

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和元年6月14日現在

機関番号：32622

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K18733

研究課題名(和文) 計算化学によるセルロース誘導体の光学特性のダイアグラム化と複屈折予測装置の作成

研究課題名(英文) Development of a prediction method and diagram representation of optical properties of cellulose derivatives based on computational chemistry

研究代表者

早川 大地 (Hayakawa, Daichi)

昭和大学・薬学部・助教

研究者番号：20761141

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,200,000円

研究成果の概要(和文)：セルロース誘導体は、液晶ディスプレイの偏光板保護フィルムなどの光学フィルムとして広く活用されている。より優れた光学フィルムを合理的に設計するためには、セルロース誘導体の分子構造と複屈折(すなわちフィルムの縦方向と横方向の屈折率の差)の関係を明らかにする必要がある。本研究では、電子計算機を用いてセルロース誘導体フィルムの複屈折を算出・予測する方法を考案し、これを実行するために必要なコンピュータプログラムを作成した。複屈折既知のセルロース誘導体に対して適用したところ、実験値をよく再現した。本手法は、複屈折未知のセルロース誘導体の複屈折の予測に活用することができ、合理的分子設計への貢献が期待できる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

セルロース誘導体の一種であるセルロースアセテート(CA)は、光学フィルムとして広く工業利用されている。先行研究において、CAの分子構造と複屈折の関係を説明するモデルがマクロな実験結果に基づいて考案されていた。本研究では、考案した手法と計算プログラムを用いて、CAの分子構造と複屈折の波長依存性の関係を原子・電子レベルのミクロな立場から調べた。この結果、先行研究のモデルがミクロな観点からも妥当であることを理論計算により示すことができた。加えて、本手法は複屈折を適切に予測できることがわかったので、複屈折が未知のセルロース誘導体に適用することで、電子計算機を活用した合理的分子設計への活用が期待できる。

研究成果の概要(英文)：Cellulose derivatives are widely used as optical films such as a protective film of the polarizing plate of liquid crystal display. Understanding the relations between the three-dimensional molecular structure of cellulose derivatives and its birefringence are required for the rational design of more advanced optical films. In this work, I developed a new method to predict the birefringence of the films of cellulose derivatives. Additionally, the computer programs to carry out the calculations were developed. The test calculations were carried out for the cellulose derivative whose birefringence is known. The calculated birefringence is in accord with the experimental one. This new calculation method would be a useful tool for the birefringence prediction of the cellulose derivatives and the rational molecular design.

研究分野：計算化学

キーワード：セルロース誘導体 複屈折 計算化学

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

セルロース誘導体は、セルロースの水酸基を様々な官能基で置換することによって得られ、置換する官能基の種類によって様々な機能が付与される。セルロース誘導体の重要な応用例の一つが、液晶ディスプレイの偏光板保護フィルムなどの光学フィルムとしての活用である。既に光学フィルムとして広く利用されているが、より優れた光学フィルムを合理的に設計するためには、セルロース誘導体の分子構造と複屈折(すなわちフィルムの縦方向と横方向の屈折率の差)の関係を明らかにする必要がある。また、複屈折未知のセルロース誘導体について、その分子構造に基づいて複屈折を予測する方法が確立されれば、電子計算機を用いて置換基、置換度、配合などを網羅的に解析し、望みの光学特性を発現する誘導体をデザインする技術へ応用できる。このような”計算機支援の高分子デザイン”は、より多様な分子構造を網羅的に探索できるという利点がある。また、計算機支援によって材料設計が合理化されれば、時間、コスト、および材料開発の過程で生じる環境負荷の軽減などが期待される。

2. 研究の目的

本研究では、計算機支援によるセルロース誘導体光学フィルム設計の実現を目指し、電子計算機を用いてセルロース誘導体フィルムの複屈折を予測する方法の考案、並びにこれを実行するために必要なコンピュータプログラムの作成を目的とした。加えて、本手法を複屈折既知のセルロース誘導体に適用することにより計算方法の妥当性を検証し、同時にセルロース誘導体の複屈折と分子構造の関係をミクロな視点から理解することを目指した。

また、計算により得られた光学特性に関する数値情報を、視覚的にわかりやすく表示し、設計指針を得るためのイマジネーションを与えることもまた計算化学の重要な役割である。そこで本研究では、計算結果を視覚的にわかりやすくダイアグラム化する方法の考案と検証を行った。

