

〔重点領域研究開発事業〕

新規バイオプラスチックに関する構造のシミュレーション

阿知良 浩人、今井 岳志

1 目的

兵庫県立工業技術センターで開発された様々な油脂や廃油を原料にすることが可能な新規バイオプラスチック「FADP」¹⁾は親水性と親油性の両方の性質をもち、様々な材料と複合することで耐熱性や力学特性などを向上させることのできる環境配慮型の材料である。この材料のいくつかの性質については実験的に評価されているものの、ヘテロな高分子材料であることから、天然のポリマーであるリグニンなどと同様に、構造解析が困難である。すなわち実測による部分的な構造解析のみでは分子構造の推測や反応機序に関する予測が極めて難しく、量子化学計算による理論的な絞り込みを必要としている。本研究では、FADP で想定される架橋構造をコンピュータで作成してシミュレーションを行い、計算によって得られる安定な分子構造の候補を、質量分析や FT-IR 解析等の実測値から予想される構造と比較することで、次第にその反応機序を明らかにしていく。今年度は量子化学計算に基づく FADP のモノマー構造の候補の構造最適化計算および質量分析の結果について報告する。

2 実験方法

2.1 量子化学計算

FADP のモノマーの構造は分子モデリングソフトウェア「Winmostar V11」(株式会社クロスアビリティ)によってインプットファイルを作成した。構造最適化計算・振動解析・紫外可視光吸収スペクトルの計算はスーパーコンピュータ富岳にコンパイルされている Gaussian 16 を用いた。全てのモデル構造の電荷は中性、スピン多重度を 1 とし、全ての原子の基底関数を 6-31G*に設定して計算手法は B3LYP 法を用いた。紫外可視光吸収スペクトルの計算は時間依存性密度汎関数法 (TD-DFT) によって計算を実施した。

2.2 質量分析

リノール酸を 280°C 大気下で攪拌しながら 60 分加熱することで部分的に酸化重合を進行させ、エレクトロスプレーイオン化法を適用した質量分析計 (ESI-MS) で測定可能な範囲内 (MW 50-1200 程度) の重合初期の生成物の作製を試みた。また、比較対象として炭化が起き難い 25°C の比較的穏やかな条件下で 6 ヶ月静置した、同程度の重合度 (粘度換算) の透明なリノール酸重合物を対照とした。これらの試料 10 mg を 10 mL のメタノールに溶解させ、20,000G で遠心分離後の上清を分取し、UPLC-ESI-MS (Waters, Acquity H class plus - Acquity QDa) に供した。成分の分離は 100 mm の C18 カラム下で、10 mM 酢酸アンモニウム水溶液 (pH 3.6) およびアセトニトリルを移動相としたグラジエント法によって実施し、質量分析はコーン電圧 15 V のポジティブモードにて実施した。

3 結果と考察

3.1 構造最適化に基づく反応機序の予測

図 1 に示す従来から考えられている FADP の反応機構によれば、原料の一つであるリノール酸を出発物質とすると、二重結合の間に挟まれている水素と炭素の結合が切れてラジカルが発生し、その部分が活性種となって架橋構造の形成が進行する。FADP は炭素繊維とのなじみがよく、複合化することで材料の力学特性を変調することができることも実験的に明らかとなっている²⁾。その理由として、

FADP の反応の進行により炭化のプロセスでもある Diels- Alder 反応 (図 2 a) や脱水素反応³⁾ を経た芳香族炭化水素の形成が進行し、最終的には図 2 b のように炭素繊維の分子骨格に類似した構造を部分的に形成しているという仮説を考えた。FADP のモデル構造を作成する際、リノール酸二分子あるいは三分子で芳香族環が形成されるようなもの (図 2b) をいくつか作成し、構造最適化計算を実施した。これらの構造最適化計算は完了しており、それぞれの分子量の理論値は 550~840 程度であった。図 1 の反応機構において、リノール酸のラジカルが発生する部位で結合が開裂し分解が起こることも知られている。その分解物 (例えば、1-hexanal や 2,6-decanedinal) とリノール酸の Diels-Alder 反応および炭化反応の可能性も考慮してそれらの候補 (図 3) の構造最適化計算も実施した。その時の分子量の理論値は 428~510 程度であった。

