

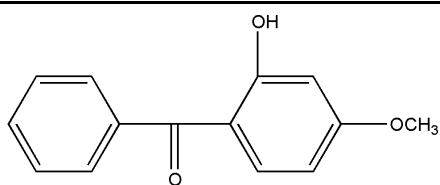
有機紫外線吸収剤の分子設計に関する計算化学的研究

専攻科 物質工学専攻 鹿島 剛
物質工学科 平山 俊一

1.はじめに

紫外線は波長によって UVA (320 ~ 400 nm), UVB (280 ~ 320 nm), UVC (100 ~ 280 nm) の3種に大別される。UVC はオゾン層によって吸収散乱される為に殆ど地表に到達しないが、殺菌灯に使われるなど、生物に対して強い障害を引き起こすことが知られている。UVA, UVB はオゾン層を通過し、UVA はフリーラジカルや活性酸素の生成に関与し、UVB も皮膚がんや白内障の原因とされており、人体に有害な紫外線を効果的に防御する対策が必要とされている。紫外線遮断剤は有機系と無機系に分けられ、前者は紫外線を吸収し、熱エネルギーに変換することで紫外線が皮膚に入るのを防いでいる。市販のサンスクリーンには通常、複数の紫外線吸収剤が用いられているが、UVA 領域に極大吸収を持つ有機紫外線吸収剤は少なく、新規 UVA 遮断剤の開発が希求されている。

我々は、現在市場化されている UVA 有機紫外線吸収剤 (図 1) の UV 極大吸収波長¹⁾を各量子化学計算によって求め、実測値と比較することによって計算化学手法の有効性を検討し、更に新規 UVA 吸収剤の提案に向けた研究²⁾を行っている。量子化学計算によって、望む紫外線吸収特性を持つ化合物を絞り込むことができれば効率的な開発が可能となる。



ベンゾフェノン-3 (BP-3)

吸収極大波長 : 288 , 325 nm

図 1 ベンゾフェノン-3 の分子構造

2.計算化学とは

計算化学は分子力学法 (Molecular Mechanics) 分子軌道法 (Molecular Orbital Method) 密度

汎関数法 (Density Functional Theory) など、複数の手法に分類される。

これらの方法を使用するにあたり共通する留意点は、計算コストと予測精度のバランスである。近年の計算機の発達に伴いより大きな系が計算可能となる一方で計算法は複雑になっており、計算対象に応じた手法の選択に十分留意する必要がある。

本報告では、(1) 分子力学計算 (MM2) (2) 半経験的分子軌道計算 (MOPAC AM1) (3) 密度汎関数法 (B3LYP / cc-pVDZ) の3段階を経て精密最適化された Cs 対称構造のベンゾフェノン-3 に対して、各手法 (ZINDO、CIS/4-31G*、RPA/4-31G*、TDDFT (B3LYP) / 6-31+G* with / without PCM) による吸収波長予測計算を行った。

3.使用ソフトウェア

1. CS ChemDraw Standard ver.5.0³⁾

計算対象分子のモデリング

2. CS Chem3D Pro ver.5.0³⁾

MM2 分子力学計算

Gaussian98W 用ファイルへの変換 (* .gjc)

3. Gaussian98W Revision-A.11⁴⁾

MOPAC (AM1) , DFT による分子構造最適化

ZINDO , CIS , RPA , DFT による波長計算

4. Arguslab ver.3.1⁵⁾

分子軌道描画

Pov-Ray 用ファイルへの変換

5. gOpenMol ver.2.31⁶⁾

分子軌道描画

6. Pov-Ray ver.3.5⁷⁾

レイトレース法による分子構造描画 (図 2)

7. Windows Media エンコーダ ver.9⁸⁾

プレゼンテーション用映像作成

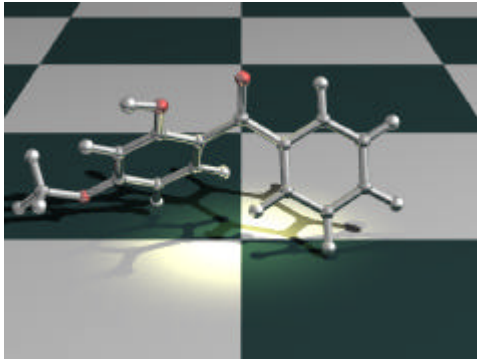


図 2 レイトレース法で描画した
BP-3 の分子構造

に短波長側に予測された。対照的に ZINDO, TDDFT (B3LYP) / 6-31+G* の予測結果は良好で、特に PCM オプションを用いて溶媒効果を考慮した TDDFT 計算においては、約 23 nm の誤差で実験値と一致した。

表 1 各計算法における計算誤差

計算法	計算誤差 [nm]
ZINDO	1.29
CIS	-85.29
RPA	-74.58
B3LYP	26.87
B3LYP(PCM)	23.45

4. 結果

CIS, RPA による最長波長吸収値 (- * : HOMO LUMO) の計算結果は実験値より大幅

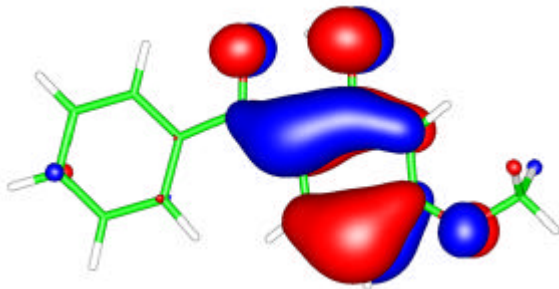


図 3-1 BP-3 の分子軌道
B3LYP / 6-31+G* (HOMO)

