

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 9 日現在

機関番号：12701

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26450226

研究課題名(和文) 分子シミュレーション法を用いた結晶構造の異なるセルロースの膨潤・溶解機構の解明

研究課題名(英文) Investigation of the swelling and dissolution mechanism of cellulose with different crystal structures using molecular dynamics simulation

研究代表者

上田 一義 (ueda, kazuyoshi)

横浜国立大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：40223458

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：セルロースは原料・エネルギー源としての期待が高いが、難溶解性であることが利用に向けての最大の問題点である。本研究では、セルロースのバイオリファイナリーへの応用に寄与することを目的として、セルロースの4種の結晶形(I, II, III, IV型結晶)を用いて分子シミュレーションを行ない、膨潤・溶解の制御のための基礎知見を得た。亜臨界状態で、各結晶形により膨潤・溶解の過程が異なること、およびその機構に関係したセルロース鎖間相互作用について明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Cellulose is a renewable resource that has a potential to be used as an energy source. However, the availability is limited because of the high stability of the cellulose crystal structures. In this study, we performed molecular dynamics simulation with four typical crystal polymorphs of cellulose (I, II, III and IV) and obtained the fundamental information for the control of the cellulose swelling and hydrolysis. The order of the stability of the four crystals under high temperature and pressure conditions was different and the dissociation mechanisms of them were analyzed based on the interactions between chains in the crystal.

研究分野：高分子計算機化学

キーワード：分子動力学シミュレーション 量子化学計算 セルロース結晶 分子間相互作用

1. 研究開始当初の背景

セルロースは地球上で最も多量に存在する再生可能な天然高分子の一つであり、将来のエネルギー需要を満たす可能性を持つ資源として注目されている。セルロースから有用な生産物を得る処理方法の一つとして亜臨界水処理があるが、セルロースには様々な結晶多形があり、亜臨界水処理の際に、結晶構造によって加水分解性が大きく異なることが報告されている。しかし、加水分解性がどのように結晶構造と関係するのか、そのメカニズムについては詳しく分かっていない。セルロースの利用を推進するためには、セルロース結晶を融解に至らないまでも少し膨潤させる等で酵素分解速度を向上させる、あるいは、溶媒等で溶解させることが出来れば原料としての利用も効率的に可能となる。そのため、より低エネルギーでかつクリーンな方法で効率的にセルロース結晶を膨潤・溶解する方法の開発が求められている。

2. 研究の目的

本研究は亜臨界水処理によるセルロースを膨潤・溶解させるための基礎技術を確立することを目的としている。方法として、分子動力学シミュレーション法を用い、処理初期過程での各結晶からのセルロース分子鎖の解離を観測し、その結果を亜臨界水処理実験の結果と比較することにより各結晶の加水分解性の違いに対する機構の考察を行う。さらに、量子化学計算により結晶中のセルロース分子間相互作用についても検討をおこなった。

3. 研究の方法

セルロースの結晶多形としてセルロース I_β型、II型、III₁型、IV₁型の四つの結晶形を用い、温度 503 K、圧力 100 bar の亜臨界水中におけるシミュレーションを行った。また、比較対象として、常温常圧水中でのシミュレーションも行った。分子動力学シミュレーションは Gromacs4.5.5 を用いて、それぞれ 10 ns の溶解挙動を観測した。計算のモデルとして、それぞれの結晶形を持つ 6x6 本のセルロース鎖(鎖長 10 残基)からなるナノサイズ結晶を作成し、TIP3P の水を満たした box 中に入れたシミュレーションを行った。Cellulose の計算には Charmm35 の力場パラメータを用いた。量子化学計算は Quantum espresso プログラムを用い、平面波基底による計算を行った。

4. 研究成果

セルロースの4種の結晶形(I_β、II、III₁、IV₁型結晶)のナノサイズモデルを作成し、水分子で満たされたボックス中に挿入して分子シミュレーションを行なった。温度・圧力を室温・定圧から亜臨界状態まで変化させて、結晶の膨潤・溶解の過程を追跡した。その結果、実験により観測された、結晶形により、膨潤・溶解の過程が異なる現象が分子シミュレーションでも再現することが出来た。亜臨界水中条件における 10 ns のシミュレーション終了後のスナップショットを図1に示す。この図から、分子動力学シミュレーションの