3. 研究の方法

セルロースアセテート(CA)は、セルロースのアセチル化により得られるセルロース誘導体であり、光学フィルムとして広く利用されている。本研究では、考案した方法を用いてCAの複屈折を算出し、実験値と比較することで、計算方法の検証を行った。

一軸延伸フィルムの複屈折は、

$$n = n_{//} - n_{\perp} = (1/2)(3\cos^2 \theta - 1) n^0 \quad (1)$$

と書ける。¹ $n_{//}$ は、延伸方向に平行方向の屈折率で、 n_{\perp} は垂直方向の屈折率である。また、 n^0 は、固有複屈折であり、 $(1/2)(3\cos^2 \theta - 1)$ は配向関数である。本研究では、CAの繰り返し単位分子の分極率テンソルから、CAの固有複屈折 n^0 を以下の式を用いて算出した。

$$n^0 = (2/9) \left(\frac{N_A}{M} \right) \{ \langle n^2 \rangle - \langle n \rangle^2 \} / \langle n \rangle \quad (2)$$

ここで、 N_A 、 M はフィルムの密度、アボガドロ数、繰り返し単位分子量である。また、 n^0 はCAの繰り返し単位分子の分極率異方性であり、 $n_{//}$ はCAの分子軸方向の分極率、 n_{\perp} は分子軸に垂直方向の分極率である。本研究では、分極率テンソルを量子化学計算(B97XD/6-311++G(d,p)レベル)により算出し、各成分を用いて $\langle n^2 \rangle$ 、 $\langle n \rangle$ を算出した。 $\langle n \rangle$ は平均屈折率であり、平均分極率 $\langle n^2 \rangle$ を用いて、Lorentz-Lorenz式より算出した。分極率は、既存の量子化学計算プログラムにより算出できるが、1)繰り返し単位分子の側鎖配座異性体の生成、2)分子の1軸配向、3)分極率テンソルを用いた n^0 の算出を実行する計算プログラムは存在しないため、本研究においてFortran言語により作成した。なお、量子化学計算は、Gaussian09プログラムを用いて行った。

Hansch-Fujitaの式は薬物の活性と化合物の物理化学的なパラメータ(疎水性、電子効果、立体因子)とを関係付ける経験的な式であり、薬物の構造活性相関において広く用いられている。² また、Hansch-Fujitaの式を3次元的に図示したものが、Craigの3次元プロットである。すなわち、疎水性、電子効果、立体因子の値をそれぞれx,y,zの3次元にプロットする。例えば、ある生体分子に対して強い活性を示した化合物についてCraigプロットし、これらの点が集まる位置を調べれば、活性を示すのに至適な物理化学特性を求めることができる。また、高分子科学の分野では、ハンセンプロットと呼ばれる手法があり、ハンセンの溶解度パラメータの分散項、水素結合項、分極項の3つについて3次元プロットする。³ ある高分子の良溶媒についてハンセンプロットを行えば、溶媒の至適な物理化学特性を知ることができる。本研究では、これらの古典的な手法に着想を得て、セルロース誘導体の繰り返し単位分子の n^0 と $\langle n^2 \rangle$ の計算値を二次元プロットすることで、セルロース誘導体の光学特性をダイアグラム化することを試みた。

4. 研究成果

セルロースの繰り返し単位は水酸基を3つもつため、水酸基のアセチル化の仕方は全部で7通りある。加えて、6位のアセチル基は9種類の配座異性体(ggG^+ , ggT , ggG^- , gtG^+ , gtT , gtG^- , tgG^+ , tgT , tgG^-)をもつ。上述の方法を用いて、配座異性体を含めた全てのCA繰り返し単位モデルについて、 n^0 を算出した。一例として、全ての水酸基がアセチル化された、置換度(DS)=3のモデル(CTA: Cellulose triacetate)についての計算結果を図1aに示す。

