

分子動力学法を用いた有機フッ素化合物の挙動解析

Analysis of Behavior of Organic Fluorine Compounds by Molecular Dynamics Simulation

兵庫県立大・情報（院）*花野 竜士 兵庫県立大・情報（正）鷲津 仁志

Ryuji Hanano*, Hitoshi Washizu*

*University of Hyogo

1. はじめに

有機フッ素化合物（PFAS）は環境負担、健康被害の観点から議論されているが、撥水・撥油性、低摩擦特性、耐熱性など他にはない様々な優れた物性^{1,2)}を示す材料として使用されてきた。一方、このような様々な物性を示す物理化学的根拠が未解明であったが、近年階層双極子アレー（SDA）理論¹⁾により解釈できることが分かりつつある。炭化水素と異なり有機フッ化物は極性が強いため、双極子の集合体として理解する必要があり、パッキングが強い集合体が形成されると水も油も弾く。また、単分子と分子集合体での性質を区別することで、単分子では親水的であるといったPFASの特異な物性を説明できる。

典型元素における基礎物性を明解に説明する国産理論という点で、SDA理論は画期的であるが、基礎コンセプトを実用的な分子に広げるためにはシミュレーションも有用である。そこで、本研究ではSDA理論について分子動力学シミュレーションを用いて詳細な検証を行い、分子集合体構造や、本理論の未踏領域である低摩擦特性の発現機構についての解析を行うことを目的とした。本報告では、分子シミュレーションを用いたPFAS単分子と分子集合体での性質についての解析を行った。使用する分子はSDA理論の検証に用いられたミリスチン酸の水素基を一部フッ素に置き換えたものを使用する。その構造式をFig. 1に示す。

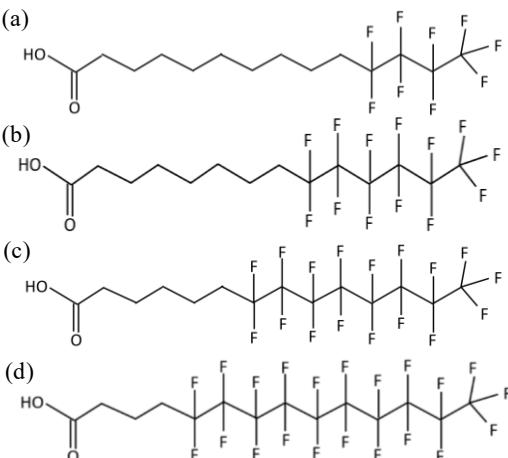


Fig. 1 Structural formula ((a) MA-Rf3, (b) MA-Rf5, (c) MA-Rf7, (d) MA-Rf9)

2. シミュレーション手法

SDA理論の分子シミュレーションによる検証を行うため、Fig. 1に示したミリスチン酸($C_{14}H_{28}O_2$)の水素の一部をフッ素に置き換えられたMA-Rf3, MA-Rf5, MA-Rf7, MA-Rf9について、それぞれ電荷をAM1-BCC法³⁾で割り当て分子モデリングを行う。ただし $CH_3-(CF_2)_n-(CH_2)_m-COOH$ ($n+m=12$)とし n の数によりMA-Rfnとする。また、水分子についてはSPC/Eモデル⁴⁾を用いる。はじめに、MA-Rfn単分子と水分子との相互作用を見るため対象分子を水分子に落とし込むシミュレーションを行う。その概略図をFig. 2に、解析条件をTable. 1に示す。次に、膜ができる条件を検証するためMA-Rfn分子を300分子並べ解析を行う。その概略図をFig. 3に、解析条件をTable. 2に示す。また、それぞれのシミュレーションには力場にGAFF2を使用し、それぞれのシミュレーションには分子動力学算ソフトウェアLAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator)用いて計算を行った。

Table. 1 MA-Rfn single molecule simulation conditions

MA-Rfn molecular	1
Water molecular	2,000
Ensemble	NVT
Step[fs]	1
Simulation Time[ns]	5
Temperature[K]	300

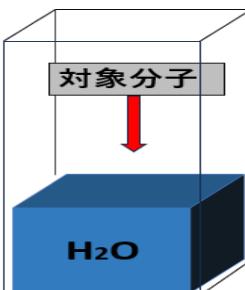


Fig. 2 Simulation diagram of MA-Rfn single molecule

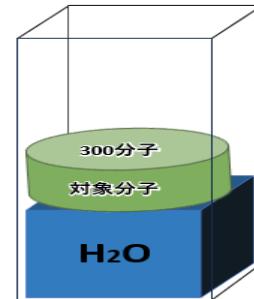


Fig. 3 Simulation diagram of MA-Rfn 300 molecule

Table. 2 MA-Rfn 300 molecule simulation conditions

MA-Rfn molecular	300
Water molecular	20,000
Ensemble	NVT
Step[fs]	1
Simulation Time[ns]	10
Temperature[K]	300

3. 結果と考察

MA-Rfn ($n=3, 5, 7, 9$) 単分子と水 2,000 分子を Table 1 の条件下で解析した結果のスナップショットを Fig. 4 に示す。MA-Rfn 単分子ではフッ素に置き換えられた部分が、水分子と引き合っているが、炭化水素部分は水を避ける挙動を示していることが分かる。このことより MA-Rfn 単分子は、分子全体は疎水性ではないことが分かる。

