

## セルロース分子間に形成される水素結合ネットワークの安定性

巽, 大輔

九州大学大学院農学研究院環境農学部門サステナブル資源科学講座高分子材料学分野

<https://doi.org/10.15017/7340488>

---

出版情報 : 九州大学大学院農学研究院学芸雑誌. 80 (1), pp.1-5, 2025-02. Faculty of Agriculture, Kyushu University

バージョン :

権利関係 :



# セルロース分子間に形成される水素結合ネットワークの安定性

巽 大輔<sup>1</sup>

九州大学大学院農学研究院環境農学部門サステナブル資源科学講座高分子材料学分野  
(2024年11月6日受付, 2024年11月6日受理)

## Stability of Hydrogen Bond Networks between Cellulose Molecules

Daisuke TATSUMI<sup>1</sup>

Laboratory of Biomacromolecular Materials, Division of Sustainable Bioresources Science, Department of Agro-environmental Sciences, Faculty of Agriculture, Kyushu University, Fukuoka 819-0395, Japan

### 緒 言

木質材料や紙をはじめとするセルロース材料は古くから人々の生活の中で広く用いられてきた。これはセルロースがバイオマスとして身近な存在であるというだけでなく、強度的にもあるいは化学的にもきわめて優れた材料であることによる。この優れた材料特性の多くは、セルロースが分子内および分子間に強固な水素結合を形成していることに起因している。すなわち、セルロースをより深く理解し、より有効に活用するうえで、その分子内および分子間水素結合の理解が重要であることは言うまでもない。ところが、セルロース研究において、説明するのが困難な現象に遭遇すると、「これは水素結合のせいであると思われる」などといった“免罪符”的な役割を水素結合に課している例がしばしば見受けられることも事実である。セルロースの水素結合が免罪符的役割から逃れるためには、やはり水素結合の本質的理解が不可欠となる。

水素結合の本質は、Pauling (1960) が示したモデルにおいてすでに端的に表現されているが、詳細に水素結合を記述するためには量子化学計算を行う必要がある。Morokuma ら (1968) は超分子構造の水について量子化学計算を行い、linear 型の構造が安定であることを示している。また、水素結合の理論および実験

的な研究は成書 (Schuster ら, 1976) に詳しく記述されている。

セルロースの水素結合に関する研究は、古くからおもに赤外分光法を用いて行われてきた。すなわち、セルロースがもつヒドロキシ基が水素結合を形成することによって、その伸縮振動に由来する赤外吸収バンドの波数がシフトする。これらの研究については、Kondo (2005) によって詳細にまとめられている。また、Nishiyama ら (2002) は中性子散乱法を用いて水素結合に関与する水素原子の位置決定を行っている。しかし、長いセルロース研究の歴史から考えると、セルロースの水素結合についての研究はきわめて少ないといえる。

近年、Shen ら (2009) がセルロースに対して粗視化モデルを構築し、水素結合が形成するネットワークの安定性について検討した。これは、おもに量子化学的手法が中心であった従来の理論的手法とは異なり、統計力学的手法を用いている点がユニークである。本稿では、別の理論的アプローチ、すなわち水素結合をプロトン移動による相互作用として記述することを試みた。手法はファインマン物理学 (Feynman, 1965) にならっている。これによればセルロースが形成する分子内および分子間水素結合のネットワークをプロトンの交換で表現できる。

<sup>1</sup>九州大学大学院農学研究院環境農学部門サステナブル資源科学講座高分子材料学分野

<sup>1</sup>Laboratory of Biomacromolecular Materials, Division of Sustainable Bioresources Science, Department of Agro-environmental Sciences, Faculty of Agriculture, Kyushu University

\*Corresponding author (E-mail: tatsumid@agr.kyushu-u.ac.jp)

## 方 法

自由スカラー場を表す方程式は Klein-Gordon 方程式

$$\left(\nabla^2 - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} - \lambda^2\right)\phi = 0 \quad (1)$$

