

生体高分子の分子シミュレーション — 天然セルロースの構造 —

Molecular Simulation of Biopolymers — Structure of Natural Cellulose —

生存圏研究所・生物機能材料分野 田 中 文 男

背景と目的

セルロース科学の分野では、天然セルロースの結晶構造には二種類の構造(三斜晶系の cellulose I_α と単斜晶系の cellulose I_β)があるとされている。しかしながら、報告されている何れの構造も、最も良い信頼度因子の値でも 0.18 程度であり、結晶学的には構造精密化の出発点にも達しておらず、仮説として結晶構造と認められるための条件も満たしていない。従って、当然のことながら、ケンブリッジの結晶学データベースには登録されておらず、結晶構造の専門家である結晶学者からは、天然セルロースの結晶構造が決まっているとは認められていない。また、構造解析のために得られている回折データは繊維図のみであり、供試可能な試料の形状の問題からワイセンベルグカメラの像もプリセッションカメラの像も撮影するのは困難であり、得られる回折パターンのかオリティーも極めて低いため、三次元的な格子の取り方にも疑問の余地が残されている。従って、天然セルロースの結晶構造の報告は、二つの構造があるとの前提のもとに、繊維図上で回折ピークを恣意的に分離帰属して別々の異なる二つのデータ群に分け、構造精密化の過程で分子鎖の繊維軸方向のシフトに違いがあるとして二つの構造が提案されたに過ぎないとも考えられる。さらにこれらのシフトの量についても、二つの構造の信頼度因子の値が共に悪いことから、必ずしもそのまま受け入れることは出来ない。一方、cellulose I_βの格子の a 軸および b 軸をそれぞれ 2 倍に取ったラージセルを考えた場合、cellulose I_αの格子は殆どこのラージセルの格子の ab 面に投影されるような形で含まれてしまっている。つまり cellulose I_αの格子はこの cellulose I_βのラージセルのサブセルに過ぎないのではないかと言う可能性も考えられる。従って、天然セルロースの結晶が二つの格子構造ではなく、一つの格子構造に集約して表現できる可能性も考えられる。ちなみに、β-(1,4)-D-キシランの結晶構造では斜方晶系の格子で表現される構造と六方晶系の格子で表現される構造の二つの構造が誘導されたが、両者は全く同じ一つの構造を表現しており、単に格子の取り方が違っていただけであることが証明されている。にもかかわらず、特に我が国のセルロース科学者の間では確たる根拠も示さず、天然セルロースの結晶構造は二つの構造で決まっているとの主張がなされている。いずれにせよ、天然セルロースについては結晶学的信頼度因子の値があまりにも悪いことから、二つの構造を考えるのも、一つの考え方ではあるが、結晶学的には一つの構造で表現する可能性についても、もう少し検証してみる必要がある。

そこで、天然セルロースの結晶構造に対し提案されている格子構造についてアンニリングを行い、報告値並びに、最適化された格子構造が与える回折パターンの計算値を求め、比較検討することにした。

検討内容

天然セルロースの結晶構造について、報告されている cellulose I_α、cellulose I_βの結晶構造、ならびに上記の cellulose I_βのラージセルの構造モデルに対して複数の力場において、構造最適化を行った後、高温分子動力学シミュレーションによるアンニールングを行って歪みを解放し、その後再び、構造最適化の処理を行い、乱れを含んだ安定な結晶構造モデルを算出した。これらの結晶構造モデルに対して、理想結晶と考えた場合と、実際のセルロースの X 線回折プロファイルに近い回折ピークの広がりを持たせた場合の回折パターンの計算値を算出し、それらの回折パターンの比較検討を行った。なお、結晶構造のアンニールング、構造最適化には CFF91、PCFF、COMPASS の三種の力場を用いた。

結 果

理想結晶と考えた場合の回折パターンの分布には、微小ピークに若干の違いが認められたが、主要ピークには殆ど差がなかった。一方、広がりを持たせて算出した天然セルロースの X 線回折パターンでは、回折パターンの間に明確な差違が認められず、何れも同じと考えて差し支えない範囲に収まっていた。

考 察

報告されている結晶構造の理想結晶に対するディラック関数的な回折パターンの計算値では主要ピークを除いて微小ピークには差違が認められたが、若干の強度差を除いて主要ピークには殆ど差は認められなかった。これらの回折ピークにおいても、広がりを持たせると、微小ピークに認められた差違もピークの広がりに埋没し、二種類の天然セルロースの結晶構造に基づく回折強度分布はお互いに区別が付かなくなってしまった。これらを区別するためには、含まれるピークの数と指定し、予めディラック関数的な回折ピークの位置にピーク位置を固定して、数学的にピーク分離の操作を行う必要があった。実際に観測される回折ピークでも、構造の揺らぎのため、回折ピークにはかなりの広がりが認められるため、個々のピークに含まれる微小ピークの数、位置の判定にはかなりの任意性が強いられ、分離されるピークの信頼性が低いことは予想された。天然セルロースの結晶構造が二つであるとした報告は、結晶学の専門誌ではなく、通常の化学誌に投稿されているため、繊維図の回折像の写真と誘導された構造モデルは示されているが、結晶構造の報告に必須の詳細な回折強度データの一覧が添付されておらず、残念ながら第三者による構造精密化のプロセスの妥当性の検証ができない状況にあった。さらに、今回のすべてのシミュレーションの結果からも、ピーク分離のプロセスに内在する強い任意性が認められ、現時点では未だ天然セルロースの結晶構造が一つの格子構造で表現可能か、或いは二つの格子構造を用いなければ表現できないのかと言う問題に結論を下すまでには至らず、何れの可能性も未だ否定できないとの結論に至った。従って、次のステップとしては、天然セルロース結晶の回折強度データを入手し、今回アンニールングして歪みを取り除き、構造の乱れを内在させたラージセルの結晶構造モデルを初期構造として実際に構造精密化を繰り返し、より良い結晶学的信頼度因子の値を与える一つの結晶構造に辿り着けるかどうかを検討する必要性が認められた。

発表論文

1. 田中文男、2011 Cellulose R&D、29-30、2011.
2. 田中文男、2013 Cellulose R&D、152-153、2013.