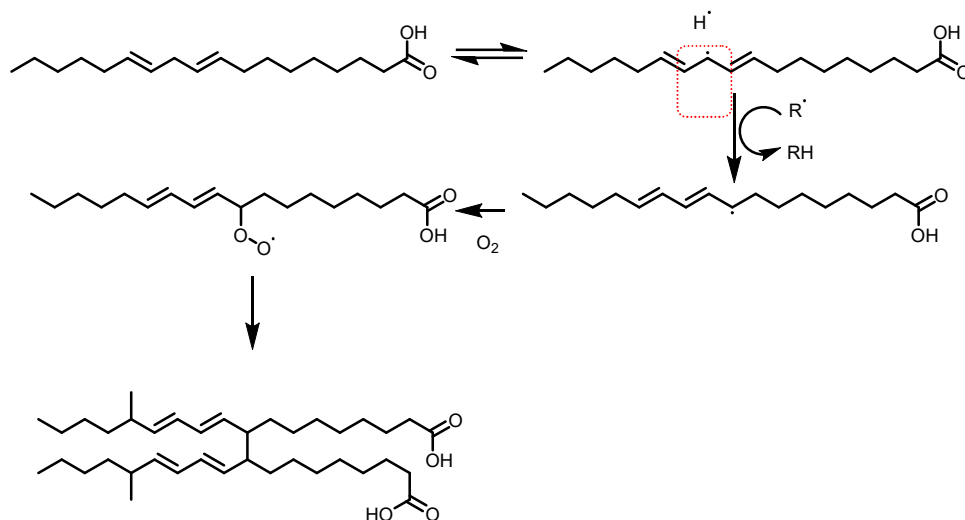


図 1 FADP の反応機構 (先行研究)

