
セルロース I および II 多形体の複雑な相互作用についての原子論的モデリング

Materials StudioR は、セルロースの多形体の結晶構造をモデル化するために用いられています。

COMPASS 力場によって計算されるセルロース I とセルロース II の多形体の形状は、実験データと一致し、水素結合の網状組織は正確に再現されます。

この検証的な研究によって、原子レベルでセルロースの複雑な相互作用を研究する場合に、分子モデリングが適切であることがわかります。

Dr Peter Aldred は、「アクセルリス株式会社のソフトウェアは、材料やプロセスの原子論的研究およびメソスケールの研究を行う際に非常に有用であり、またユーザフレンドリであることがわかりました。」

「将来的には、量子力学モジュールを用いて、*N*-methyl morpholine *N*-oxide (NMMO) とセルロースの相互作用を研究するようになるでしょう」と語っています。

Christian-Doppler Laboratory for the Chemistry of Cellulosic Fibres and Textiles の Peter Aldred 氏は、セルロース I 多形体(木材、綿、およびさまざまなバクテリアなどの天然のセルロース誘導体に主に見られる)を初めてモデル化しました。発表された構造(Sarko ら)はセルロース I として用いられましたが、これはセルロース I よりも安定しており、また水素結合の網状組織と結晶構造が異なっています。

単位格子は、空間群 $P2_1$ の対称性を結晶に割り当てて作成されました ($a = 8.27$ Å, $b = 10.38$ Å, $c = 7.85$ Å, $\beta = 96.3^\circ$)。そして、発表された研究で概要を示された分率座標にしたがって、格子に炭素原子と酸素原子が配置されました。

結晶構造を決める土台になっている X 線粉末データの解像度は、単位格子中の水素原子の位置を決められるほど精度がよくありません(X 線の散乱体が不良)でした。結晶構造中の原子価が満たされていない炭素および酸素の原子に、水素原子を付加することに決め、O-H または C-H の結合長や C-O-H, C-C-H, あるいは O-C-H の結合角度については正確に設定しました。ただし、配列はランダムです。

炭素原子に結合している水素については、自由度が限られているため、このプロセスによって、炭素原子に付加された水素原子のおおよその位置が決まりました。しかし、水酸基の水素の位置は、付加された水素原子について多くの位置を占有する可能性があります。したがって、 $P2_1$ 空間群の対称性はなくなり、この構造は空間群 $P1$ に入りました。

Products
Amorphous Cell
COMPASS
Discover

Company
Lenzing AG,
Austria

Christian-Doppler
Laboratory of the
Chemistry of
Cellulosic Fibres
and Textiles,
Institute of Textile
Chemistry and
Textile Physics,
University of
Innsbruck

COMPASS 力場を用いることにより、この構造の形状は可変の単位格子パラメータによって最適化されました。しかし、水素原子の位置は、最初の任意の開始位置が原因でポテンシャル エネルギーの局所的最小点に固定されてしまいました。その結果、Kroon-Batenburg らが示すような水素結合の網状組織に大幅に再構成されることはありませんでした。

NVT 分子動力学シミュレーションが、Anderson サーモスタットを用いて 298 K、衝突率 1.0 で、1.0 フェムト秒かかるステップを 10,000 タイム ステップ続けて行いました。その結果水酸基とヒドロキシメチル基の構造が変化して、ポテンシャル エネルギーの局所的最小点から出され、結晶構造の至るところに水素結合の網状組織が作られました。そしてこの構造は、単位格子の大きさが可変の COMPASS 力場を用いて再度最適化されました。

セルロース Ib の構造の最終的な予測図を図 1 に示します。作成したセルロース Ib の構造に、可変の単位格子パラメータと分子動力学シミュレーションを用いてポテンシャル エネルギーの最小化を行うと、得られる格子パラメータは、 $a = 8.02$ A, $b = 10.42$ A, $c = 7.44$ A, and $\beta = 98.33^\circ$ です。