結果として、セルロース結晶は I_β > IV₁ > III₁ > II の順で分子鎖が解離しにくい様子が観測される。特に、セルロース I_β型では結晶の表面第一層近傍に存在するセルロース鎖は配向が乱れ、一部が結晶から脱離しているもの

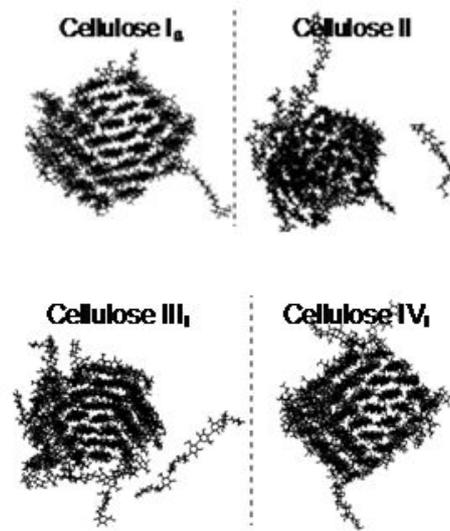


Fig. 1 Dissociation behaviors of the various types of cellulose nano-crystals observed using molecular dynamics simulation.

の、その内部に存在するセルロース鎖は依然元の結晶の配向性に近い状態を保っていることがわかる。一方、II型においては結晶の乱れはナノ結晶全体に及んでおり、一部のセルロース鎖は結晶から完全に離脱している様子も観測された。また、III₁とIV₁の結晶はI_βとIIの中間の分子鎖の解離性を示し、表面は解離が進行しているものの内部では結晶構造に近い状態が保たれている様子が観測された。

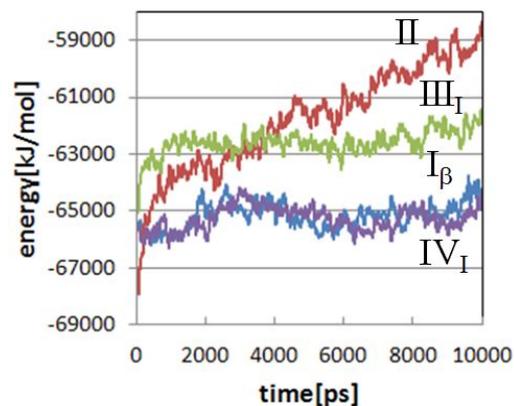


Fig. 2 Time course of the interaction energy calculated for various types of cellulose nano-crystals.

各結晶における分子鎖解離過程の時間変化を、構造変化及び鎖間の相互作用や水素結合等の相互作用の観点から詳細に検討した。

検討の一例として、図2に各結晶多形についてセルロース鎖間の相互作用エネルギーの時

間変化を示した。II型では時間の進行と共にセルロース鎖間の相互作用が減少しており、結晶からの分子鎖の解離が時間とともに進行していることが分かる。図3に各結晶でセルロース鎖間に形成されている水素結合の数の時間変化を示した。水素結合数変化も図2と同様の傾向を示していることがわかる。

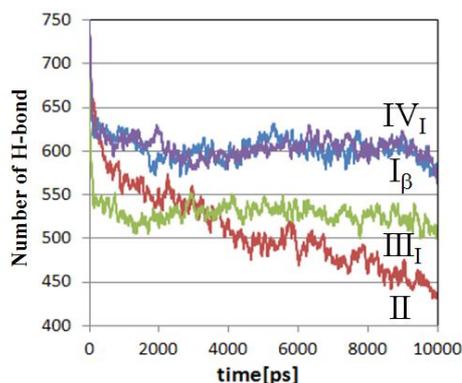


Fig. 3 Time course of the number of hydrogen bond calculated for various types of cellulose nano-crystals.