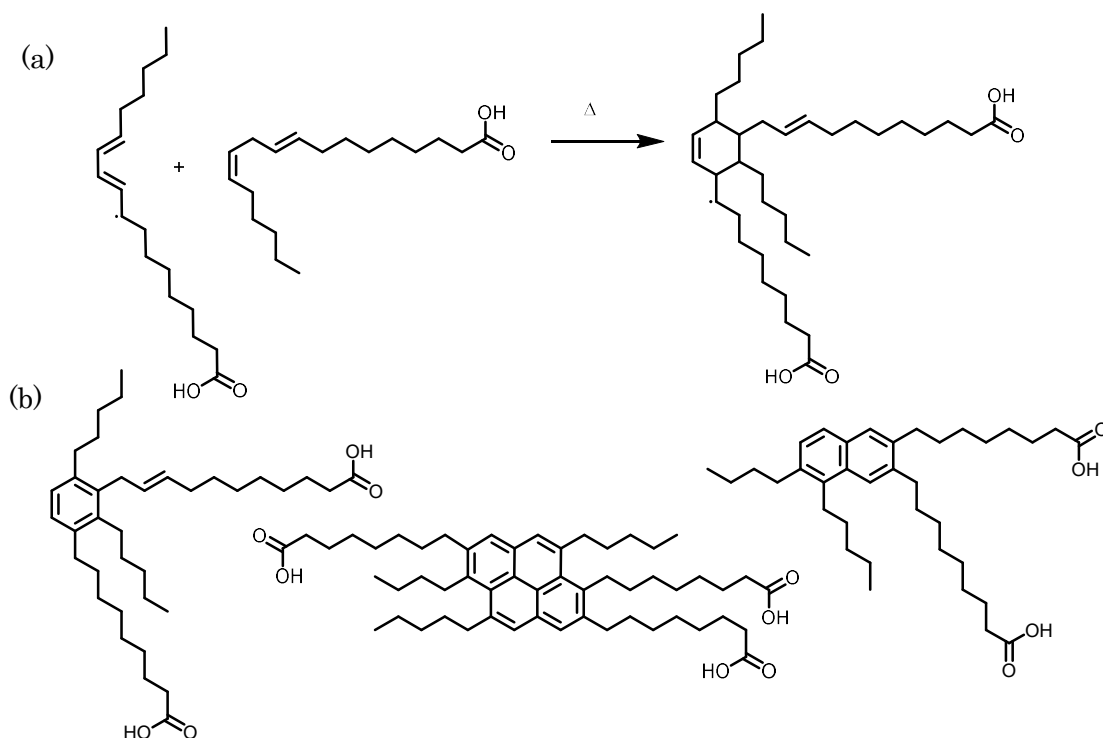


図 2 (a) Diels-Alder 反応 (b) 芳香族環が形成された時の分子構造の候補

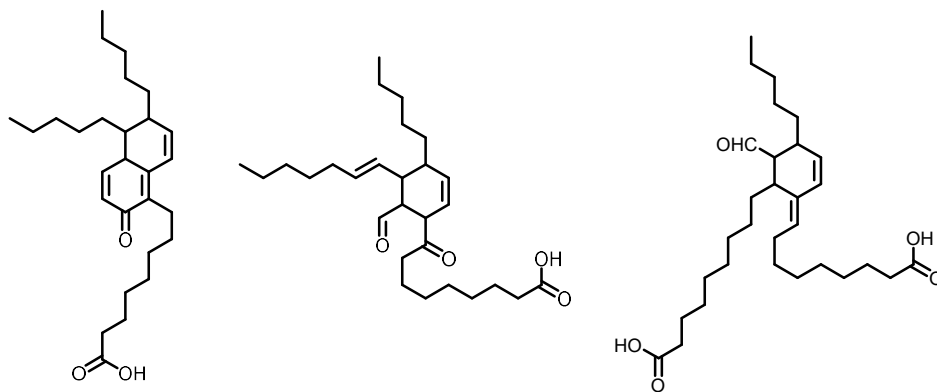
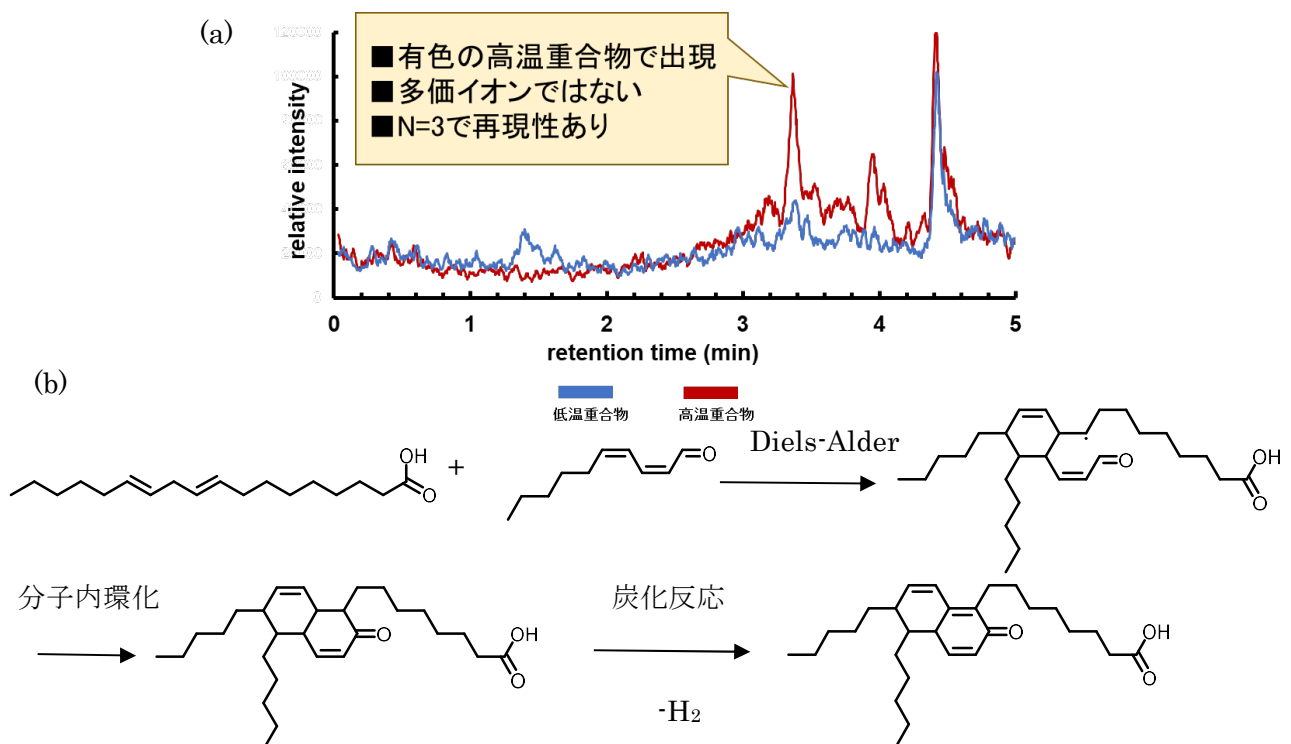


