OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	高分子の構造解析
Author(s)	高橋, 泰洋
Citation	大阪大学大型計算機センターニュース. 1979, 33, p. 43-52
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/65412
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

資　料

高分子の構造解析

大阪大学理学部
高　橋　泰　洋

はじめに

信頼度因子（Reliability factor, R－factor, $R=\Sigma \left||F_o|-|F_c|\right| / \Sigma |F_o|$, F_o, F_c：構造因子の実測と計算値）を、結晶学では、得られた構造の信頼性を示すのに使います。約10年前の事ですが、ある高分子の雑誌に投稿したところ、レフェリーから、信頼性が増すにつれて値が小さくなるのに、信頼度因子というのはおかしいという注文がついて、それ以後、discrepancy factor という言葉を使うようになりました。また、ある時、高分子としては非常に結晶性も配向も良い試料ができ、そのX線繊維写真を、低分子単結晶をやっている方に見せたところ、これでも結晶かと言われたという話を田所教授から伺った事があります。ともかく高分子の構造解析は、高分子の分野でも、結晶学の分野でも一種の継子扱いを受けていたような気がします。一方、低分子単結晶の構造解析におけるここ１０年余りの進歩は目をみはるものがあり、あるものについては単結晶を作りさえすれば、結晶構造の図まで電子計算機が書いてくれるというような状態になってきました。良く知らない方は、高分子の構造解析についても同様に思うらしく、高分子の構造解析は一つどれ位の値段で出来ますか、とバーゲンセールと間違っているのではないかと思うような質問をされ、相手をぶんなぐってやりたいと思った経験を持っております。しかし、最近は、電子計算機のソフト、ハード両面における進歩もあって、合成高分子も含めて、核酸、ポリサッカライド、繊維状蛋白質等、非常に復雑な繊維状物質の構造解析が盛んに試みられるようになり、徐々に、問題の難しさが理解されて来つつあるように思います。また、繊維状物質の構造解析を行っている研究者が集まり、討論しょうという動きもでています。

高分子の構造解析の特徴

現在のように複雑な繊維状物質の構造解析が可能になったのは、全く電子計算機のおかげです。しかし、高分子の構造解析法そのものは、本質的に、昔ながらの試謬法で、電子計算機はあくまでも補助手段にすぎず、より複雑なものについて、系統的に取り扱い、労力を少なくし、見落しをなくすという点で役立っているにすぎません。

高分子の構造解析が難しく、今なお試謬法によって行われるというのは、繊維試料のもつ性格とそれによって生ずるX線回折図の特徴に帰する事ができます。繊維試料は簡単に言って結晶領域と

非晶領域からなり、結晶領域においても多くの乱れを含んでいます。また、クリスタリットの大きさも100～200Å と小さく、クリスタリットのc軸（分子鎖軸）が繊維軸方向に並んで配向するものの、その配向は完全でなく、それ以外の配向は全くランダムであるという性格を持っています。したがって、繊維試料によるX線回折図においては、観測される反射の数が少なく（通常、合成高分子の場合、40～50個）、反射強度は弱く、強度を精度良く測定する事が困難です。また、単結晶の回転写真に対応する、いわゆる繊維図形しか得られないため、本来独立した反射がいくつも重ってまいります。

高分子の構造解析をフローチャートに書いてみようと試みましたが、非常に難しく、結局、簡単にフローチャートに書けないから試謬法で解析が行われると言う事に、改めて気が付いた次第です。とにかく、高分子の構造解析のプロセスは主として次の5段階に分ける事が可能です。