であり、中間子論 (Yukawa, 1935) は原子核の相互作用を電子の交換力からの類推で求めている。すなわち、式 (1) に場と核子の間の結合定数  $g$  を導入して解くことによりポテンシャル

$$V(r) = -\frac{g^2}{4\pi r} e^{-\lambda r} \quad (2)$$

を得ている。ただし、 $\lambda (= mc/\hbar)$  はコンプトン波長の逆数、 $m$  は粒子の質量、 $c$  は光速、 $\hbar = h/2\pi$  である。このアナロジーで水素結合を見れば、プロトン交換力として水素結合を記述することができるはずである。プロトンはスピン 1/2 のフェルミ粒子であるため、フェルミ統計の場を表現する Dirac 方程式を式 (1) のかわりに用いるべきであるが、プロトンの質量が大きいことから非相対論的に取り扱うことができ、したがって Schrödinger 方程式でこれを記述することが可能である。結局、水素結合系の状態を表す Schrödinger 方程式の固有値  $E_a(r)$  および  $E_s(r)$  に二つの酸素原子間の Coulomb エネルギーを加えた

$$J_a(r) = E_a(r) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (3)$$

$$J_s(r) = E_s(r) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (4)$$

をポテンシャルとすると、プロトンは振動数

$$\omega = [J_a(r) - J_s(r)] / \hbar \quad (5)$$

で二つの酸素原子間を行き来しているという描像が得

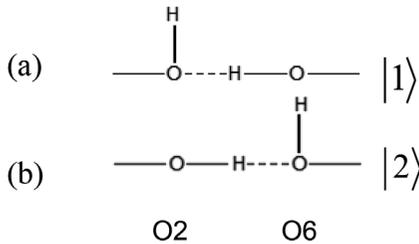


Fig. 1. Schematic diagram of symmetrical O2 - O6 hydrogen bonding of cellulose.

られる (朝永, 1974, Brickmann, 1976). ただし、添字  $s$  および  $a$  は、 $r \rightleftharpoons -r$  の変換に対して対称な関数および反対称な関数であることを示す。これを、セルロースの水素結合系 (O2-O6 分子内水素結合, O3-O5 分子内水素結合および O6-O3 分子間水素結合) に当てはめて以下議論する。各数式の誘導等はファインマンの量子力学の教科書 (Feynman, 1965) を参照されたい。

## 結 果 と 考 察

### 1 O2-O6 分子内水素結合

分子間水素結合がない場合を仮定すると、O2-O6 分子内水素結合は対称的なプロトン交換が行われているとみることができる。この場合、プロトンはまず、Fig. 1 (a) および (b) に示されているどちらか一方の側に存在することにする。この系を 2 状態系であると考え、以下の議論を行う。いま、(a) の位置に水素原子があるときは状態  $|1\rangle$ 、(b) の位置にあるときは状態  $|2\rangle$  にあるということにする。任意の瞬間における結合の状態  $|\psi\rangle$  は状態  $|1\rangle$  にある振幅  $C_1$  と、状態  $|2\rangle$  にある振幅  $C_2$  を与えることで表すことができる。すなわち、

$$|\psi\rangle = |1\rangle C_1 + |2\rangle C_2 \quad (6)$$

であり、 $C_1$  および  $C_2$  を求めるために次の方程式を解けばよい。

$$i\hbar \frac{dC_1}{dt} = H_{11}C_1 + H_{12}C_2 \quad (7)$$

$$i\hbar \frac{dC_2}{dt} = H_{21}C_1 + H_{22}C_2 \quad (8)$$

ここで、 $H_{ij}$  はハミルトニアンである。O2-O6 分子内水素結合を考える際は、二つの状態  $|1\rangle$  および  $|2\rangle$  の間に対称性があることを考慮して、

$$H_{11} = H_{22} = E_0 \quad (9)$$

$$H_{12} = H_{21} = -A \quad (10)$$

とおく。ここで  $A$  はトンネル効果によってプロトンがポテンシャル障壁を通り抜けるエネルギーを表す。式 (9) および (10) を、式 (7) および (8) に代入して得られる二式のお和および差から、

$$C_1(t) = \frac{a}{2} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_0-A)t} + \frac{b}{2} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_0+A)t} \quad (11)$$

$$C_2(t) = \frac{a}{2} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_0-A)t} - \frac{b}{2} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_0+A)t} \quad (12)$$

