

演 題	フタル酸エステルの回転障壁と運動性	
発 表 者 ( 所 属 )	福田光完・高尾 好・岡本 茂*・玉井良則** (兵庫教育大、*名工大、**福井大工)	
連 絡 先	〒673-1494 兵庫県加東郡社町下久米 942-1 兵庫教育大学 生活・健康系教育講座 Tel:0795-44-2187,Fax:0795-44-2189,email:mifukuda@life.hyogo-u.ac.jp	
キ ー ワ ー ド	Dimethyl Phthalate, Chain dynamics, Internal rotation barrier	
開 発 意 図 適 用 分 野 期 待 効 果 特 徴 な ど	フタル酸ジメチルを対象に、DFT 法により隣り合うエステル基の回転障壁を等高線エネルギーマップを作成して評価した。さらに力場パラメーターを作成し、動的な運動性についても考察した。	
環 境	適 応 機 種 名	Pentium 4 Cluster
	O S 名	Linux
	ソ ー ス 言 語	C++, Fortran 77
	周 辺 機 器	
流 通 形 態 ( 右 の い ず れ か に を つ け て く だ さ い )	・日本コンピュータ化学会の無償利用 ソフトとする ・独自に頒布する ◎ソフトハウス、出版社等から市販 ・ソフトの頒布は行なわない ・その他	具 体 的 方 法
	・未定	

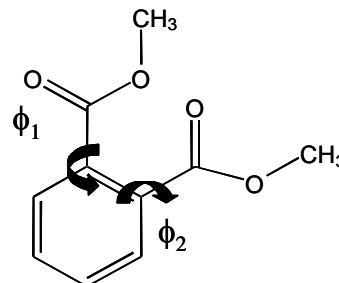
## 1. 緒言

フタル酸エステルは、ポリ塩化ビニルの可塑剤をはじめとして実用的に重要な物質である。しかし、近年シックハウス症候群の原因物質、あるいは環境ホルモンの疑いのある化学物質の一つとして注目をあび、安全性や毒性の研究が活発である。一方、原子レベルでのコンフォメーション解析や動的挙動など物質の基礎的な研究例は決して多いとはいえない。パラ位置のテレフタル酸エステルは、単体ではフタル酸エステルほど重要ではないが、ポリエステル(ポリエチレンテレフタレートやポリブチレンテレフタレート)の原料であることから、高分子構造の立場からエステル結合とアルキル基に関するコンフォメーション解析は現在でも重要な課題である。ジメチルフタル酸やジエチルフタル酸は、パラ位の対応するエステルと密度や沸点はほとんど変わらないにもかかわらず、融点が著しく低い。我々はこの点に注目し、分子シミュレーションの立場からその原因を明らかにすることを目的とした。本研究では、フタル酸ジメチルを対象として2つの隣り合うエステル基の回転によるエネルギーを DFT 法により計

算し回転障壁を検討した。さらに、DFT 計算の結果をよく再現する力場関数を作成し、フタル酸ジメチルの動的挙動を分子動力学シミュレーションによって解析した。

## 2. 計算方法

フタル酸ジメチル(DMP)を対象とし、ベンゼン環とカルボニル COO 平面のなす 2 つの二面角 ( $\phi_1, \phi_2$ ) ( $C_{Ph}-C_{Ph}-C=O-O$ ) を 10 度おきに逐次変化させ、それらの構造に対して DFT 法により最適化構造を求め、全エネルギーを得た。これらのエネルギー値を  $\phi_1, \phi_2$  に対してプロットし、等高線エネルギーマップを作成した。DFT 計算は、Gaussian 98 Rev.11 を用い B3LYP/6-311G(d,p)レベルで行った。



## 3. 結果と考察

図 1 に等高線エネルギーマップを示す。コンフォメーションエネルギーの低い点が図中の × で示すように 8 箇所に見える。DMP の場合にはこれらのうちそれぞれ 2 種のエナンチオマーが存在するので(例えば図中の\*1,\*2)、4 つの異なる安定化構造が存在することになる。これらは、2 つのカルボニル酸素(C=O)、2 つのカルボキシル(C-O-C)酸素、

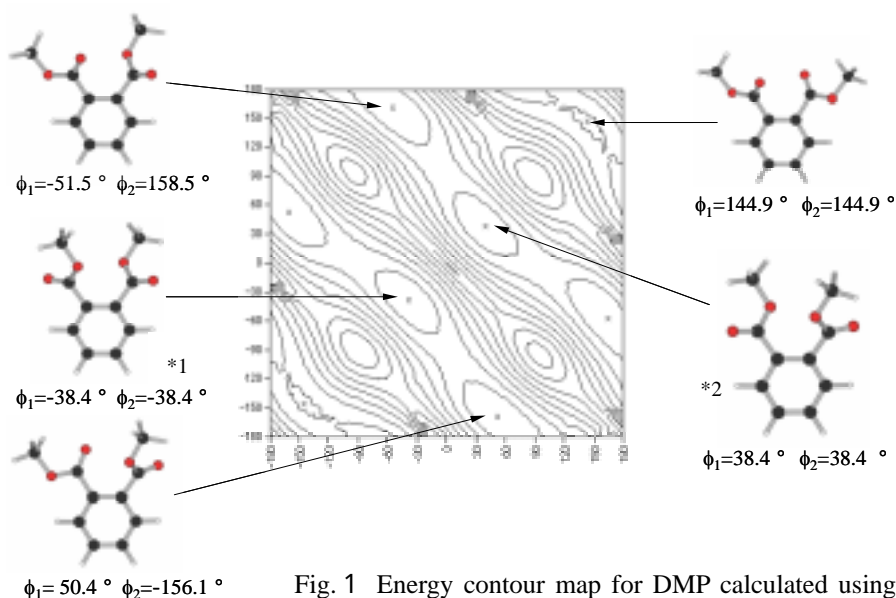


Fig. 1 Energy contour map for DMP calculated using B3LYP/6-311G(d,p) level

あるいはカルボニル酸素とカルボキシル酸素がお互いに避けあうようにして安定構造を作るためである。これらの低いエネルギーを有するコンフォーマーが、 $\phi_1, \phi_2$  をエネルギーマップの谷に沿って順次移動すると最大の回転障壁が約 2 kcal/mol と低い状態を保って、 $\phi_1$  と  $\phi_2$  のすべての二面角を移動することができる。これはエステル基の回転が極めて容易に起こることを示唆する。さらに DMP に対する分子動力学 (MD) ミュレーションを行うために、力場の作成を行った。作成した力場を用いてエステル基の回転による等高線エネルギーマップを作成したところ、図 1 をほぼ再現した。MD は、256 分子を長方形セルに入れ、NPT アンサンブルで常温、1 気圧の条件で行った。隣り合う側鎖エステル基のピコ秒オーダーの動的な運動についての特徴を検討する。