一方、 I_β と IV_I 型の結晶では相互作用エネルギーは共に時間変化が緩やかであり、良く似た挙動を示している。しかし、実験では両者に明確な差が観測されている。図3を詳細にみると、 III_I 型ではシミュレーションの初期に相互作用エネルギーの急激な減少が見られ、その後は緩やかな減少に転じている。これは III_I 型について良く知られている高温での I_β への結晶の転移と関連しているように思える。

そこで、 III_I 型のナノ結晶モデルを表面を形成するセルロース鎖層と中心部分の4残基部分とに分けて、それらのセルロース鎖間

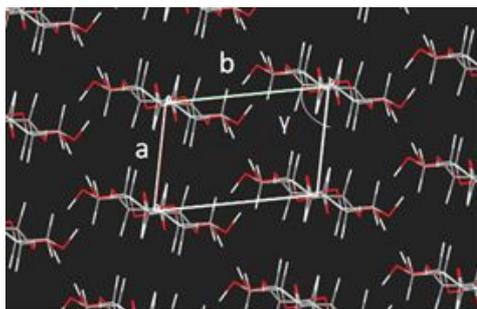


Figure 4. The crystal structure of cellulose III_I after optimization.

に形成される水素結合等を解析した。その結果、 III_I 型のナノ結晶は、シミュレーションの初期において I_β への転移の可能性を示す挙動が観測された。また、転移に際しては水素結合の組み換えを必要とするが、その際、表面を形成するセルロース鎖層は周りの水分子と相互作用しやすくなるために分子鎖の解離が起こりやすいと推定された。

そこで、このような変化を分子のレベルで明らかにするために、結晶状態におけるセルロース鎖間の相互作用について詳細に検討

した。その結果、セルロース III_I 型について、結晶の加熱による構造と相互作用の変化について平面波基底を用いた量子化学計算により、詳細に明らかにすることができた

図4に計算で最適化したセルロース III_I 型の結晶構造を示す。結晶パラメータは実験値と良い一致を示した。しかし、結晶構造を詳細に検討した結果、計算で最適化した値は、

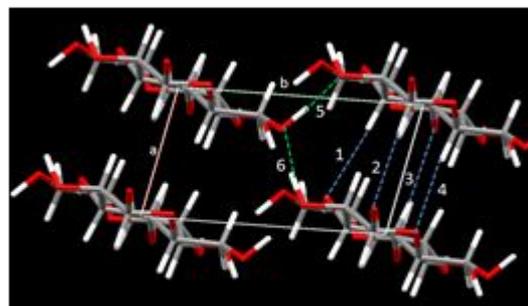


Figure 5. The positions of the interactions existing in the crystal structure of cellulose III_I .

実験値より少し小さな値を示すことが分かった。これは計算値が温度0 Kでの値を示すのに対し、実験値は室温付近での値であるため、温度による膨張効果があることが確認された。この温度による結晶の膨張の程度を明らかにするために、温度を変えて平面波基底を用いた結晶の量子化学計算を行った。

セルロース III_I 型に対するAb initio分子動力学計算は100Kから500Kの温度範囲で行った。結晶軸の変化は、a軸の長さが温度上昇につれ、わずかずつ増加していく様子が観測された。また、b、c軸方向の変化と比べ、a軸の変化が特に大きいことが分かった。図4を見ると、a軸はグルコース残基の疎水面がお互い平面で重なる構造をとっている。その構造を拡大して図5に示した。原子同士が3以下の距離で存在する場合、その原子間には相互作用があると判定し、相互作用している原子ペアを図に示した。図中に示した1から4の青線は酸素原子とCHの水素原子とを結ぶ相互作用を表しており、4つのCH/O相互作用が存在していることを示している。また5と6の緑線は酸素原子とOHの水素原子とを結ぶ相互作用を表し、これらの原子間には水素結合が存在していることを示している。本研究では温度変化により、これらの相互作用がどのように変化していくのか、その詳細を調べた。