を得ることができる。ここで、 $a$  および  $b$  は積分定数である。定常状態は、 $b = 0$  ( $C_1(t) = C_2(t)$ , このときのエネルギー固有値は  $E_s = E_0 - A$ ) または  $a = 0$  ( $C_1(t) = -C_2(t)$ , このときのエネルギー固有値は  $E_s = E_0 + A$ ) のときである。 $a = b = 1$  とすると、

$$C_1(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}E_0 t} \cos \frac{At}{\hbar} \quad (13)$$

$$C_2(t) = ie^{-\frac{i}{\hbar}E_0 t} \sin \frac{At}{\hbar} \quad (14)$$

となる。この場合、「2 方法」で示した通り、状態 |1> および状態 |2> の係数が交互に変化することを示しており、これはすなわちプロトンが振動数

$$\omega = (E_a - E_s)/\hbar = 2A/\hbar \quad (15)$$

で酸素原子間を行き来していることを意味する。

## 2 O3-O5分子内水素結合

O3-O5分子内水素結合は、O5にはプロトンが結合していないことから交換は非対象であると考えられる。すなわち、状態 |1> および状態 |2> が非対称である場合を考えればよい。ここで、

$$H_{11} > H_{22}, H_{12} = H_{21} = -A$$

と おいて、式 (7) および (8) に  $C_1 = a_1 e^{-i\omega t}$ ,  $C_2 = a_2 e^{-i\omega t}$  を代入すると、

$$(E - H_{11}) a_1 - H_{12} a_2 = 0 \quad (16)$$

$$-H_{21} a_1 + (E - H_{22}) a_2 = 0 \quad (17)$$

とかける。これらの0でない解を求めるために

$$\det \begin{pmatrix} E - H_{11} & -H_{12} \\ -H_{21} & E - H_{22} \end{pmatrix} = 0 \quad (18)$$

より、

$$(E - H_{11})(E - H_{22}) - H_{12}H_{21} = 0 \quad (19)$$

すなわち、

$$E_{\pm} = \frac{H_{11} + H_{22}}{2} \pm \left( \frac{(H_{11} - H_{22})^2}{4} + H_{12}H_{21} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (20)$$

を得る。いま、 $(H_{11} - H_{22})^2 \gg A^2$  のとき、エネルギー差  $E_+ - E_-$  は、

$$E_+ - E_- = (H_{11} - H_{22}) + \frac{2A^2}{H_{11} - H_{22}} \quad (21)$$

であり、プロトン交換によって安定に寄与するエネルギーは  $2A$  よりも  $A/(H_{11} - H_{22})$  の因子だけ小さくなる。すなわち、結合が非対称な場合は対称の場合よりも結合力が小さいといえる。

## 3 O6-O3分子間水素結合

O6-O3分子間水素結合は、すでに述べた分子内水素結合も合わせて考える必要がある。そこで、Fig. 2 (a) に示されるような水素結合ネットワークを考えると、系の状態関数は Fig. 2 (b) のように、

$$|\psi\rangle = |1\rangle C_1 + |2\rangle C_2 + |3\rangle C_3 + |4\rangle C_4 \quad (22)$$

とかける。ここで、

$$i\hbar \frac{dC_n(t)}{dt} = E_0 C_n(t) - AC_{n+1}(t) - AC_{n-1}(t) \quad (23)$$

が成り立つので、ここで、

$$C_n = a(x_n) e^{-iE_0 t/\hbar} \quad (24)$$

とすると、

$$Ea(x_n) = E_0 a(x_n) - Aa(x_{n+1}) - Aa(x_{n-1}) \quad (25)$$

となる。酸素原子間距離を  $b$  とすると、

$$x_{n+1} = x_n + b \quad (26)$$

と書けるので、

$$a(x_n) = e^{ikx_n} \quad (27)$$

と おいて共通因子で割ると、

$$E = E_0 - Ae^{ikb} - Ae^{-ikb} = E_0 - 2A \cos kb \quad (28)$$

となる。ここで、 $n = 0$  と  $n = N+1$  (いまは  $N = 4$ ) で振幅が 0 となるように解を求める。これは、整数  $s$  を用いて、