図3 分解物とリノール酸で形成された化合物の候補の例

3.2 質量分析による構造の推定

UPLC-MS による分析（図4 a）では、リノール酸を 320℃で加熱攪拌したもの（高温重合物）と室温状態のもの（低温重合物）を比較した。いくつかの有望なピークは高分子域の FAD 多価イオンピークと溶出時間が重複してしまい、判別がつかなかったが、高温重合物の重複の無い溶出時間域において m/z 429.5 の、候補分子の一つ（図3左）と一致するピークが観測された。この結果から、リノール酸と分解物との Diels-Alder 反応を介した炭化初期の反応（図4 b）が進行していることが示唆された。

図4 (a) リノール酸の高温重合物（赤線）と低温重合物のクロマトグラムの比較 (m/z 429.5)

(b) 分解物とリノール酸との反応機構

3. 3 量子化学計算による分光分析のシミュレーション

炭化が FADP の合成に並行して進行するのであれば、FADP 中の芳香族環が増加するため、スペクトル解析によって反応の進行度合いを管理できる可能性がある。そのためにはまず、量子化学計算によってスペクトルの定量的な帰属をする必要がある。図5のように、芳香族間を含む様々なリノール酸二量体のモデル構造の最適化計算を実施した。芳香族環の伸縮振動に由来するピーク（図6）は $1600\sim 1700\text{ cm}^{-1}$ 付近に観測される。しかし、芳香族環の数を増やしてもそのピーク強度は非常に弱く、検量線を作成するには困難であると判断した。一方で、紫外可視光吸収スペクトルのシミュレーション結果では（図7）、芳香族環の数が増加するにつれて、吸収バンドが長波長側にシフトしていた。また、ナフタレン環を基準とした時に芳香族環の配置の場所によっても吸収バンドに影響することも顕著に現れた。これらの結果を基に、FADP モノマーに含まれる芳香族環で互いに隣接している π 結合の数（図8aの赤線）を横軸とした時に吸収極大波長およびその波長の振動子強度（Oscillator strength; Oss. Stre.）のプロット（図8b）を作成した。一つの分子で3種類の吸収極大波長と振動子強度が得られるので、それらの数を平均したものでプロットした。どちらも π 結合の数の増加につれて比例的に増加する傾向がみられた。この結果から、FADP に含まれる芳香族環の数を半定量的に算出するための推定式を導出する可能性を見出した。

