

# 有機フッ素化合物単分子および多分子の分子動力学シミュレーション

## Molecular Dynamics Simulation of Single and Multi-molecule Organofluoride Compounds

兵庫県立大・情報（院）\*花野 竜士 兵庫県立大・情報（院）小林 健洋 兵庫県立大（正）岡本 隆一  
京大（非）長谷川 健 兵庫県立大（正）鷲津 仁志

Ryuji Hanano\*, Takehiro Kobayashi\*, Ryuichi Okamoto\*, Takeshi Hasegawa\*\*, Hitoshi Washizu\*

\*University of Hyogo, \*\*Kyoto University

### 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<sup>1,2)</sup>により解釈できることが分かった. 炭化水素と異なり C-F 結合の極性が強いので, 有機フッ素化合物は双極子の集合体として理解する必要がある, 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定量的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.

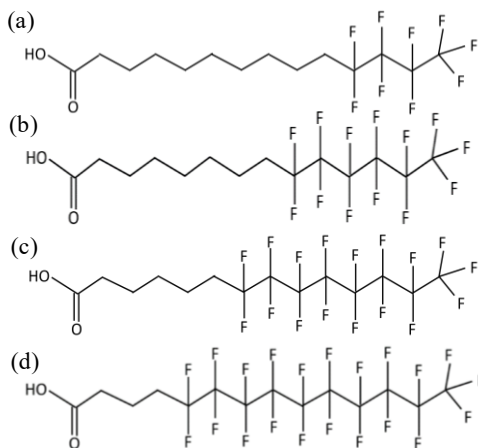


Fig. 1 Structural formula ( (a) MA-R<sub>3</sub>, (b) MA-R<sub>5</sub>, (c) MA-R<sub>7</sub>, (d) MA-R<sub>9</sub> )

### 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<sub>14</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>) の水素の一部をフッ素に置き換えられた MA-R<sub>n</sub> について, それぞれ電荷を AM1-BCC 法で割り当て分子モデリングを行う. ただし CH<sub>3</sub>-(CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-COOH ( $n+m=12$ )とし  $n$  の数により MA-R<sub>n</sub> とする. また, 水分子については SPC/E モデルを用いる. はじめに, MA-R<sub>n</sub> 単分子と水分子との相互作用を見るため対象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-R<sub>n</sub> 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有機フッ素化合物のねじれ<sup>3,4)</sup>を再現するためチューニング<sup>5)</sup>を施した GAFF2 を使用し, 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.

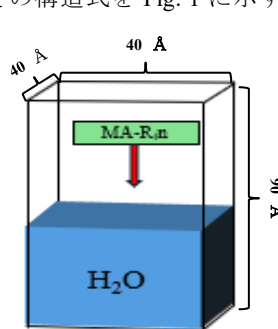


Fig. 2 Simulation diagram of MA-R<sub>n</sub> single molecule

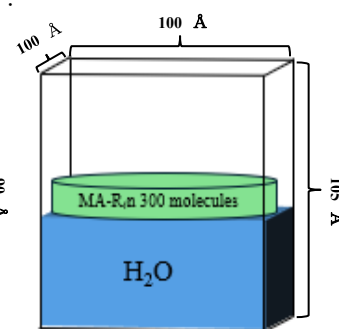


Fig. 3 Simulation diagram of MA-R<sub>n</sub> 300 molecule

Table. 1 MA-R<sub>n</sub> single molecule simulation conditions

MA-R <sub>n</sub> ( $n = 3, 5, 7, 9$ )	1 molecule
H <sub>2</sub> O (SPC/E model)	2,000 molecules
Step[fs]	1
Simulation Time[ns]	5
Temperature	288 K

Table. 2 MA-R<sub>n</sub> 300 molecule simulation conditions

MA-R <sub>n</sub> ( $n = 3, 5, 7, 9$ )	300 molecules
H <sub>2</sub> O (SPC/E model)	20,000 molecules
Step[fs]	1
Simulation Time[ns]	50
Temperature	288 K

### 3. 結果と考察

MA-R $n$  ( $n = 3, 5, 7, 9$ ) 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-R $n$  単分子ではフッ素に置き換えられた部分が、水面で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-R $n$  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-R $3$  の末端 CF $_2$  部位トップの  $z$  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 Å 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-R $n$  は分子全体としては親水性とはいえない。以上より、実験<sup>1,2)</sup>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-R $n$  ( $n = 3, 5, 7, 9$ ) 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。また、秩序性を表すシステムに対するオーダーパラメータを算出した結果を Fig. 7 に示す。これは 1 に近いほど秩序性があるとされる。Fig. 6, Fig. 7 より、 $n = 3, 5$  の際は秩序性がみられないことから水面で集合体を形成することがないと言える。すなわち、単分子としての振る舞いが支配的になると考えられる。一方、 $n = 7, 9$  においては秩序性がみられ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<sup>1,2)</sup> 結果とも一致している。 $n$  が 7 以上の時に分子集合体として振る舞うことが分かる。また、本報告では、ねじれと分子集合体構造に関する報告も行う。