1. 単位格子の決定
2. 空間群の決定
3. 分子モデルの設定
4. 結晶構造モデルの設定
5. 結晶構造モデルの改良

これら構造解析の各段階は、決して単純な順序で行われるのではなく、極めて複雑に入り組んでおり、場合によっては何度も反復検討されます。そして、4，5の段階、場合によっては3の段階で実測と計算強度の比較を行って、“信頼度因子が20％以下になれば結晶学者はその構造が正しいものと信ずる”という事になります。しかし、世の中、そうそう甘くなく、私自身、数年来うまく行かなくて、かかえている問題がいくつもあり、ものによっては化学構造が違うのではないかと化学分析に出したものすらあります。これら各段階で、それぞれに電子計算機が活用されていますが、ここ数年、電子計算機がめざましく利用されているのは、3，4の分子、結晶構造モデルの設定へのエネルギー解析の応用と、5の結晶構造モデルの改良における束縛条件下での最小自乗法（the constrained least－squares method）の利用です。いずれの方法も、高分子によって得られる強度データが、先に述べたように量質共に不充分なため、結合距離、結合角、非結合原子間相互作用について、他から得られる情報を構造解析に当って活用しょうとするものです。以下に、高分子の構造解析におけるエネルギー解析と束縛条件下の最小自乗法について簡単に説明しましょう。

エネルギー解析

エネルギー解析については、いくつもの成書〔1〕がでており、詳しくはそれらを参照していた

だくとして、ここでは高分子の構造解析への応用という事で簡単に説明したいと思います。

エネルギー解析というのは、非結合原子対、内部回転角などに、半経験的なポテンシャル関数を設定し、エネルギー的に安定な構造を得ようとするものです。非結合原子間相互作用については、主として次の2種の形が使われます。

Buckingham6－exp型関数

$$V(r_{ij}) = A\ exp(-B\,r_{ij}) - C/r_{ij}^{6} \qquad (1)$$

Lenard－Jones 6－12型関数

$$V(r_{ij}) = D/r_{ij}^{12} - E/r_{ij}^{6} \qquad (2)$$

ここでr_{ij}は非結合原子間距離で、A, B, C, D, Eは対をなす原子あるいは原子団に固有な値です。また、内部回転ポテンシャルとしては、次のような形が用いられます。

$$V = V_0(1 \pm cos\,n\tau)/2$$

ここで、τは内部回転角、V_0は内部回転バリアーの高さであり、nは考えられる極小の数で、単結合の場合、通常3が用いられます。さらに、結合距離、結合角に大きな歪がかかると予想される場合には、それらも2次関数の形で考慮に入れる場合があります。

1本の高分子鎖について、ポテンシャルエネルギーを計算する場合、通常、結合距離、結合角は一定とみなしますので、コンフォーメーションは内部回転角のみによって決定される事になります。ところが、非結合原子間相互作用は距離の関数として与えられるため、直交座標で計算する方が便利です。したがって、分子内座標、すなわち、結合距離、結合角、内部回転角を直交座標に変換する必要が生じます。原点原子に固定した座標系で表わしたj番目原子の座標(X_j^o, Y_j^o, Z_j^o)は分子内座標によって次式で与えられます(図1)。

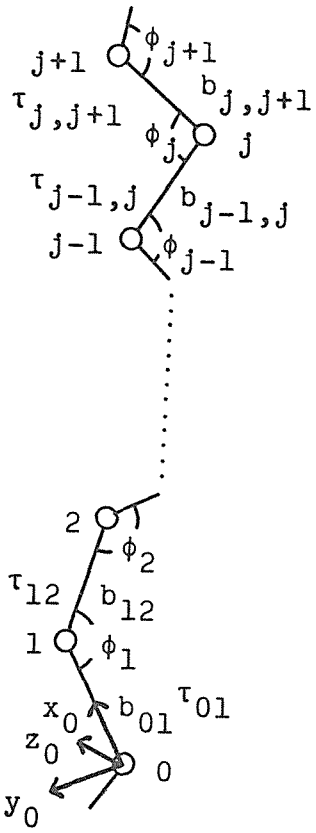


図 1

$$X_j^o = A_{01}\ A_{12}\ A_{23}\ \cdots A_{j-2,\,j-1}\ B_{j-1,\,j} + \cdots + A_{01}\ B_{12} + B_{01} \quad (4)$$

$$A_{ij} = \begin{bmatrix} -\cos\phi_j, & -\sin\phi_j, & 0 \\ \sin\phi_j\ \cos\tau_{ij}, & -\cos\phi_j\ \cos\tau_{ij}, & -\sin\tau_{ij} \\ \sin\phi_j\ \sin\tau_{ij}, & -\cos\phi_j\ \sin\tau_{ij}, & \cos\tau_{ij} \end{bmatrix}$$

$$B_{ij} = \begin{bmatrix} b_{ij} \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