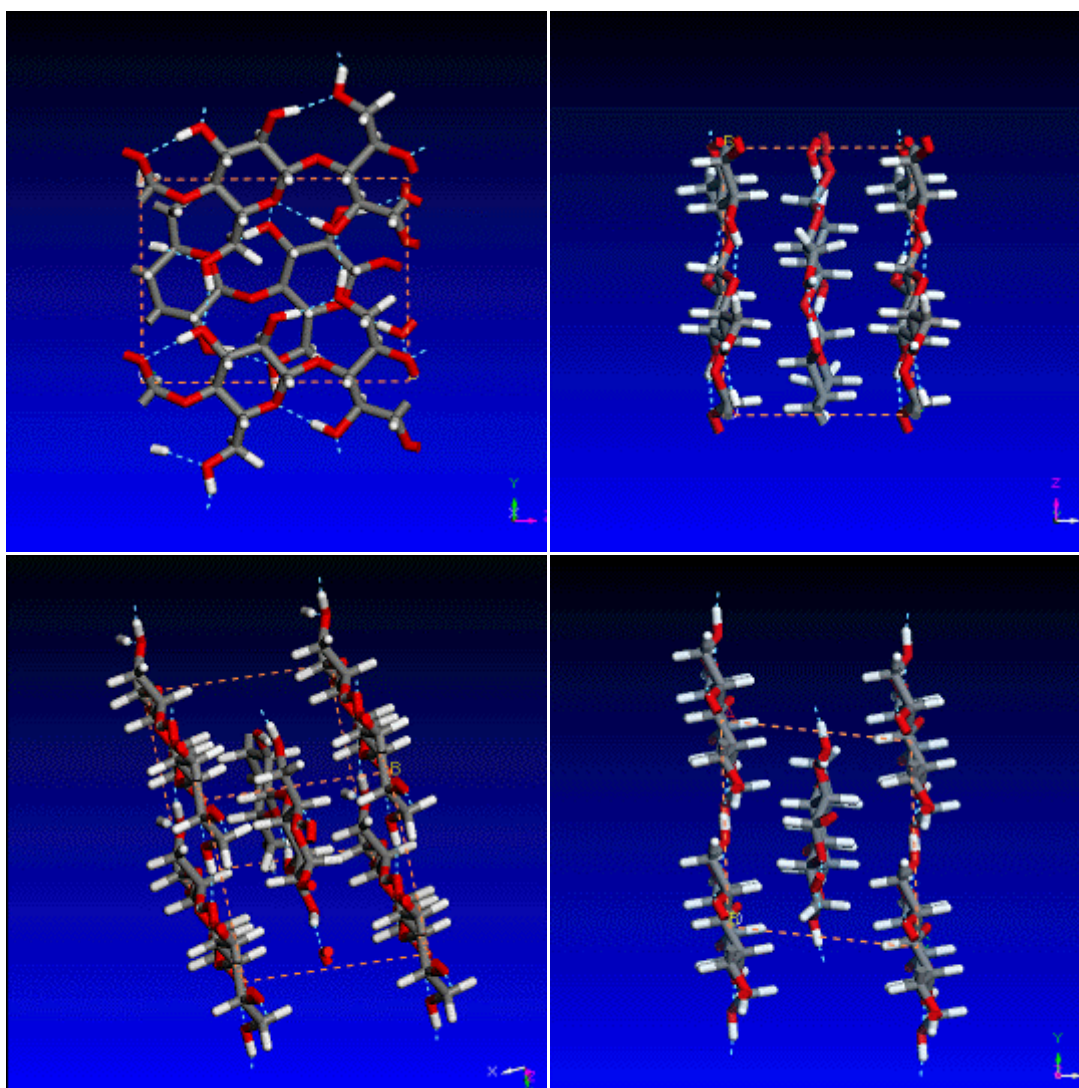
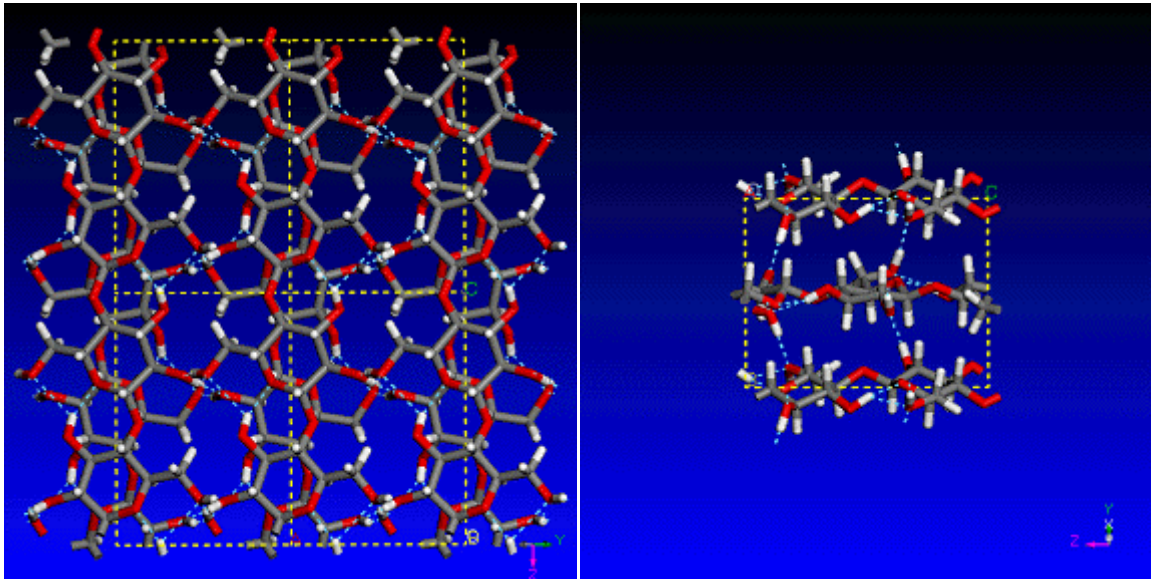


