。
- (3) イミダゾールは最終的な触媒となるフェノキシドイオンを生成後、反応に関与しない可能性が示唆された。
- (4) 求核種の HOMO は ΔG^\ddagger の値に強い影響を与える。
- (5) ゲル化時間は求核性の強さと関係があり、求核性が高いと EO の開環反応が促進されるため、EO の開環反応の ΔG^\ddagger の値を操作すれば、ゲル化時間を操作できる

第四章では、TPP-K を硬化促進剤、フェノールを硬化剤としたエポキシ樹脂の開環反応の反応機構について DFT 法を用いた検討を行った。検討の結果、この反応における触媒の役割と設計指針を明らかにした。重要な結果は次にまとめた。

- (1) 実験化学者より提案されている反応機構とは異なり、まず開始反応では TPP-K の分解後、ホウ素側のフェニル基がフェノールによって置換される。
- (2) 提案では TPP-K がフェノールによる置換反応で開始すると考えられていたが、TPP-K の P-B 間の結合が切れたことで置換反応が進行する。
- (3) 2-フェノキシエタノールの生成は二段階の反応と提案されていたが、一段階で反応が進行する。この反応における ΔG^\ddagger は 19.3 kcal/mol と算出され、分解後容易に進行することが明らかになった。
- (4) TPP-K の B に電子供与性基を付加させた場合、P-B の結合が切れると同時に硬化反応が開始する。
- (5) TPP-K の B に電子求引性基を付加させた場合、P-B が切れても硬化反応が開始しない。
- (6) 置換反応後、ホウ素が硬化反応にどう関与するかについては現在検討をおこなっている。

第五章では、TiOPc の結晶構造の多形について、モデル化した二量体および三量体による物性評価が可能かどうかについて検討した。重要な結果は次にまとめた。

- (1) 計算により算出された構造の原子間距離は実験値をよく表していた。
- (2) 単量体の励起状態エネルギー計算から Q バンドでの吸収波長が算出され、その波長は帰属から HOMO から LUMO への遷移であることがわかった。また、この波長においてフタロシアニンに含まれるベンゼン環部分の炭素が寄与していた。

- (3) 単量体、二量体、三量体のそれぞれの軌道エネルギーを比較すると、LUMO の軌道では大きなエネルギー差が見られなかった。一方で、HOMO の軌道エネルギーには大きな差があり、中でも三量体の HOMO はフタロシアニン環上の軌道が同位相で重なることによる反発が大きく、非常に不安定となった。
- (4) 770 nm 以降の波長は、単量体では算出されなかった。その理由として、フタロシアニン環どうしによっておこる相互作用の波長であるため、単量体では相互作用が起きないため算出されなかった。また、帰属から、フタロシアニン環どうしの相互作用によって形成された π 軌道からの遷移も確認できた。
- (5) TiOPc でも適切にモデルを選択することで、固体中の電子構造を調べることを示した。

本検討の結果、エポキシ樹脂に関してはエポキシドの開環反応について解析を行い、実験事実に基づいた反応機構を発見し、その反応機構を基に、新規イミダゾール、新規硬化促進剤に関する知見から設計指針の構築を行う事ができた。また、機能性色素材料では TiOPc の α -phase に関して結晶構造と吸収波長の関係性について考察を行う事ができたが、設計指針の構築には至らなかった。今後の展望として、樹脂材料では得られたエポキシドの開環反応の知見から一つは本研究で構築した硬化剤・硬化促進剤の設計指針を基に実証実験を通じた設計指針の確認、あるいは分子動力学法などのスケールがより大きいシミュレーションを用いた解析を行い、物性値の予測について検討したいと考えている。そして、機能性色素材料では本研究により、TiOPc の α -phase に関して得られた新たな知見を基に β -phase、C-phase について引き続き調査を行うと同時に、この知見から 2・3 量体による結晶構造を基にした TiOPc 以外の結晶構造の物性値の予想を検討したいと検討している。

謝辞

本研究は山口大学大学院創成科学研究科 隅本 倫徳 准教授のご指導の元に行いました。ご指導、ご鞭撻を賜りましたことを深く感謝いたします。

そして、日々の研究生活において公私ともにお世話になりました反応設計化学研究室の在校生並びに卒業生の皆さんにも深く感謝いたします。