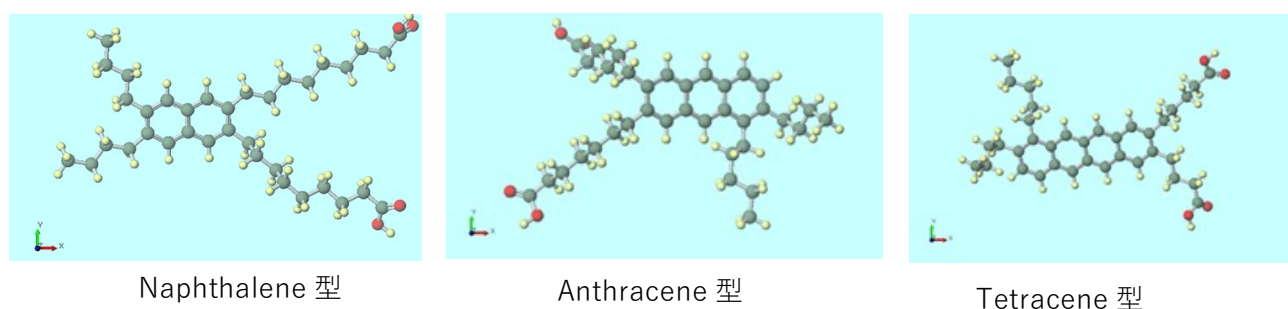


図5 リノール酸二量体で作成した様々な芳香族環をもつ FADP モノマーの分子構造の例

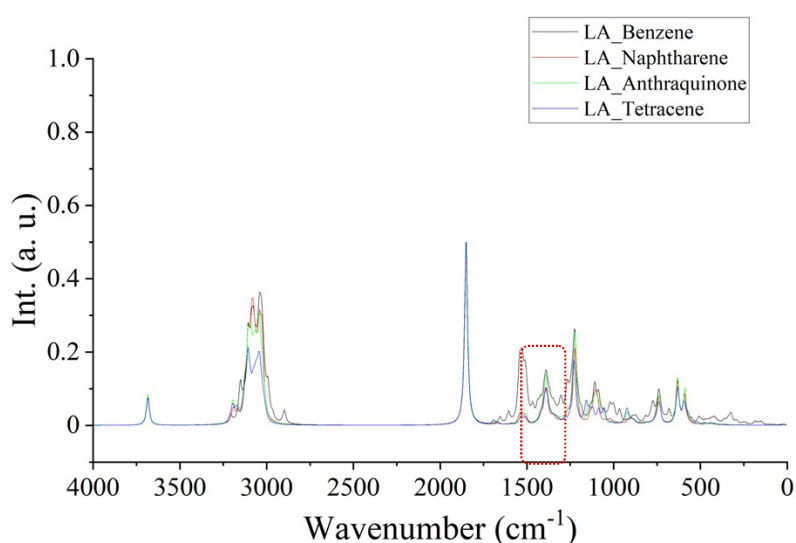


図6 様々な芳香族環をもつ FADP モノマーの FT-IR のシミュレーション結果。赤線領域：芳香族環 (C=C) の伸縮振動

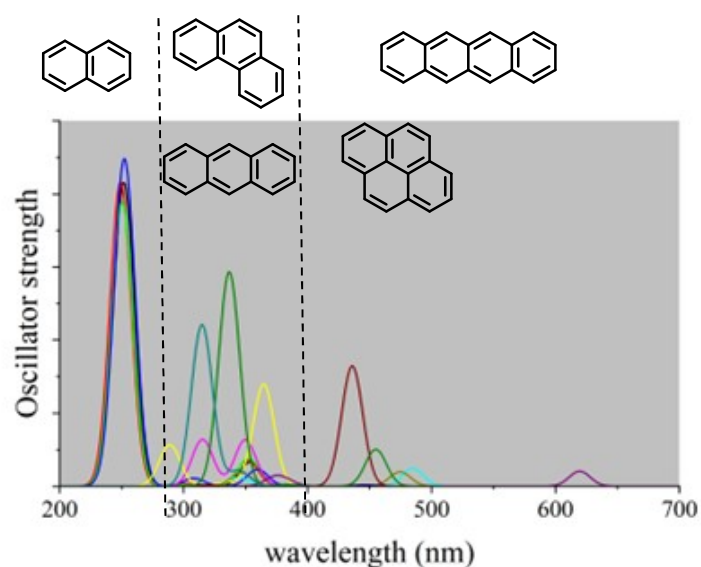


図7 様々な FADP モノマーの紫外可視光吸収スペクトルのシミュレーション結果。点線の領域は FADP モノマーに含まれる芳香族環の数の違いに由来する吸収バンド