### 4. まとめと今後の展望

分子動力学解析により、MA-R $n$  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。

#### 謝辞

本研究を進めるにあたって、力場に関する助言をいただきました北里大学未来工学部データサイエンス学科ソフトマターインフォマティクス研究室の石井良樹先生に深く感謝申し上げます。

#### 文献

- 1) T. Hasegawa, T. Shimoaka, N. Shioya, K. Morita, M. Sonoyama, T. Takagi, T. Kanamori, *ChemPlusChem*, **2014**, 79, 1421-1425
- 2) T. Hasegawa, *Chem. Rec.* **2017**, 17, 903-917
- 3) Monde, K., Miura, N., Hashimoto, M., Taniguchi, T., Inabe, T. *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 6000 (2006).
- 4) Clark, E. S. *Polymer*, 40, 4659 (1999).
- 5) J. Träg, D. Zahn, *J Mol Model*, **2019**, 25-39

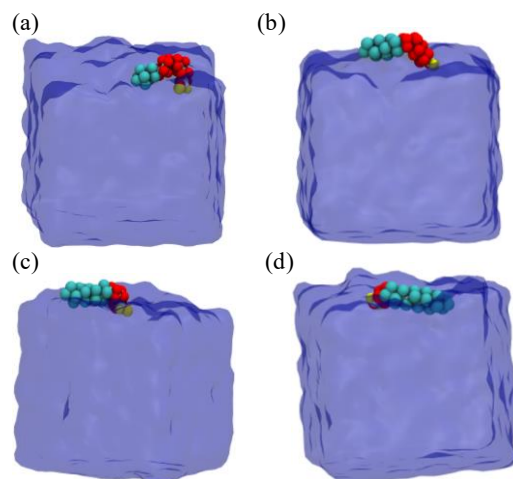


Fig. 4 MA-R $n$  single molecule behavior ((a) MA-R $3$ , (b) MA-R $5$ , (c) MA-R $7$ , (d) MA-R $9$ )

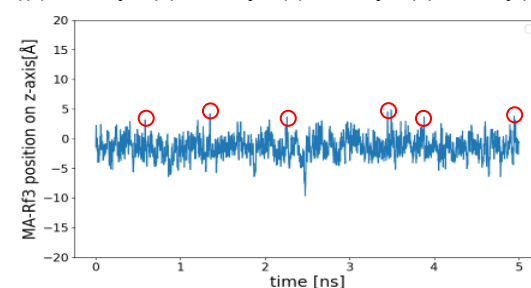


Fig. 5 Trajectory of top CF $_2$  part in MA-R $3$  molecule on  $z$ -axis

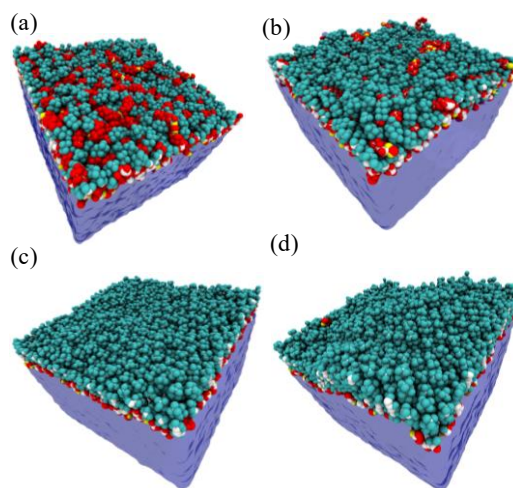


Fig. 6 Simulation snapshot of 300 molecules after 50 ns ((a) MA-R $3$ , (b) MA-R $5$ , (c) MA-R $7$ , (d) MA-R $9$ )

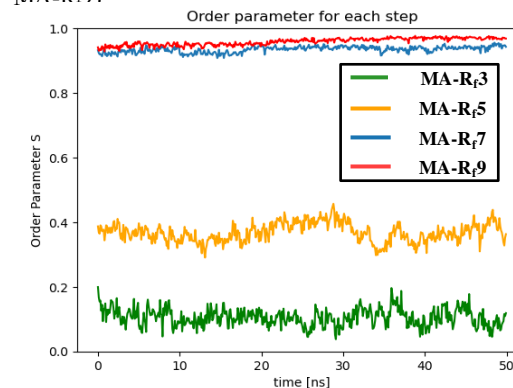


Fig. 7 Order parameters for 50ns