図 1 セルロース I 構造の最終的なシミュレーション予測図

対応する単位格子パラメータにおける元の結晶構造とシミュレーションによるモデル間のパーセントの差は、 a, b, c , および β についてそれぞれ 3.0, 0.4, 5.2 および 2.1 % です。これによって、COMPASS 力場がセルロース Ib の基本的なサブユニットの大きさを維持していたことがわかります。鎖の全体的な構造と充填は、元の構造とシミュレーションによる構造で大きく変わることはありませんでした。シミュレーションによるモデルの最も高い対称性について検討してみると、元の構造の $P2_1$ 空間群の対称性が維持されていることがわかりました。Kroon-Batenburg らによって提案された水素結合の網状組織もまた再現されています。元々は水素原子が含まれていなかったため、これが元の構造から導き出されたものではないことがこのモデルの特徴であるという点で、さらに注目に値するでしょう。

同じ手法が 2 番目の多形体にも適用されています。Raymond らによって、空間群 $P2_1$ で単位格子パラメータが $a = 8.00 \text{ \AA}$, $b = 9.05 \text{ \AA}$, $c = 10.38 \text{ \AA}$, $\beta = 116.8^\circ$ の単位格子が構成されました。炭素原子と酸素原子は、Raymond らによって指定された分率座標にしたがって単位格子に配置されており、空間群の対称性は $P1$ に変化しています。

セルロース II の構造の最終的な予測図を図 2 に示します。作成したセルロース II の構造に、可変の単位格子パラメータと分子動力学シミュレーションを用いてポテンシャル エネルギーの最小化を行うと、得られる格子パラメータは、 $a = 8.00 \text{ \AA}$, $b = 8.98 \text{ \AA}$, $c = 10.38 \text{ \AA}$, $\beta = 115.88^\circ$ です。