また、MA-Rf3 の末端 CF_3 部位の z 軸座標の変位を Fig. 5 に示す。ここで界面の z 軸座標は約 0 \AA 付近である。Fig. 5 から、界面付近での座標を取ることが大半であることから、陥入状態が大部分であるが、数回大きく正の値に変位している。この長周期の運動は、分子鎖の各部位における水との相互作用の序列によると考えられる。水と最も親和的であるのは末端カルボキシル基であり、次に CH_2-CF_2 の継ぎ目部分に生じる大きな双極子部分、そして中間の CF_2 が続く。疎水的である CH_2 部と、序列のある親水部との瞬間的な相溶性および分子鎖の拘束とのバランスにより、末端 CF_3 部位が水面に露出する瞬間が生じる。すなわち MA-Rfn は分子全体としては親水性とはいえない。

以上より、実験¹⁾での考察と同じく PFAS 単分子の水中での挙動は親水性でも疎水性でもなく双極子相互作用によるものであることが本解析でも示された。

次に、MA-Rfn ($n=3, 5, 7, 9$) の 300 分子について、水分子界面における構造緩和後のスナップショットを Fig. 6 に示す。MA-Rf3, MA-Rf5 ではシミュレーション開始後から分子集合体が出来ず崩壊していることが分かる。すなわち、MA-Rf3, MA-Rf5 は水面で集合体を形成することがない、すなわち単分子として振る舞う。一方、MA-Rf7, MA-Rf9 においてはパッキングされた分子集合体を形成していることが分かる。SDA 理論では $n \geq 7$ では双極子が互いに反発することなく分子集合体を形成すると予測されるが、本結果はこの予測を再現し、実験¹⁾結果とも一致している。さらに、シミュレーション時間を長くとることにより MA-Rf3, MA-Rf5 については集合体の崩壊後の単分子としての振る舞いを検証できる。また、MA-Rf7, MA-Rf9 については SDA 理論ではそれぞれテトラゴナルパッキング、ヘキサゴナルパッキングとなることが予測されているが、本シミュレーションで得られた分子集団の構造の詳細解析についても報告する。

4. まとめと今後の展望

分子動力学解析により、MA-Rfn 単分子および分子集合体の水面における振る舞いおよび構造が実験と一致した。今後は SDA 理論に基づき、これらの分子集合体との摩擦特性との関連について議論を深める。

参考文献

- 1) T. Hasegawa, Chem. Rec. **2017**, 17, 903-917
- 2) Nagendra S. Bhairamadgi, Sidharam P. Pujari, Cees J. M. van Rijn, Han Zuilhof, Langmuir **2014**, 30, 42, 12532–12540
- 3) Jakalian, A.; Bush, B. L.; Jack, D. B.; Bayly, C. I. J Comput Chem **2000**, 21, 132
- 4) H. J. C. Berendsen, J. R. Griger, and T. P. Straatsma, J. Phys. Chem., **1987**, 91, 6269.

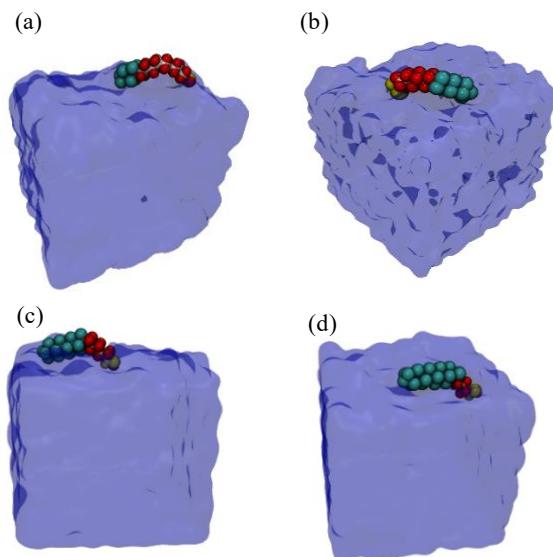


Fig. 4 MA-Rfn Single molecule behavior
(a)MA-Rf3, (b) MA-Rf5, (c) MA-Rf7, (d) MA-Rf9)

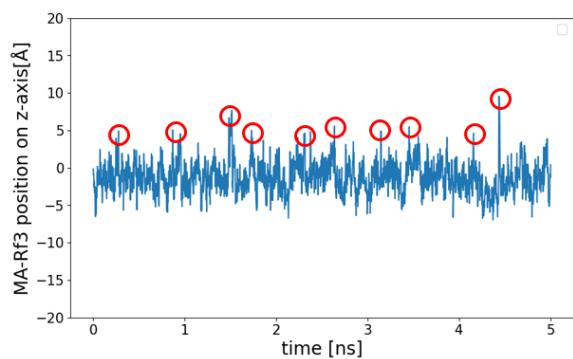


Fig. 5 Trajectory of CF_3 part in MA-Rf3 molecule on z -axis

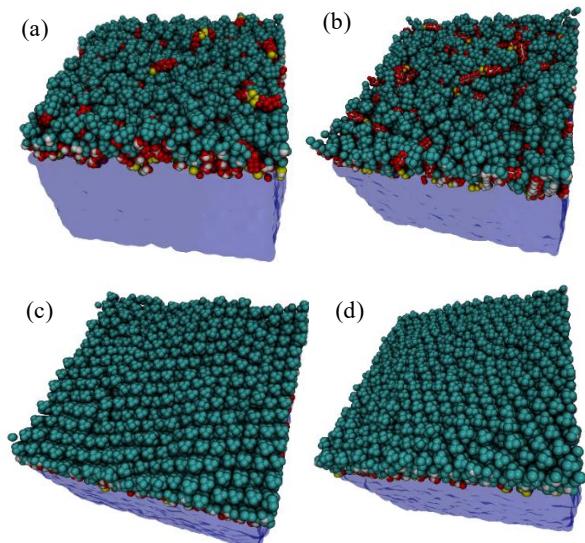


Fig. 6 Snapshots of MA-Rfn 300 molecule on water
(a)MA-Rf3, (b) MA-Rf5, (c) MA-Rf7, (d) MA-Rf9)