ここで、b_{ij}, ϕ_j, τ_{ij}はそれぞれ結合距離、結合角、内部回転角です。

実際にエネルギー計算を分子あるいは結晶構造モデルの設定に応用するには、２種の方法が使われています。第１は一種のじゅうたん爆撃で、あらゆる可能な変数を変化させて計算し、安定な分子あるいは結晶構造モデルを求めようとするものであり（エネルギー図法）、第２には、ある仮定した構造あるいは近似的な構造から出発して安定な構造を求めようとするものです（エネルギー最小化法）。第１の方法は、全く構造の未知な場合に、分子モデルを設定しょうとするのに良く用いられます。また、第２の方法は、変数の数が多い場合に使われ、最近は次に述べる束縛条件下での最小自乗法に組み込んで使われます。

１．エネルギー図法

これは一種のモンテカルロ法ですので、時間とお金の節約のため、変数の数をどれだけ減らせるかあるいはいかに減らすかが問題です。したがって、繊維周期はもちろん、分子の対称を利用し、あるいは、類似化合物におけるコンフォーメーションン等も参考にして変数の数を減らします。そのため（４）式に基づいて、分子内座標と繊維周期あるいは分子の対称との関係を示す式がいくつも報告されています。

例として、草薙らによって解析されたポリエチレンオキシベンゾエートα型〔２〕の分子モデル設定の経緯を示してみましょう。ポリエチレンオキシベンゾエートは栄輝（A－tell）という商品名で知られ、次のような化学構造を持ちます。

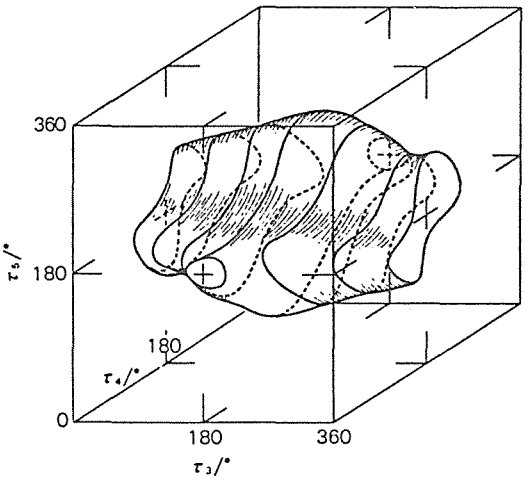
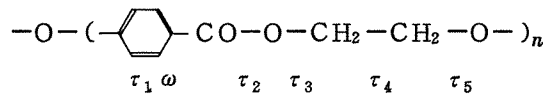


図２．ポリエチレンオキシベンゾエートα型の分子の可能なコンフォーメーション。



ここで、τ_1はベンゼン環をはさむ酸素原子と炭素原子の間を事実上の化学結合とみなしたときのその周りの内部回転角で、ωはベンゼン環とエステル基のなす角度です。分子の骨格のコンフォーメーションはτ_1〜τ_5の5個のパラメーターによって決まる事になります。しかし繊維周期と空間群$P\,2_1\,2_1\,2_1\ -D_2^5$から要請される分子の対称（2／1）らせん、および低分子モデル化合物から類推して$\tau_2 = 180^\circ$として良いと考えられますので、分子のコンフォーメーションは、図2に示したτ_3, τ_4, τ_5を座標軸とする3次元空間における閉曲面で示されることになります。したがって、τ_3とτ_4の値を決めれば、閉曲面との交点としてτ_5は自動的に決まります。さらに、ωはほぼ-10°から$+10^\circ$の範囲内にある事が知られていますので、まず$\omega = 0^\circ$としてポテンシャルエネルギーを計算し（図3）、得られた7個のエネルギー極小について、ωを変数として計算を行ない、結局、7個の分子モデルを設定しています。