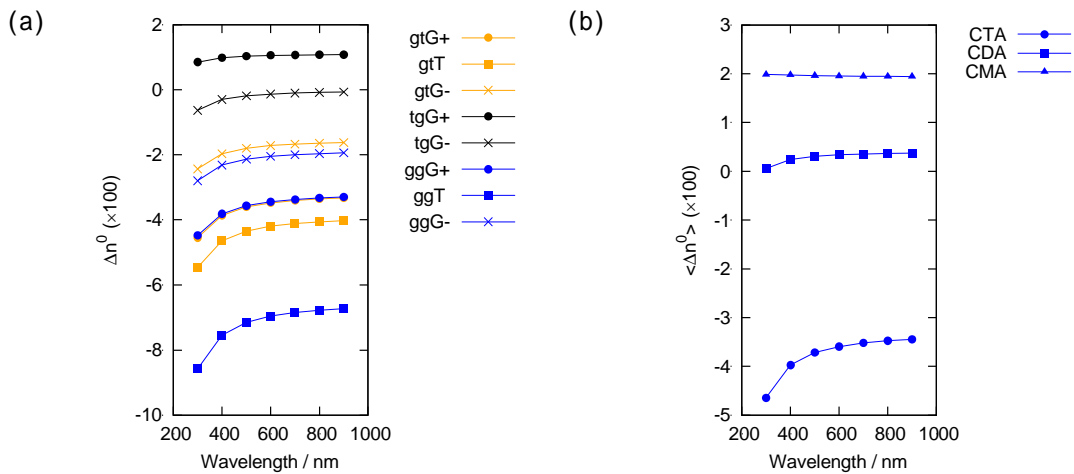


図 1. B97XD/6-311++G(d,p)レベルで算出した CTA モデルの n^0 の波長依存(a)。算出された CTA, CDA, および CMA モデルの $\langle n^0 \rangle$ の波長依存(b)。

図 1 a より、 n^0 の値はアセチル基のコンフォメーションに大きく依存することがわかる。 gg 配座では、 n^0 の値が負の方向に大きく、波長依存性が大きいことがわかる。一方、 tg 配座では n^0 の値は正の方向に大きく波長依存性が小さいことがわかる。この傾向は、2 置換の CDA(Cellulose diacetate)モデル(3 種)と 1 置換の CMA(Cellulose monoacetate)モデル(3 種)においても同等であった。実際の CA フィルムでは、CA 鎖を構成する繰り返し単位が様々な配座をとっており、これらの配座のアンサンブル平均として複屈折が観測されると考えられる。そこで、実験値と比較するために、CTA, CDA, および CMA モデルのそれぞれについて、 n^0 のアンサンブル平均($\langle n^0 \rangle$)を各コンフォーマーのエネルギー差に基づくボルツマン分率を用いてシミュレーションした。この結果を図 1b に示す。CDA および CMA は置換位置の異なる繰り返し単位モデルがそれぞれ 3 種類存在する。本研究では、これらの 3 種類のモデルに対する $\langle n^0 \rangle$ の平均値を図 1b にプロットした。実験により観測されるのは複屈折 n であり、本計算によって算出されるのは固有複屈折 n^0 である。式 1 にも示す通り、複屈折は分子配向に関する項が寄与するため、実験値(n)と計算値(n^0)を定量的に比較することはできないが、両者を比較し、アセチル基の寄与を定性的に考察することは可能である。図 1b より、CTA から CMA へとアセチル化度が減少するに伴い複屈折の値が増大することがわかる。また、波長依存性もアセチル化度の減少に伴い減少することがわかる。先行研究において、「CA において、アセチル基は負の複屈折に寄与し大きな波長依存性を有する。一方、水酸基は正の複屈折に寄与し、波長依存性は小さい。」というモデルが CA フィルムの複屈折の実測値に基づいて提唱されている。⁴ 本計算結果は、この先行研究におけるモデルに矛盾しない。このように、本研究では、CA の繰り返し単位モデルと電子状態計算を用いたミクロな計算データからボトムアップ的にフィルムの複屈折値($\langle n^0 \rangle$)を予測し、マクロな実験結果と同等の結果に至った。この結果は、本研究において二つの観点から重要である。第一に、計算結果が実験値と(定性的に)一致したことから、CA 以外の多糖誘導体の複屈折予測への本手法の活用が期待できる。二点目は、CA について、実験データに基づいて提唱されていた前述のモデルが、原子・分子レベルのミクロな観点からも妥当であることを理論計算によって示すことができたことである。

