

論文の内容の要旨

論文題目 「Study on the reactivity of active oxygen species with the composite films of methylene blue/water-soluble polymers using quantum chemical calculation」

(量子化学計算を用いた活性酸素種と
メチレンブルー／水溶性ポリマー複合膜との反応性に関する研究)

学位申請者 PASIKA TEMEERASERTKIJ

キーワード：活性酸素種、メチレンブルー、アルギン酸ナトリウム、プルラン、計算化学

活性酸素種 (AOS) は、有機化合物の酸化反応において極めて重要な役割を果たす。これまでの研究から特定のAOSに対してのみ脱色反応が起こるインジケータが報告されている。このインジケータは塩基性色素であるメチレンブルー (MB) とプルラン、あるいはアルギン酸ナトリウムなどの水溶性高分子との複合薄膜であり、AOSの中でも最も酸化力の高いヒドロキシルシラジカル (OH^*) が多量に生成する高湿度条件でのみ脱色反応が起こることが知られている。

本研究では、AOSとこれら複合膜の間で起こる脱色現象を、分子構造を解析することでAOS検出のための指標を得ることを目的として検討を行った。本論文では、メチレンブルーとプルランおよびアルギン酸ナトリウムとAOSの間の分子相互作用を明らかにするために、量子化学計算法を用いて研究を行った。本論文は以下の5つの章で構成されている。

第1章は、研究背景と本研究で用いた分子軌道理論、計算化学的手法の有効性を説明している。計算結果の確認 (出力)、およびプログラムへのコマンド入力のためのデータまたはファイルの入力方法について説明すると共に、この研究の目的とこの論文の構成について説明した。

第2章では、酸化力が高い OH^* を検出するためのMB/プルラン複合薄膜を用いて、MBとプルラン間の分子間相互作用を検討した。計算を行う上で、計算結果の有効性と計算に要する時間にはトレードオフの関係がある。しかし分子の大きさをある程度の大きさにしておかないと信頼できる計算結果を得ることができない。ここでは5つのグルコース単位で表されるプルランモデルを使用して分子軌道 (MO) 計算を実施し、HF / 6-31G (d) レベルで最適化した10個のMB-プルラン複合構造を作成し、MBとプルランの相互作用を特定した。構造解析の結果から、プルラン内のOH基とMB内のイオウ、炭素、および窒素原子間の水素結合形成の可能性が示唆された。また錯体形成のエネルギーについても解析した。

第3章では、MBの脱色メカニズムについて調べるとともに、水溶性高分子としてアルギン酸ナトリウムを用いて、その相互作用について検討した。密度汎関数理論 (DFT) に従い、B3LYP

/ 6-31G (d) 法を用いて、AOSが攻撃してMBの脱色を引き起こす原子の位置を明らかにした。オゾンがMBの脱色を引き起こすメカニズムと、アルギン酸ナトリウムまたはプルランとMBを混合したインジケータがオゾン曝露によって脱色されないメカニズムについて検討した。結果は、安定したMB/アルギン酸ナトリウム複合体構造が、アルギン酸ナトリウムのカルボン酸塩 (-COO) と、MBの硫黄、炭素、および窒素原子との間に分子間相互作用を有しており、これがオゾンによる脱色を抑制することに寄与している可能性があることを示した。

第4章では、OH*とMBおよび水溶性ポリマー（プルランおよびアルギン酸ナトリウム）との化学反応が引き起こす脱色モデルを構築するため、幾何学的特性、最高被占軌道 (HOMO) - 最低空軌道 (LUMO) 、および結合エネルギーを計算した。MB/プルランおよびMB/アルギン酸ナトリウムに対するOH*の反応は、DFT理論に基づくB3LYP / 6-31G (d) を使用して調べた。その結果、オゾンや過酸化水素ではMBとプルランおよびメチレンブルーとアルギン酸ナトリウムの複合体とは反応が起こらないのに対し、OH*はこれら複合体と反応がおこり、MBが脱色されることを明らかにした。

第5章では、第2章から第4章で得られた結果を要約した。

以上のことから、MBと水溶性ポリマーとの間で安定な複合体の構造を推定し、その上で、AOSとこれら安定な複合体との反応性を検討した結果、AOSの中でもOH*が特異的にこれら複合体と反応する化学インジケータの反応機構のモデルを構築できた。