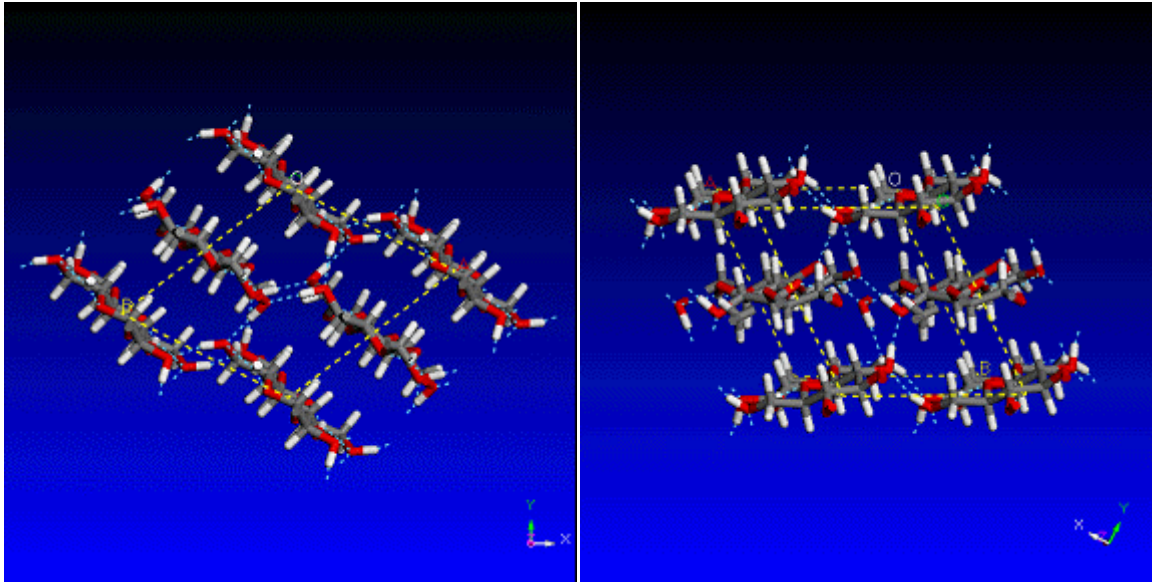


図2 セルロースII構造の最終的なシミュレーション予測図

対応する単位格子パラメータにおける元の結晶構造とシミュレーションによるモデル間のパーセントの差は、 a, b, c , および β についてそれぞれ 0, 0.77, 0 および 0.79% です。これによって、COMPASS 力場がセルロースIIの基本的なサブユニットの大きさを維持していたことがわかります。鎖の全体的な構造と充填は、元の構造とシミュレーションによる構造で大きく変わることはありませんでした。シミュレーションによるモデルの最も高い対称性について検討してみると、元の構造の $P2_1$ 空間群の対称性が維持されていることがわかりました。Kroon-Batenburg らと Gessler らによって提案された水素結合の網状組織もまた再現されました。

ポテンシャル エネルギーを最小化して大きく収束させた後に、セルロースI とセルロースIIの結晶構造について COMPASS 力場に関する最終的なポテンシャル エネルギーを比較すると、セルロースIのほうがセルロースII(43.5 kcal/mol)よりも高いエネルギー(60.6 kcal/mol)をもっていました。これによって、Lyocell や Viscose などの再生セルロースにセルロースIIのみが観察されるのは、セルロースIIのほうがセルロースIよりもエネルギー的に好ましいためであると説明できます。綿や木材などの天然のセルロース系材料は生合成的に成長し、組成中のセルロースIaとセルロースIbの多形体を増やします。セルロースIとセルロースIIの間のエネルギーの不利益(17.1 kcal/mol)は、活性化された先駆物質を生合成することによって克服され、結晶の改良やより高度なレベルの構造が酵素複合体の挙動によって決められます。

結論および今後の研究

Materials Studio は、セルロースの研究に、特に Discover シミュレーション エンジンの分子力学および分子動力学を用いて活用され、原子レベルでのセルロースの複雑な相互作用の研究に、分子モデリングが適していることを示してきました。

さらに行われた研究では、珍しいことですが、NMMO/セルロース/水の溶液からのセルロースの再生メカニズムのモデリングも行われています。これには、非結晶セルロースを用いた分子動力学が必要であり、これによって、混合物の成分間に

働く Flory-Huggins 相互作用パラメータや、実際のスピノーダル分解を検討するための MesoDyn を用いた大雑把な(メソスケールの)モデリングを得ることができます。この研究はすでに始まっていて、非晶質セルロース、水およびセルロース - 水混合物についての軌道情報が収集されています。

実施可能なその他の研究は、分子動力学の研究から振動様式を分析することによる、結晶質と非晶質のセルロースについてのラマン スペクトルと IR スペクトルのアサインメントであり、たとえば、マーセル化によるセルロース I から II への変換の研究があります。

参考文献

- Sarko A.; Muggli R., *Macromolecules*, 1974, 7, 486.
Kroon-Batenburg L.M.J.; Kroon J., *Glycoconjugate Journal*, 1997, 14, 677.
Raymond S.; Kvik A.; Chanzy H.. *Macromolecules*, 1995, 28, 8422
Gessler K.; Krauss N.; Steiner T.; Betzel C.; Sarko A.; Saenger W.. *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, 117, 11397