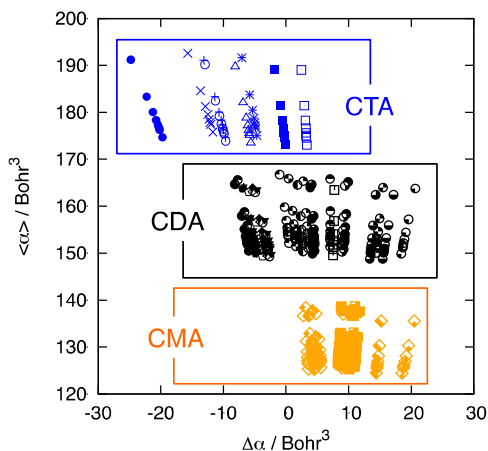


図 2. CA 繰り返し単位の $\langle n^0 \rangle$ と $\Delta\alpha$ の二次元プロット

次に、セルロース誘導体の繰り返し単位の n と α の計算値を二次元プロットすることで、セルロース誘導体の光学特性をダイアグラム化(ここでは広い意味で「ダイアグラム化=図示すること」と捉えてほしい)することを試みた。 α はフィルムの屈折率と関係し、 n は複屈折と関係するため、高分子フィルムの光学特性の特徴を図示するのに適切であると考えられる。CA の繰り返し単位の n と α の計算値を二次元プロットした図を図 2 に示す。これは、各モデル分子のすべての配座異性体の計算結果を同時にプロットしたものである。また、波長を変えて計算した結果も含めすべての計算結果をプロットした。 α 値は、アセチル基の置換位置とコンフォマーに関係なく DS に依存し、 α 軸方向に CTA, CDA, CMA の 3 つのクラスターを形成することが、図 2 よりわかる。 n の値はコンフォメーションへ依存性が大きいことから、CTA, CDA, CMA で一部オーバーラップするが、CTA < CDA < CMA とアセチル化度が下がるにつれて n が増大する(すなわち n も増大する)傾向を確認することができる。結果的に、この 2 次元プロットから、置換度の異なる CA モデルの複屈折に関する特徴を視覚的に抽出でき、DS が変化する際の傾向も抽出できることがわかる。

以上、本研究では、電子計算機を用いてセルロース誘導体フィルムの複屈折を算出・予測する方法を考案し、これを実行するために必要となるコンピュータプログラムを作成した。CA に対して計算を実施したところ、実験値を定性的に再現することができ、先行研究で提唱されていたアセチル側鎖と複屈折の関係についてのモデルが、計算化学を用いたミクロな観点からも妥当であることを示すことができた。このことから、本手法が他の多糖誘導体の複屈折予測に活用できると期待される。また、CA 繰り返し単位の n と α の計算値を二次元プロットすることで CA フィルムの光学特性をダイアグラム化した。この結果、CA の複屈折の特徴と置換度の寄与を視覚的に抽出することができた。本研究を通して開発された方法は、今後セルロース系ポリマーの構造物性相関研究や計算機支援の光学フィルム設計への活用が期待できる。

<引用文献>

- 1) Yif W. Gedde, Polymer Physics, Kluwer academic publishers, Dordrecht, 1999
- 2) 橘高敦史、創薬科学・医薬化学、化学同人、京都、2013
- 3) Charles M. Hansen, The three dimensional solubility parameter and solvent diffusion coefficient Their importance in surface coating formulation, Danish Technical Press, Copenhagen, 1967
- 4) M. Yamaguchi, K. Okada, M. E. A. Manaf, Y. Shiroyama, T. Iwasaki, K. Okamoto, Extraordinary wavelength dispersion of orientation birefringence for cellulose esters, Macromolecules, 42, 2009, 9034-9040.

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

Daichi Hayakawa; Hiroaki Gouda; Shuichi Hirono; Kazuyoshi Ueda, DFT study of the influence of acetyl groups of cellulose acetate on its intrinsic birefringence and wavelength dependence, Carbohydr. Polym., 査読有, 207, 2019, 122-130.

〔学会発表〕(計 2 件)

早川大地、合田浩明、上田一義、セルロースアセテートのアセチル基が固有複屈折へ及ぼす影響の計算化学による検討、セルロース学会第 25 回年次大会、2018

早川大地、広野修一、上田一義、セルロース誘導体の側鎖が分極率異方性に及ぼす影響の計算化学による評価、セルロース学会第 23 回年次大会、2016

〔図書〕(計 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

出願年:

国内外の別:

取得状況(計 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：
ローマ字氏名：
所属研究機関名：
部局名：
職名：
研究者番号（8桁）：

(2) 研究協力者

研究協力者氏名：
ローマ字氏名：

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。