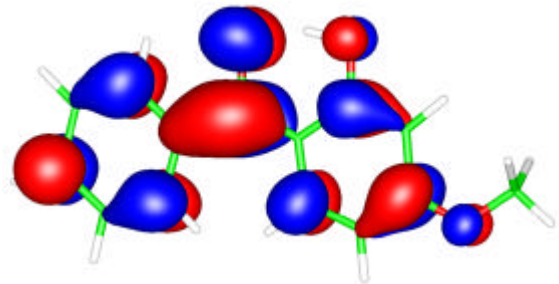


図 3-2 BP-3 の分子軌道
B3LYP / 6-31+G* (LUMO)

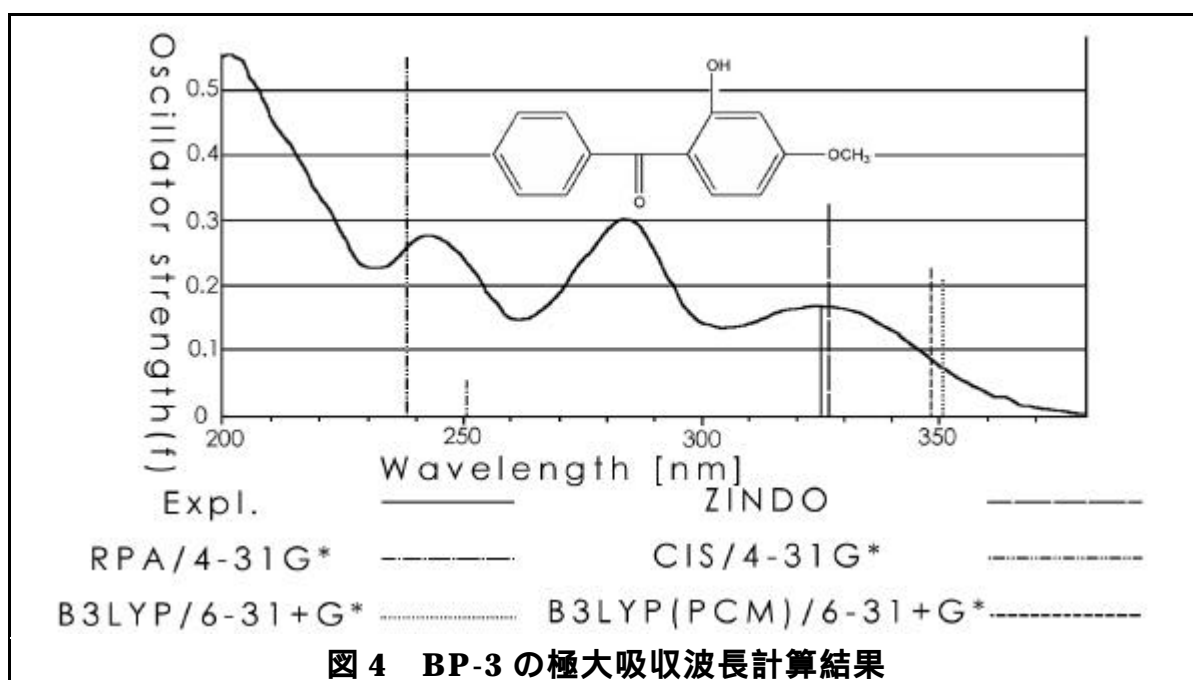


図4 BP-3の極大吸収波長計算結果

5. 結論

本報告は、有機紫外線吸収剤の分子設計において計算化学手法の有効性を示す一例を提示するものである。すなわち、TDDFTによる吸収波長予測計算は実験値と良好な一致（誤差 23 nm）を示し、パソコン上で実行可能なコンパクトなシミュレーションが信頼性の高い分子設計指針を与えることが示された。今後 TDDFT を中心に計算化学手法の汎用性を調べ、新規な有機紫外線吸収剤の分子設計を理論的な見地から提言していきたい。

6. 謝辞

本研究は長崎県工業技術センターの重光保博研究員の協力の下に行われた。

7. 参考文献

- 1) 増井敏行, 今中信人, サンスクリーン - 紫外線から肌を守るために, 化学 Vol.57 No.5, 化学同人 (2002)
- 2) 鹿島 剛, 佐世保工業高等専門学校物質工学科卒業論文(2004); 鹿島 剛, 平山俊一, 重光保博, 第9回高専シンポジウム, 講演要旨集, Dp-11, p133(2004); 鹿島 剛, 平山俊一, 重光保博, 第

- 41 回化学関連支部合同九州大会, 講演予稿集, 5_1.05., p13(2004); Tsuyoshi Kashima, Shun-ichi Hirayama, Yasuhiro Shigemitsu, 16th Japan-Korea Joint Seminar for Young Organic Chemists, Abstracts, P-3, p14(2004)
- 3) CambridgeSoft Corporation
- 4) Gaussian, Inc.
- 5) Planaria Software LLC
- 6) Finnish IT center for science
- 7) Persistence of Vision Raytracer Pty. Ltd.
- 8) Microsoft Corporation