

Theoretical studies on photo/thermal degradation of macromolecules

ホワン, シャオ

<https://hdl.handle.net/2324/7363852>

出版情報 : Kyushu University, 2024, 博士 (理学), 課程博士
バージョン :

権利関係 : Public access to the fulltext file is restricted for unavoidable reason (2)



氏 名	HUANG XIAO			
論 文 名	Theoretical studies on photo/thermal degradation of macromolecules (巨大分子の光/熱劣化に関する理論的研究)			
論文調査委員	主 査	九州大学	教授	青木 百合子
	副 査	九州大学	准教授	村田 亜沙子
	副 査	九州大学大学院工学研究院	教授	多田 朋史

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

プラスチック等の有機高分子材料は、紫外線、熱、酸化等により劣化や変色することがよく知られており、材料の耐久性評価のために耐候性試験が行われる。しかし、試験に時間がかかるため、長期劣化を観測する代わりに、理論的に劣化メカニズムの原理を解明し、劣化防止につながる材料設計を行うことが有意義である。劣化過程については、結合切断が大きく関わっているが、これまでマクロ現象的な理解、あるいはスペクトル測定を基盤とした説が提唱されているに留まり、高精度な量子化学計算により電子状態の立場から解明されている例は殆どない。旧来から提唱されている劣化メカニズム説の妥当性・信頼性を再精査して新たな洞察を提供すること、励起状態の精密な理論化学的解析により、未解明な劣化機構を明らかにすることは、劣化理論における基礎科学の発展のみならず、機能設計や改良に向けた実用化に貢献できる点において有用である。

本論文では、機能性高分子としてポリカーボネートの紫外線劣化、生体高分子として DNA の UV 損傷を取り上げ、それらの劣化損傷メカニズムにおいて、ミクロな立場からの知見を模索している。一方、高分子の熱劣化現象の解明には分子全体に広がった振動を考慮する必要があり、高分子の一部のみで扱えないことから、確立された計算手法が存在しない。そこで、大規模高分子系の効率的量子化学計算に適用できる手法を応用することにより、熱による結合切断の原因究明のための計算手法の模索と解析法の構築、新たな知見の探索に取り組んでいる。

量子化学の立場から、高分子一般に対して、光・熱劣化機構解明および制御方法を探索することを目的とし、本論文では数種の系に対して以下の研究成果を得ている。

- 1) 時間依存密度汎関数 (TD-DFT) 法に基づいて基底状態および励起状態の性質を解析することにより、ポリカーボネートの励起構造と励起反応過程を明らかにしている。その結果、カーボネート (CO_3) 部からフェニル基 π 反結合軌道への電子遷移が CO_3 の主鎖中 C-O 結合の切断を引き起こすことを提唱している。その際、主な電子遷移先の軌道位相より、フェニル基のキノイド化が誘起され、C-O 結合切断に導かれるという光誘起構造変化を裏付ける解析結果を得ている。ここで見出された結合開裂機構は、60 年以上前からの説である CO_3 内 $n \rightarrow \text{CO}_3$ 内 π^* 遷移の効果は全体の一部に過ぎず、主要因は、 CO_3 内 $n \rightarrow$ フェニル基 π^* 遷移であることを新規に示している。
- 2) 置換ポリカーボネートの光分解劣化メカニズムを量子化学的手法により解析し、結合切断への置換基効果を検討している。その結果、フェニル環上の電子求引基は、無置換ポリカーボネートの結合交替とは異なる交替方向へ誘導する影響を与え、主鎖中 C-O 結合切断を抑制す

ることを電子状態から見出している。本解析結果は、耐光性ポリカーボネートを設計する上で有為な情報になり得ることを示している。

- 3) 生体分子の紫外線劣化メカニズム解明のため、DNA グリコシド結合切断の光誘起機構を DFT および TD-DFT 法を用いて検討している。従来の説では、新たに加わる電子誘起的なラジカルアニオン状態でのグリコシド結合切断反応経路が有力とされている。しかし本研究では、電子誘起が存在しない中性での光誘起直接励起反応経路が、より低い反応障壁を与えることを見出している。従来説と異なる知見は、新規薬剤の設計に有意義な情報を提供するものと期待される。
- 4) 熱による高分子の結合切断効果を議論するためには、高分子の安定構造を可能な限り正確に求める必要がある。しかし、高精度量子化学計算による複雑高分子全体の安定構造探索や系全体の振動解析は、多数存在するエネルギー Local Minimum や膨大な計算コストにより困難を極める。そこで、研究室で開発してきた Elongation-構造最適化法を適用した上で局所振動解析を実行することにより、高分子全体の電子状態の下で、注目部分の局所エネルギーポテンシャルおよび振動モードが高精度に得られることを確認している。本手法により、高分子の熱劣化の詳細を高精度量子化学によって取り扱い可能であることを実証し、ポリカーボネートに適用した結果、熱でも光と同じ部分での切断が生じるという解析結果を示している。

以上要するに、本論文は、光・熱による結合切断メカニズム解明および結合切断抑制効果の予測において、電子状態の立場から知見を得る方法を提唱するものであり、耐光性・耐熱性高分子設計への理論化学の活用に寄与するところが大きい。よって、本論文は博士（理学）の学位に値すると認める。