一般にCH/O相互作用は水素結合などに比べ弱い相互作用を示す。そのため、結晶の熱膨張は主にこの相互作用が働く方向で起こりやすいと考えられる。実際、セルロース III_I 型の温度変化を求めたのが図6である。この図では図5に示した1から6までの相互作用に関する原子間の距離の変化を、横軸温度に対して表示している。この図を見ると、

CH/O 相互作用、水素結合相互作用ともに、相互作用距離が温度の上昇とともに増加していく傾向がわかる。

しかしながら、その増大の比率は、CH/O 相互作用が、水素結合相互作用に比べ少し大きいこともわかる。このことは、結晶セルの膨張が、CH/O 相互作用の方向に起こっていることを示している。

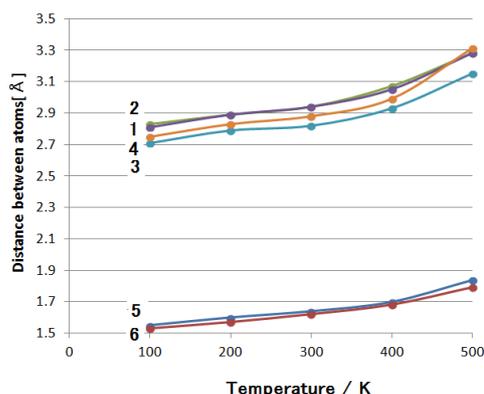


Figure 6. Temperature dependence of the distance between the interacting atom pairs in the cellulose III₁ crystal. The numerals indicate the position of the interaction sites, which are defined in Figure 4.

また、温度 400K から 500K にかけて、相互作用距離が急に増加していることが観測される。このことは、セルロース III₁ 型結晶の熱分解がまず、この a 軸方向から始まることを示しているものと考えられる。

以上、本研究は各種セルロースのナノサイズ結晶モデルを用い、高温・加熱下における結晶の膨潤・溶解の過程を詳細に検討したものである。亜臨界水処理の実験において観測された各種結晶の異なる膨潤挙動を分子動力学シミュレーション法で再現することが出来た。また、それらの熱膨潤挙動を、結晶を構成しているセルロース鎖間の相互作用などから説明することが出来た。さらに、それらの相互作用については量子化学計算を用いた結晶の計算により、さらに詳細に明らかにすることが出来た。また、温度上昇における熱融解の結晶内変化を結晶内部における相互作用と関係させて明らかにすることが出来た。これらの結果は、亜臨界水処理によるセルロース膨潤・溶解の基礎技術として今後も有効に活用されるものと確信する。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 19 件)

- Tohru Shibata, Satoshi Shinkura, Atsushi. Ohnishi, Kazuyoshi Ueda, *Molecules*. 査読有 **2017**, **22**, 38;

doi:[10.3390/molecules22010038](https://doi.org/10.3390/molecules22010038)

