

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

BIOVIA Materials Studio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、「BIOVIA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-methylmorpholine 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IB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IAとして用いられていましたが、これはセルロースIA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ります。

単位格子は、空間群P21の対称性を結晶に割り当てて作成されました（ $a = 8.27 \text{ \AA}$, $b = 10.38 \text{ \AA}$, $c = 7.85 \text{ \AA}$, $B = 96.3^\circ$ ）。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、P21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。

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な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な最小点から出され、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

Organization

Lenzing AG, Austria

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

Products

BIOVIA Materials Studio Amorphous Cell

BIOVIA Materials Studio COMPASS

BIOVIA Materials Studio Discover

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、 $a = 8.02 \text{ \AA}$, $b = 10.42 \text{ \AA}$, $c = 7.44 \text{ \AA}$, and $B = 98.33^\circ$ です。

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 B 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P21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P21で単位格子パラメータが $a = 8.00 \text{ \AA}$, $b = 9.05 \text{ \AA}$, $c = 10.38 \text{ \AA}$, $\gamma = 116.8^\circ$ 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。

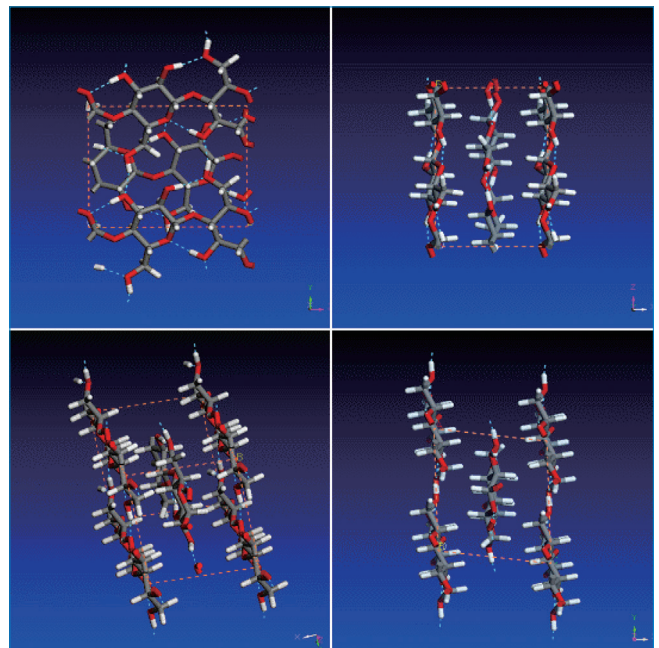


図1 セルロースIb構造の最終的なシミュレーション予測図

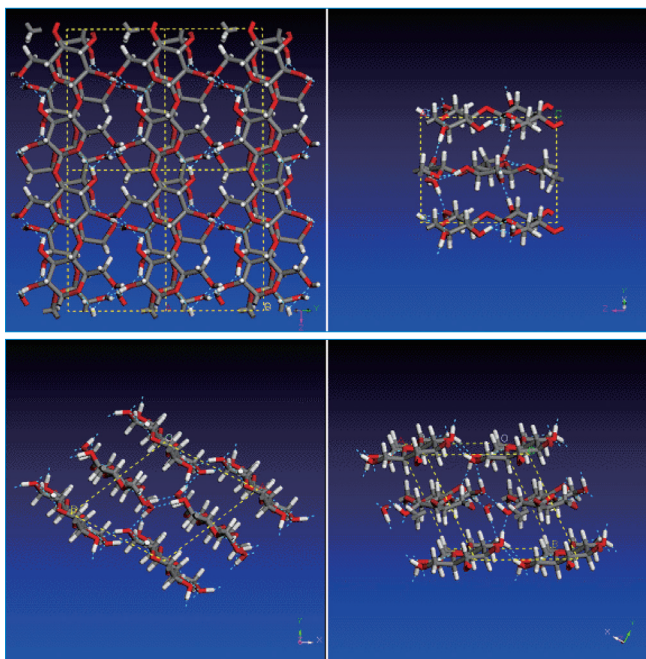


図2 セルロースII 構造の最終的なシミュレーション予測図

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、 $a = 8.00 \text{ \AA}$, $b = 8.98 \text{ \AA}$, $c = 10.38 \text{ \AA}$, $B = 115.88^\circ$ です。

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 B 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P21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_B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 (43.5kcal/mol) よりも高いエネルギー (60.6kcal/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I_aとセルロースI_b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 (17.1kcal/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

BIOVIA 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.; Kwick 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