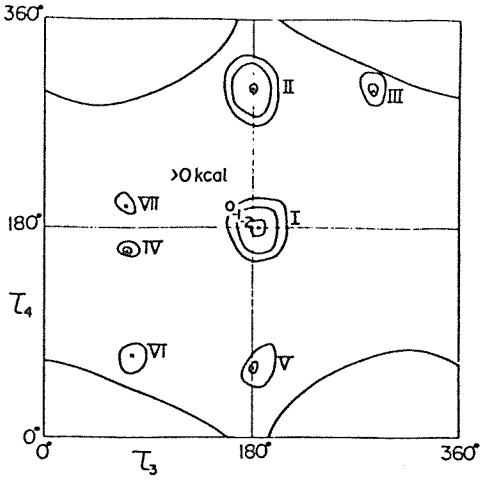


図3　ポリエチレンオキシベンゾエートα型分子のポテンシャルエネルギー。

適切なポテンシャル関数と変数を選びさえすれば、可能な分子モデルを見逃す事なく選び出せるというのがこの方法の利点です。しかし、結晶中において、分子は分子内相互作用だけでなく、分子間相互作用の影響をも受けており、ものによってはこの影響が無視できない程大きい場合があります。事実、例として上げたポリエチレンオキシベンゾエートα型の場合も、分子モデルと最終的に得られた構造との間にはかなり大きな差があり、分子間相互作用も考慮に入れて次に述べるエネルギー最小化法を使う事により、はじめて解析がなされました。

2．エネルギー最小化法

エネルギー最小化法としては、Newton−Raphson 法とWilliams による最小自乗法〔3，4〕の2種が用いられています。前者では、ポテンシャル関数(1), (2), (3)式をそのままの型で取り扱えるという利点はありますが、構造解析におけるモデル設定には後者のほうがより適しているように思います。最小自乗法でエネルギー最小化を行なうには、ポテンシャル関数を2次関

数で近似し、そして、ポテンシャルエネルギーEが最小となる構造を求めるわけです。

$$E=\sum_j k_j^{\tau}(\tau_j-\tau_j^0)^2+\sum_{ij} k_{ij}(r_{ij}-r_{ij}^0)^2 \qquad (5)$$

ここで、k_j^{τ}, τ_j^0 および k_{ij}, r_{ij}^0 は内部回転角の種類、対をなす原子種に固有な値です。実際上の取り扱いは束縛条件下での最小自乗法と同じですので、そこで説明する事に致します。