- Yusuke Murakami, Tohru Shibata, and Kazuyoshi Ueda, *Carbohydr. Res.* 査読有 **439**, 35-43 (2017). <http://dx.doi.org/10.1016/j.carres.2017.01.003>
- Hitomi Miyamoto, Yoshiaki Yuguchi, Dmitry M. Rein, Yachin Cohen, Kazuyoshi Ueda, and Chihiro Yamane, *Cellulose*. 査読有 **23**, 2099-2115 (2016). DOI 10.1007/s10570-016-0900-7
- Ohno, Daisuke; Zenyoji, Kazuya; Kurihara, Youji; Ueda, Kazuyoshi; Habuka, Hitoshi, *International Journal of Organic Chemistry*, 査読有 2016, **6**, 117-125. <http://dx.doi.org/10.4236/ijoc.2016.62013>.
- Yuji Kohno, Kazuki Mori, Reiko Hiyoshi, Osamu Takahashi, Kazuyoshi Ueda, *Chem. Phys*, 査読有 **472**, 163-172 (2016). <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemphys.2016.04.002>,
- Hitomi Miyamoto, Udo Schnupf, Kazuyoshi Ueda and Chihiro Yamane, *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, Special Issue: "Cellulose dissolution and regeneration, system and interactions" 査読有 **30**, 67-77 (2015).
- Byambasuren Delgertsetseg, Namsrai Javkhantugs, Erdenebileg Enkhtur, Yuya Yokokura, Takayuki Ooba, Kazuyoshi Ueda, Chimed Ganzorig, Masaru Sakomura. *Org. Elec.* 査読有 **23**, 164-170 (2015). <http://dx.doi.org/10.1016/j.orgel.2015.04.007>
- Kazuyoshi Ueda, Tetsuya Ishikawa, Hitomi Miyamoto and Daichi Hayakawa, *TechConnect Briefs* 査読無 2015, **1**, 95-98, (2015). ISBN 978-1-4987-4727-1.
- Takashi Nagao, Daisuke Mishima, Namsrai Javkhantugs, Jun Wang, Daisuke Ishioka, Kiyonobu Yokota, Kazushi Norisada, Izuru Kawamura, Kazuyoshi Ueda, and Akira Naito, *Biochim. Biophys. Acta*, 査読有 1848, 2789-2798 (2015). <http://dx.doi.org/10.1016/j.bbamem.2015.07.019>
- Tetsuya Ishikawa, Daichi Hayakawa, Hitomi Miyamoto, Motoyasu Ozawa, Tomonaga Ozawa, and Kazuyoshi Ueda, *Carbohydr. Res.* 査読有 **417**, 72-77 (2015). <http://dx.doi.org/10.1016/j.carres.2015.09.006>
- Hitomi Miyamoto, Chihiro Yamane, and Kazuyoshi Ueda, *Cellulose*, 査読有 **22**, 2899-2910 (2015).
- Khishigjargal, Tegshjargal; Kazuyoshi Ueda, (2014), *MRS Online Proceedings Library*, 査読有 1633, pp 69-74. doi:10.1557/opl.2014.46.
- Takanori Kobayashi, Daichi Hayakawa, Tegshjargal Khishigjargal, and Kazuyoshi

