博士論文要旨

計算化学を用いた
セルロースおよびセルロース誘導体の構造と特性の評価

Evaluation of the structure and properties of the cellulose and cellulose derivatives by using computational chemistry

横浜国立大学大学院

工学府

早川　大地

Daichi Hayakawa

2015 年 3 月

論文要旨

セルロースは、地球上に最も豊富に存在する有機高分子であり、再生可能材料としての利用や新規エネルギーとしての利用を目指す研究が近年活発である。また、セルロース分子中の水酸基を化学的に置換することで機能を付与したセルロース誘導体は、フィルムや分離カラム等の高機能材料として広く利用されており、今後更なる機能性の向上と有効利用が期待される。

本論文は、セルロースの工業利用を進めるうえで頻繁に問題となる構造と物性の課題について計算化学を用いて検討した結果を述べたものである。本論文は、以下の六章から構成されている。第一章の「緒言」では、当該分野に関するこれまでの研究背景とその課題を示し、本研究の目的・意義について論じた。第二章の「計算化学の手法についての概説」では本論文全体にわたって使用する分子動力学法と量子化学計算について、その基礎と解析方法について概説した。第三章の「セルロースⅠβ型およびⅡ型結晶中の水素結合の構造とダイナミクス」では、セルロースの結晶構造について検討した。セルロースはいくつかの結晶多型を有し、セルロースの有効利用のためにはその構造の理解が重要であるが結晶中の水素結合ネットワーク等に不明な点が多い。本章では、多型の内、最も重要なセルロース Iβ型および II 型結晶中の水素結合ネットワークの構造と熱的な挙動を計算化学的に検討した。水素結合に関与する原子の運動のパワースペクトルを算出し、実験により得られている IR スペクトルと比較することでこれまで提案されている水素結合モデルの妥当性を評価した。その結果、セルロース Iβ型で提案されている２種の水素結合パターンの内、Iβ(A)はIβ(B)よりも安定な結晶構造であり、II 型においては、II(B)は II(A)に比べわずかに安定であるが差は小さく、安定性の違いは鎖間相互作用に由来していることが明らかになった。第一原理 MD により各水素結合パターンの熱運動について検討すると、Iβ(B)では水素結合構造が壊れてしまうこともわかった。更に、実験的に得られる IR スペクトルの各ピークを計算結果に基づいて帰属することができた。これらの結果からIβ(A),II(A),II(B)の三つが妥当なモデルであることがわかった。第四章の「セルローストリアセートⅡ型結晶の溶解メカニズム」ではセルロースの誘導体であるセルローストリアセート(CTA)のナノサイズのモデルを作成し、DMSO 溶媒中での溶解過程をシミュレーションで観測し、その溶解のメカニズムを検討した。CTA は液晶ディスプレイの保護フィルムとして広く用いられている。しかし、CTA は熱可塑性を持たない上に溶媒への溶解性も悪いため、溶解性を向上することが、工業的に重要な課題である。定温定圧アンサンブルで分子動力学シミュレーションを行った結果、CTA 鎖が結晶本体から解離・溶解していく様子を再現することができた。結晶中の CTA 分子間には、アセチルメチル水素(CH)とカルボニル酸素(C=O)の間に CH/O 相互作用が形成される。溶解過程における CH/O の相互作用距離の変化を解析した結果、CH/O の切断に伴い分子鎖が溶解していくことがわかった。また、溶媒和した溶媒分子数の解析より、CH/O の切断に伴い鎖間に溶媒が浸透し溶媒和する様子が明らかになった。第五章の「セルローストリアセートのアモルファス構造中の分子構造と複屈折の関係」ではセルロースアセートフィルム中の分子構造と、複屈折の関係を分子動力学

シミュレーションにより検討した。CTA は光学的等方性に優れるため、この点を利用して液晶ディスプレイの保護フィルムとして広く利用されている。しかし、CTA のフィルム中の分子構造と、発現する光学特性との関係は明らかになっていない。そこで、分子動力学法を用いて、アモルファス CTA 構造モデルを作成し、一軸延伸を行うことで、実在の CTA フィルムを模倣したモデルとした。一軸延伸 CTA モデル中のモノマーユニットの分子内座標系軸と、延伸モデルの座標系とのなす角を算出することで、配向関数を求めた。これらを基にフィルムモデル全体の複屈折を評価した。フィルム構造中の側鎖アセチル基のコンフォメーションを考慮し、モデル全体の複屈折を評価すると、負の複屈折となり、実験値とも良い一致を見せた。第六章は本研究の結果、今後の展望を述べ研究の総括とした。

以上、本論文は、「計算化学を用いたセルロースおよびセルロース誘導体の構造と特性の評価」と題し、セルロース結晶の構造から、CTA の溶解機構、アモルファス CTA 延伸フィルムの複屈折に至る一連の過程について、計算化学的に検討したものである。