

JP31

ニューラルネットワークを用いたフロン代替物質の物性推算、および、新規化合物の逆設計

山本博志

1999年 情報化学討論会

新エネルギー・産業技術総合開発機構の委託研究の一環で行われた



有害紫外線



オゾン層

オゾンホール

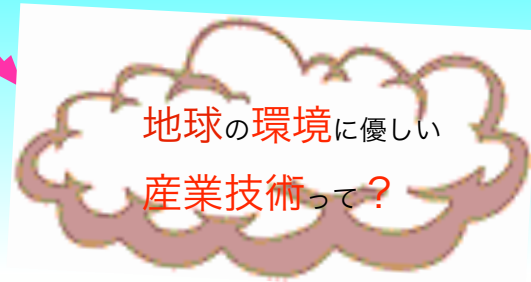


温室効果による
地球温暖化

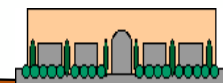
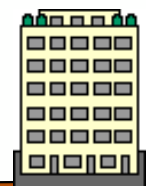
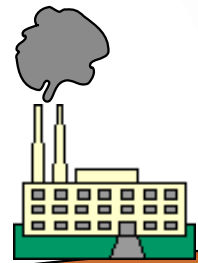
CFC
HCFC
HFC

オゾン層破壊

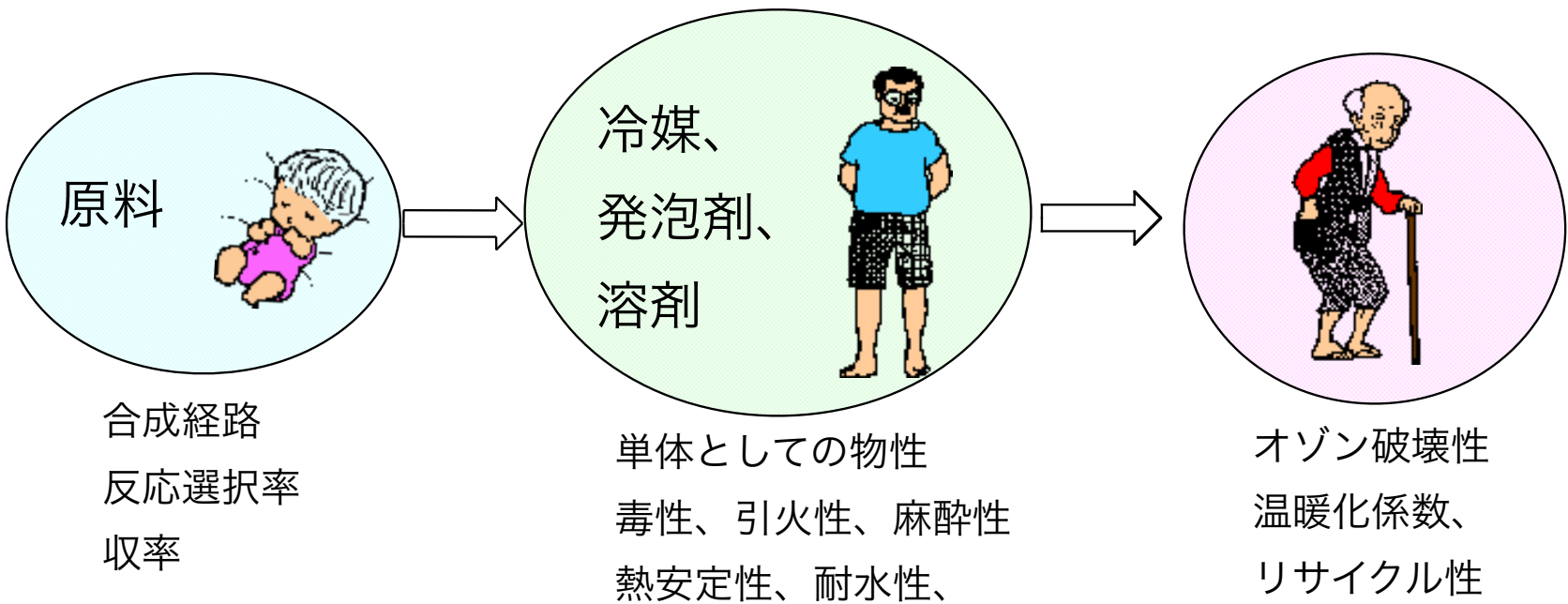
CFC
HCFC




地球の環境に優しい
産業技術って？



フッ素化合物のライフ・サイクルに対し コンピューターケミストリーにできること



 1 分子軌道計算、
データベース

 2 重回帰分析、
非線形回帰分析、
Q S A R

 3 分子軌道法、
大気モデル

含フッ素化合物のデータベースの作成とその分類

用途	化合物名	化合物種類							沸点
		ケイ素	窒素	アルコール	エーテル	環状エーテル	エステル ケトン	芳香族 オレフィン	
冷媒	CFC-12, HFC-134a HCFC-22, HCFC-142b HFC-152a, CFC-114	17件	32件	1件	25件	10件	10件	61件	20°C
		120件	143	99件	135件	116件	83件	158件	