- Ueda, *Carbohydr. Res.* 査読有 **388**, 61-66 (2014).
<http://dx.doi.org/10.1016/j.carres.2014.02.015>
14. Rosnah Abdullah, Kazuyoshi Ueda and Shiro Saka, *J. Wood Science.*, 査読有 60, 278-286 (2014).
doi:10.1007/s10086-014-1401-7
 15. Hitomi Miyamoto, Rosnah Abdullah, Hayato Tokimura, Daichi Hayakawa, Kazuyoshi Ueda and Shiro Saka, 査読有 *Cellulose*, 21(5), 3203-3215 (2014)
doi:10.1007/s10570-014-0343-y.
 16. Atsushi Kira, Namsrai Javkhantugs, Takeaki Miyamori, Yoshiyuki Sasaki, Masayuki Eguchi, Izuru Kawamura, Kazuyoshi Ueda, and Akira Naito. 査読有 *J. Phys. Chem. B*, 118, 9604-9612, (2014).
dx.doi.org/10.1021/jp505412j
 17. Daichi Hayakawa and Kazuyoshi Ueda, *Carbohydrate Research*, 査読有 **402**, 146-151 (2015).
dx.doi.org/10.1016/j.carres.2014.10.021
 18. 玉城哲平、樺島智大、森一樹、源聡、上田一義, *J. Comput. Chem. Jpn.*, 査読有 **13**, 159-160 (2014). DOI: 10.2477/jccj.2014-0018
 19. Byambasuren, Delgertsetseg, Khayankhyarvaa Sarangel, Namsrai, Javkhantugs, Masaru Sakomura, Kazuyoshi Ueda and Chimed, Ganzorig, *Rev. Tec. Ing. Univ. Zulia. (Revista Technica De Ingenieria Universidad Del Zulia, Technical Journal of the Faculty of Engineering, TJFE)*, 査読有 **37**(3), 35-40 (2014).
- [学会発表](計 18 件)
1. 第 6 回 CSJ 化学フェスタ 2016、2016 年 11 月 14 日~16 日、タワーホール船堀、P9-101, (2016)加藤嘉紀、上田一義
 2. 第 6 回 CSJ 化学フェスタ 2016、2016 年 11 月 14 日~16 日、タワーホール船堀、P9-084, (2016) 原田力、上田一義
 3. 第 6 回 CSJ 化学フェスタ 2016、2016 年 11 月 14 日~16 日、タワーホール船堀、P8-092, (2016) 岩井美帆、上田一義
 4. 252nd ACS National Meeting, Philadelphia, August 21-25, 2016, PAPER ID: 2508406, Pages COMP-252, Kazuyoshi Ueda, Madoka Matsushita, Kouhei Kataoka, Yutaka Matsubara
 5. セルロース学会第 23 回年次大会、2016 年 7 月 14 日、15 日、つくばカピオ、P072, (2016) 松原 寛, 片岡 宏平, 松下 まど加, 上田一義
 6. セルロース学会第 23 回年次大会、2016 年 7 月 14 日、15 日、つくばカピオ、P049, (2016) 早川大地、広野修一、上田一義
 7. セルロース学会第 23 回年次大会、2016 年 7 月 14 日、15 日、つくばカピオ、P077, (2016) 宮本ひとみ, Dmitry M. Rein, Yachin Cohen、上田一義, 山根千弘
 8. 第 53 回日本生物物理学会年会・金沢大学角間キャンパス(石川)(2015 年 9 月 13 日~9 月 15 日) 2Pos018, Yoshiyuki Uemura, Kazuyoshi Ueda, Motoyasu Ozawa
 9. セルロース学会第 22 回年次大会、2015 年 7 月 9 日、10 日、北海道大学、P22-23, (2015)早川大地、上田一義
 10. 2015 Tech Connect, June 14-17, Washington D. C., Gaylord National Hotel & Convention Center, TechConnect Briefs 2015, **1**, 95-98, (2015), Kazuyoshi Ueda, Tetsuya Ishikawa, Hitomi Miyamoto, Daichi Hayakawa
 11. 第 64 回高分子学会予稿集 1H22・北海道大学 (2015 年 5 月 27 日~5 月 29 日)、早川大地、上田一義、
 12. CBI 学会第 2014 年次大会、2014 年 10 月 28 日~30 日、タワーホール船堀、P1-10, (2014) Yoshiyuki Uemura, Kazuyoshi Ueda
 13. 平成 26 年度神奈川県ものづくり技術交流会予稿集、2PS, 神奈川県産業技術センター、2014 年 10 月 22 日 10 月 24 日、石川哲也、上田一義
 14. 第 63 回高分子討論会予稿集 2Pd048・長崎大学 (2014 年 9 月 24 日~9 月 26 日)、石川哲也 宮本ひとみ 早川大地 上田一義
 15. 第 63 回高分子討論会予稿集 2Pc025・長崎大学 (2014 年 9 月 24 日~9 月 26 日)、片岡宏平、上田一義
 16. 2014 International Conference and Exhibition, Tokyo, Japan. July 27-August 1, 2014, Abdullah R, Ueda K, Saka S
 17. セルロース学会第 21 回年次大会、2014 年 7 月 17 日、18 日、鹿児島大学 郡元キャンパス 稲盛会館 K08, (2014) 早川大地、上田一義、CERMAV 西山義春、Karim Mazeau,
 18. セルロース学会第 21 回年次大会、2014 年 7 月 17 日、18 日、鹿児島大学 郡元キャンパス 稲盛会館、P-103, (2014) 宮本ひとみ、湯口宣明、平瀬龍三、上田一義、山根千弘
6. 研究組織
- (1)研究代表者
- 上田一義 (UEDA, Kazuyoshi)
- 横浜国立大学・大学院工学研究
院・教授
- 研究者番号 : 40223458
- (2)連携研究者

坂 志朗 (SAKA, Shiro)

京都大学・エネルギー科学研究

科・教授

研究者番号： 50205697

(4)研究協力者

John Brady ()

コーネル大学・食品学科・教授