$$kb = \frac{\pi}{(N+1)} s \quad (29)$$

のときに成立する。いまは  $N = 4$  なので、

$$kb = \pi/5, 2\pi/5, 3\pi/5, \text{ and } 4\pi/5$$

の4個の状態が存在する。

以上のことから、水素結合が Fig. 2 のように3つ連なった場合、結合状態のエネルギーは単独の場合のそれよりも小さい状態

$$E = E_0 - 2A \cos \pi/5 \quad (30)$$

および大きい状態

$$E = E_0 - 2A \cos 3\pi/5 \quad (31)$$

が存在するが、全系のエネルギーは単独の場合のそれよりも小さくなるのがわかる。このことは、分子内水素結合が強くなれば分子間水素結合が弱くなり、また分子間水素結合が強くなれば分子内水素結合が弱くなるということを示唆している。

#### 4 プロトントンネリングの振幅

$A$ は状態が  $|1\rangle$  から  $|2\rangle$  に (あるいはその逆) 変化する確率振幅に比例しており、酸素原子間距離  $r$  が大きい場合には、Yukawa potential (式 (2)) とのアナロジーから

$$A \sim \frac{e^{(i/\hbar)pr}}{r} \quad (32)$$

と書くことができる。ここで  $p$  は運動量であって、

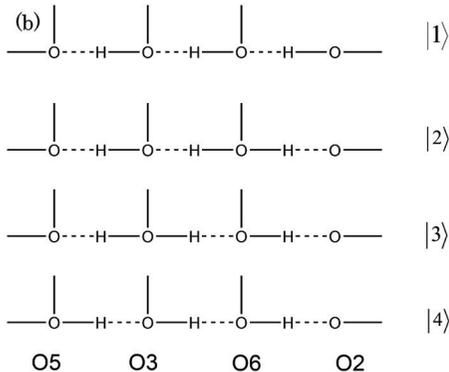
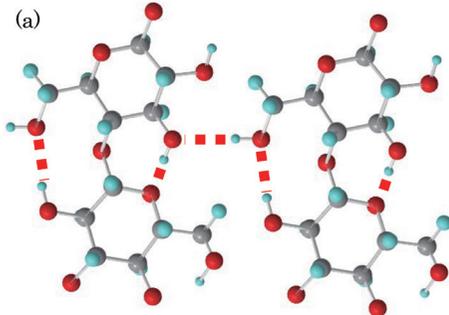


Fig. 2. Schematic diagram of symmetrical hydrogen bond network of cellulose.

$$p = imc \quad (33)$$

と書くことができる。ここで  $m$  はプロトンの質量、 $c$  はプロトンの速度である。なお、酸素原子間に働く引力は、 $A$  を  $r$  で微分することによって得られる。式 (32) の分子はトンネリングの確率振幅を表しており、水素結合の形成によって OH 伸縮振動のエネルギーがこの確率振幅に比例して減少すると仮定すると、

$$e^{(i/\hbar)pr} = \frac{\Delta \bar{\nu}}{\bar{\nu}} \quad (34)$$

と書ける。ここで、 $\bar{\nu}$  は水素結合していないフリーのヒドロキシ基の赤外吸収バンドの波数、 $\Delta \bar{\nu}$  は水素結合を形成することによって同バンドの波数がシフトした量である。このように、セルロースの赤外線吸収スペクトル測定からトンネリングの振幅を求めることが可能である。