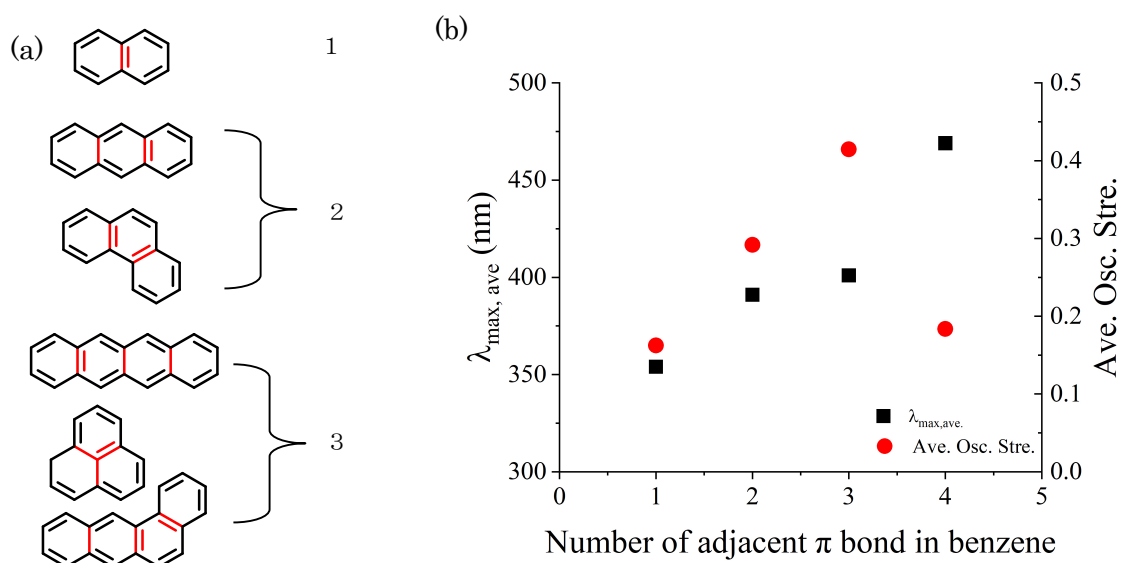


図8 (a) FADP に含まれるベンゼン環同士が隣接している時の π 結合の数のえ方
(b) プロット図。 π 結合に対する吸収極大波長 (■) および振動子強度 (赤●) の相関関係

4 結論

量子化学計算において様々な FADP のモノマーのモデル構造を作成し、構造最適化計算を行った。数ある候補の中から、炭素繊維と馴染みやすいとされる FADP の部分構造を推定することができた。また、分光分析のシミュレーションから FADP に含まれる芳香族環の数を半定量的に評価するための推定式を導出する可能性を見出した。今後はその部分骨格をもつ FADP を用いて分子動力学シミュレーションを計算することにより、炭素繊維とのなじみやすさを明らかにする予定である。

5 謝辞

本研究の一部（量子化学計算）は、理化学研究所計算科学研究センター（R-CCS）が提供するスーパーコンピューター「富岳」の計算資源の提供を受けて実施した（課題 ID: hp240246）。

参考文献

- 1) 特願 2021-136209
- 2) 特願 2022-152858
- 3) 炭素 1965 年 41 号 p. 36-38 DOI; <https://doi.org/10.7209/tanso.1965.36>

（問合せ先 阿知良 浩人）

（校閲者 兼吉 高宏）