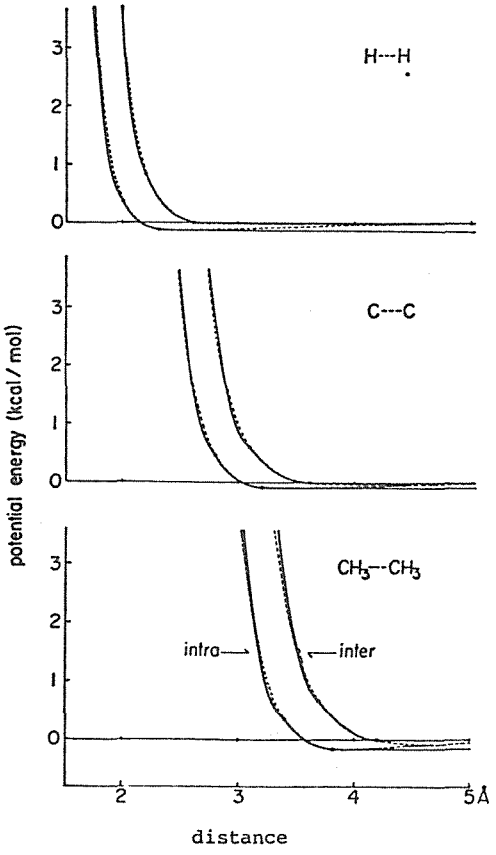


図4　非結合原子間のポテンシャル関数。
実　線　：2次関数型
破　線　：6－12型
inter：分子間
intra：分子内

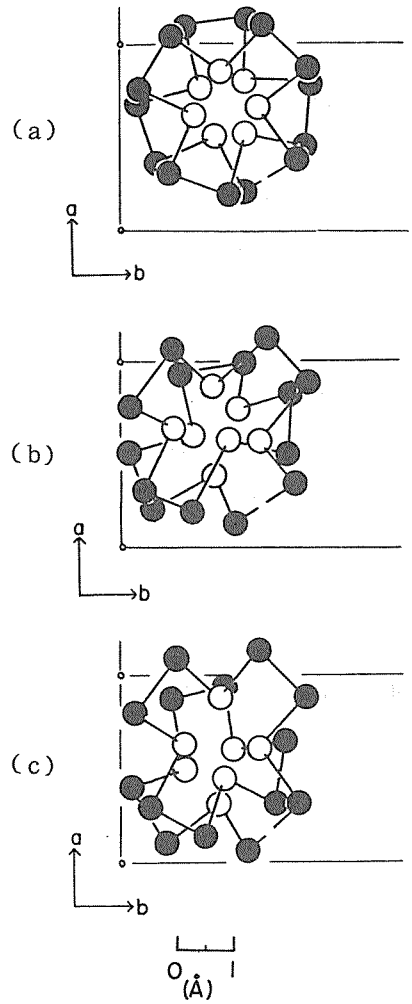


図5　（a）（7／2）らせん対称を持つポリエチレンオキシド、（b）エネルギー最小化法で得たもの、（c）結晶構造解析の結果

この方法の問題点は、ポテンシャル関数を2次関数で近似して、満足の行く結果が得られるかどうかです。図4に草薙らによって用いられたポテンシャル関数の一部を示してあります。〔4〕。破線が（2）式で示したポテンシャル関数で、実線が2次関数で近似したものです。反撥項にのみフィットさせてあります。ポリエチレンオキシド（$-CH_2\ CH_2\ O-)_n$ は図5cに示したように、本質的には7モノマーで2回転している（7／2）らせんでありますが、らせん対称から大きく歪んだ構造をとっています〔5〕。らせん対称を保ったモデル（図5a）から出発し、最小自乗法によりエネルギー最小化を行った構造（図5b）は、X線構造解析の結果（図5c）と良く一致しており〔4〕、この方法が妥当である事を示していると考えられます。

束縛条件下での最小自乗法

この範ちゅうに属する最小自乗法として、いくつかあげる事ができますが、高分子の構造解析には、Arnottらによる linked atom least－squares method〔6, 7, 8〕が適しています。この方法では、次の関数を最小にする変数の組み合せを求める事になります。

$$\phi = \sum_m W_m \left(\left| F_m^{obs} \right| - \left| F_m^{calc} \right| \right)^2 + \sum_h \lambda_h G_h \qquad (6)$$

ここで、F_m^{obs} および F_m^{calc} は実測および計算による構造因子、W_m は重み、λ_h はラグランジュの未定定数で、G_h は $G_h = 0$ なる束縛条件です。先に述べたエネルギー最小化法を組み込む場合には、（6）式は、（5）式を用いて次のようになります。

$$\phi = (1-f) \sum_m W_m \left(\left| F_m^{obs} \right| - \left| F_m^{calc} \right| \right)^2 + fE + \sum_h \lambda_h G_h \qquad (7)$$

ここで、f はエネルギー項の重みで、$f = 0$ の時は、通常の束縛条件下での最小自乗法で、$f = 1$ の時は、エネルギー最小化法という事になります。

この方法のみそは（6）あるいは（7）式にあるのではなくて、変数として分子内座標、すなわち結合距離、結合角、内部回転角を採用したところにあります。しかし、構造因子は一般に分率座標の関数として与えられます。

$$F(hkl) = \sum_j f_j \ exp\left[2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j) \right] \qquad (8)$$

hkl は反射の指数、x_j, y_j, z_j は j 番目原子の分率座標、f_j は原子散乱因子です。そこで、（6）式を使って、分子内座標を原点原子に固定した座標系に変換した後、単位格子に平行な直交座標、さらには分率座標へと変換します。

$$x_j = C E X_j^0 + T \qquad (9)$$

ここで、Eはオイラー角を含む変換行列、Cは直交座標を分率座標へ変換する行列、Tは原点原子の分率座標よりなるベクトルです。正規方程式は、行列で表示すると次のようになります。

$$[U, L] \begin{bmatrix} \tilde{M}M, \frac{1}{2}N \\ \frac{1}{2}N, O \end{bmatrix} = [FM, \frac{1}{2}G] \qquad (10)$$