## 要 約

セルロースのヒドロキシ基間に水素結合が形成されることで、系のエネルギーはプロトン移動の振幅だけ小さく、安定になる。また、そのエネルギーを  $A$  とすると、水素結合が対称な O2-O6 分子内水素結合の場合は、プロトンは振動数  $2A/\hbar$  で振動する。O3-O5 分子内水素結合のように結合が非対称の場合は、エネルギーは  $A$  よりも小さくなる。O6-O3 分子間水素結合を考える場合は、先の2つの分子内水素結合も同時に考慮する必要がある。そのように水素結合が3つ連なった場合、結合状態のエネルギーは単独の場合のそれよりも小さい状態および大きい状態が存在するが、全系のエネルギーは単独の場合のそれよりも小さくなる。水素結合が二体相互作用、三体相互作用…であるとする、系の強度は結合に与るヒドロキシ基数の2乗、3乗…のようなべき級数展開であらわされるはずであるが、経験的にはおおむねヒドロキシ基数に相関があることから水素結合を交換力として考えることが妥当である。

## キ ー ワ ー ド

安定性、交換力、水素結合、セルロース、ネットワーク

## 文 献

- Brickmann J. 1976 Proton motions in hydrogen bonds. In "The hydrogen bond, I. Theory", ed. by P. Schuster, G. Zundel and C. Sandorfy, North-

- Holland Publishing, pp. 217-244
- Feynman R. P., Leighton R. B., and Sands M. L. 1965 *The Feynman lectures on physics* Vol. III, Addison-Wesley, Massachusetts
- Kondo T. 2005 Hydrogen bonds in cellulose and cellulose derivatives. In "Polysaccharides: structural diversity and functional versatility, 2nd ed.", ed. by S. Dumitriu, Marcel Dekker, pp. 69-98
- Morokuma K. and Pedersen L. G. 1968 Molecular-orbital studies of hydrogen bonds. An ab initio calculation for dimeric H<sub>2</sub>O. *J. Chem. Phys.*, **48**: 3275-3282
- Nishiyama Y., Langan P. and Chanzy H. 2002 Crystal structure and hydrogen-bonding system in cellulose I $\beta$  from Synchrotron X-ray and Neutron Fiber Diffraction. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**: 9074-9082
- Pauling L. 1960 *The nature of the chemical bond and the structure of molecules and crystals: an introduction to modern structural chemistry, 3rd ed.* Cornell University Press
- Shen T. and Gnanakaran S. 2009 The stability of cellulose: A statistical perspective from a coarse-grained model of hydrogen-bond networks, *Biophys. J.*, **96**: 3032-3040
- Schuster P., Zundel G. and Sandorfy C., Eds. 1976 *The hydrogen bond.* North-Holland Publishing
- Tashiro K. and Kobayashi M., 1991 Theoretical evaluation of three-dimensional elastic constants of native and regenerated celluloses: role of hydrogen bonds. *Polymer*, **32**: 1516-1526
- 朝永振一郎 1974, 2008 スピンはめぐる—成熟期の量子力学. 中央公論新社, みすず書房, 東京
- Yukawa H. 1935 On the interaction of elementary particles. I. *Proc. Phys. -Math. Soc. Japan.*, **17**: 48-57

## Summary

Hydrogen bonds of cellulose molecules were discussed using quantum mechanics. In other words, the picture is that hydrogen bonding is an exchange force between two oxygen atoms due to proton vibrations. The formation of hydrogen bonds between the hydroxyl groups of cellulose makes the energy of the system small and stable depending the amplitude of proton transfer. When the amplitude is  $A$ , the proton oscillates at a frequency of  $2A/\hbar$  in the case of O2-O6 intramolecular hydrogen bond where the hydrogen bond is symmetrical; if the bond is asymmetrical, as in the case of O3-O5 intramolecular hydrogen bond, the amplitude is smaller than  $A$ . In the case of O6-O3 intermolecular hydrogen bond, the two previous intramolecular hydrogen bonds must be considered simultaneously. In the case of a series of three such hydrogen bonds, the energy of the bonding state may be smaller or larger than that of the single hydrogen bond, but the total system energy is smaller than that of the single hydrogen bond. If hydrogen bonding is a two-body interaction, three-body interaction, etc., the strength of the system should be expressed by a power series expansion. However, empirically, it is reasonable to consider hydrogen bonding as an exchange force since it is generally correlated with the number of hydroxyl groups. It is possible to determine the amplitude from the infrared absorption measurement of cellulose.

**Key words** : Cellulose, Exchange force, Hydrogen bonding, Networks, Stability