

各種溶媒中におけるセルロースアセテートの 分子動力学シミュレーション

○安達祐輔、上田一義

横浜国立大学大学院工学研究院(〒240-8501 横浜市保土ヶ谷区常盤台 79-5)

【緒言】

本研究の材料であるセルローストリアセテート(以下 CTA)は天然の高分子であるセルロースを酢酸エステル化することによって得られる半合成高分子であり、溶媒によって異なった物性を示す。これはそれぞれの溶媒中でコンフォメーションが異なるためである。しかしその溶媒中の分子論的詳細やコンフォメーションとの関連などについてはわかっていない。よって本研究では各種溶媒中(酢酸メチル、メタノール、ジクロロメタン)でのコンフォメーションの変化を、分子動力学シミュレーション法を用いて解析し、比較考察した。

【方法】

分子動力学シミュレーションプログラムには CHARMM を用いた。CTA のパラメータは我々の研究室で作成したものをを用いた。各種溶媒モデルを文献の密度にしたがって(80×55×55)(Å³)の box の中にランダムに配置し、そこに 6 残基の CTA1 分子を入れ、周期境界条件を用いて 300K において NVE で 1ns のシミュレーションを行った。温度は 300K とした。

【結果】

グルコース残基間のグリコシド結合二面角(ϕ 、 ψ)、アセチル基側鎖の構造変化、側鎖と溶媒分子間の動径分布関数について解析を行った。二面角についてはどの溶媒中でも激しく変化していたが、とりわけ酢酸メチル中において大きく変化している様子が見られた。Fig. 1 は CTA 二糖で作成した真空中での ϕ 、 ψ のエネルギーマップ上に、酢酸メチル中での CTA の ϕ 、 ψ の時間変化をプロットしたものである。この図には CTA の 1 残基と 2 残基間の ϕ 、 ψ の変化を例として示した。側鎖については、グルコース環上のアセチル基置換位置の 2、3、6 位のうち、2、3 位は酢酸メチル、メタノール中では大きな構造変化は見られないのに対し、ジクロロメタンでは少し動いている様子が見られた。6 位についてはどの溶媒でも大きな構造の変化が見られた。動径分布関数については酢酸メチル、ジクロロメタンは側鎖に特異的に配位している様子が見られないのに対し、メタノールについては側鎖のカルボニル酸素に対して強く配位している様子が見られた(Fig. 2)。これはメタノール分子の水素原子とアセチル基のカルボニル酸素原子が水素結合を形成しているものと考えられる。これらの結果から各種溶媒中での特性について比較考察した。

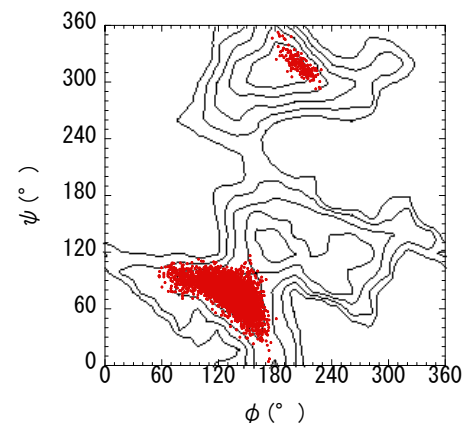


Fig. 1 trajectory of CTA in methylacetate

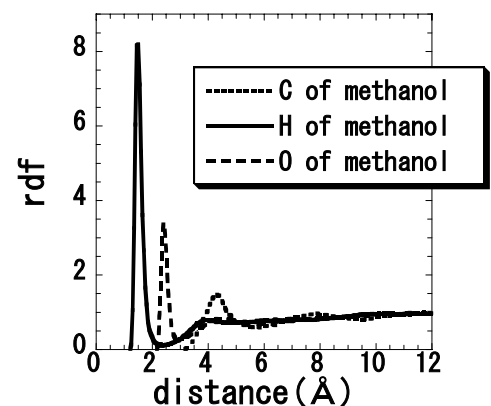


Fig. 2 rdf of methanol around CTA