$$U = [u_1, u_2 \cdots, u_n], \quad G = [-G_1, -G_2, \cdots, -G_h]$$

$$L = [\lambda_1, \lambda_2, \cdots, \lambda_h]$$

$$M = \begin{bmatrix} \sqrt{W_1}\frac{\partial |F_1^{calc}|}{\partial u_1}, & \cdots, & \sqrt{W_1}\frac{\partial |F_1^{calc}|}{\partial u_n} \\ \vdots & & \vdots \\ \sqrt{W_m}\frac{\partial |F_m^{calc}|}{\partial u_1} & \cdots, & \sqrt{W_m}\frac{\partial |F_m^{calc}|}{\partial u_n} \end{bmatrix}$$

$$N = \begin{bmatrix} \frac{\partial G_1}{\partial u_1}, & \cdots, & \frac{\partial G_h}{\partial u_1} \\ \vdots & & \vdots \\ \frac{\partial G_1}{\partial u_n}, & \cdots, & \frac{\partial G_h}{\partial u_n} \end{bmatrix}$$

ここで、$u_1 \cdots u_n$ は変数であり、原点原子の分率座標、分子に固定した座標系と単位格子に平行な座標系とを関係づけるオイラー角、分子内座標が用いられます。したがって、F_m^{calc} の微係係数は（8),(9)式を使い、次式によって計算されます。

$$\frac{\partial F_m^{calc}}{\partial u_n} = \sum_{p=1}^{P} \left[\frac{\partial F_m^{calc}}{\partial x_p}\frac{\partial x_p}{\partial u_n} + \frac{\partial F_m^{calc}}{\partial y_p}\frac{\partial y_p}{\partial u_n} + \frac{\partial F_m^{calc}}{\partial z_p}\frac{\partial z_p}{\partial u_n} \right] \qquad (11)$$

ここで、Pは構造因子計算に考慮に入れる原子の数です。G_h の微係数も同様の式を用いて計算します。

この方法の利点は、一言で言って、分子内座標を変数として用いるため、容易に結合距離、結合角を一定の値に固定する事ができる点にあります。なお、２個の非対称単位にまたがる結合距離、結合角に関しては、束縛条件G_h を用いて一定の値に固定します。この方法が開発される以前には、結晶構造モデルの改良というのは大変な根気のいる仕事でした。単結晶の構造解析では、フーリエ法あるいは分率座標を変数として用いる最小自乗法が使われます。これらの方法を高分子の構造解析に応用するのは、反射の重なりや観測される反射の数が少ない事から、非常に難しく、たとえ応用できたとしても、多くの場合、結合距離、結合角等が不合理な結果となってしまいます。したがって、実測と計算構造因子が一致するように、しかも、絶えず結合距離、結合角に注意し、不合理な値とならぬように、各原子の分率座標の改良を進めていくという方法をとっていました。それが、この方法の開発により、一挙に楽になり、現在では、高分子の構造解析の最終段階で使われる標準的なプロセスとなっています。

おわりに

高分子の構造解析の難しさを少しでも理解していただこうと思い、書きましたが、舌足らずで終ってしまったような気がします。高分子の構造解析について、詳しく知りたい方には、田所宏行著「高分子の構造」化学同人、を読む事をおすすめします。

文　献

〔１〕 例えば、伊東　訳，アリンジャー「コンホメーションの解析」廣川書店；
A. J. Hopfinger, "*Conformational Properties of Macromolecules*", 1973, Academic Press；田所宏行「高分子の構造」、化学同人。

〔２〕 H. Kusanagi, H. Tadokoro, Y. Chatani, and K. Suehiro, *Macromolecules*, **10**, 405 (1977).

〔３〕 D. E. Williams, *Acta Crystallogr.* **A25**, 464 (1969).

〔４〕 H. Kusanagi, H. Tadokoro, and Y. Chatani, *Polymer J.*, **9**, 181 (1977).

〔５〕 Y. Takahashi and H. Tadokoro, *Macromolecules*, **6**, 672 (1973).

〔６〕 S. Arnott and A. J. Wonacott, *Polymer*, **7**, 157 (1966).

〔7〕 Y. Takahashi, T. Sato, H. Tadokoro. and Y. Tanaka, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **11**, 233 (1973).
〔8〕 P. J. C. Smith and S. Arnott, *Acta Crystallogr.*, **A34**, 3 (1978).

54.4.20受理