発泡剤	CFC-11, HCFC-123, HCC-30 HCFC-141b	97件	96件	118件	151件	151	133	120件	50°C
		97件	96件	118件	151件	151	133	120件	
洗浄剤	CFC-113 HCFC-225								

塩素の代わりに
ヘテロ原子

前プロジェクト
が重点的に検討

本プロジェクトの
重点化合物

共通要求特性

1. ODP、GWPが小さい
2. 無毒、低毒性である
3. 不燃性（難燃性）である

冷媒要求特性

1. 熱的、化学的安定性
2. 目的に合うT_c、T_b
3. 小さめの熱容量（高い成績係数）
4. 低い液粘度、高い液熱伝導度

発泡剤要求特性

1. 適当な沸点と蒸気圧
2. 分子量小さい
3. 拡散係数小さい
4. 熱伝導度小さい

溶剤要求特性

1. 適当な沸点と蒸気圧
2. 適当な表面張力
3. 低い蒸発潜熱
4. 適当なS P値、K B値

冷媒:

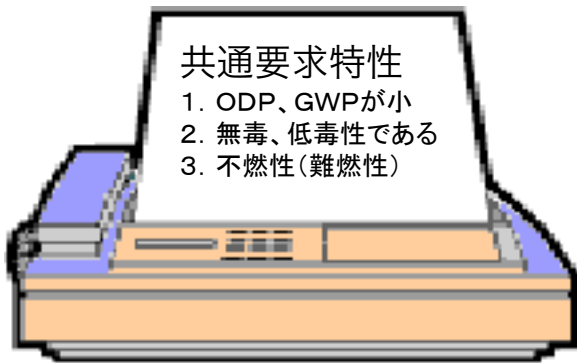
- CFC-12
- HFC-134a
- HCFC-22
- HCFC-142b
- HFC-152a
- CFC-114

発泡剤:

- CFC-11
- HCFC-123
- HCFC-141b

溶剤:

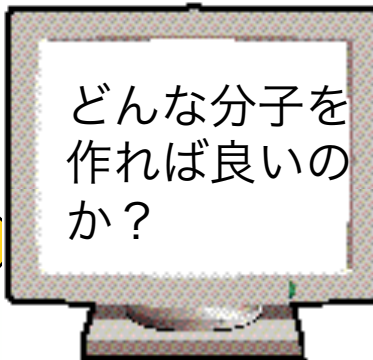
- CFC-113
- HCFC-225



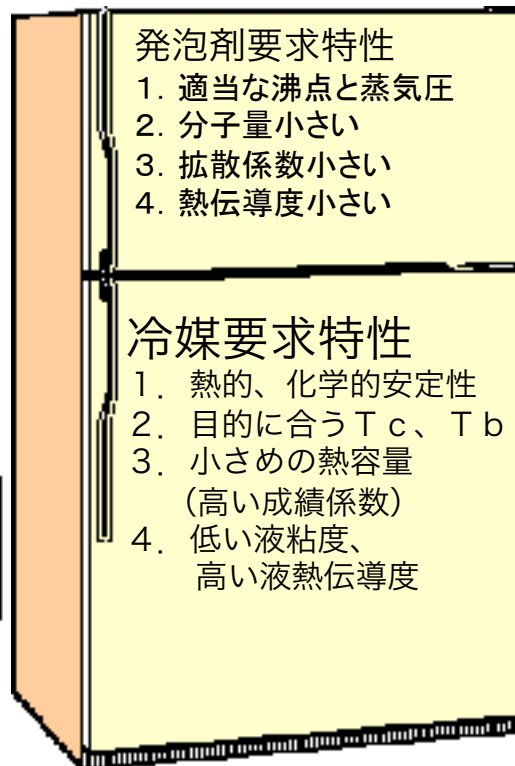
共通要求特性

1. ODP、GWPが小
2. 無毒、低毒性である
3. 不燃性(難燃性)

使わ
なくて
すむなら
使いたくない。
でも、エアコン
も冷蔵庫も
ない生活
なんて
.....



どんな分子を作れば良いのか?

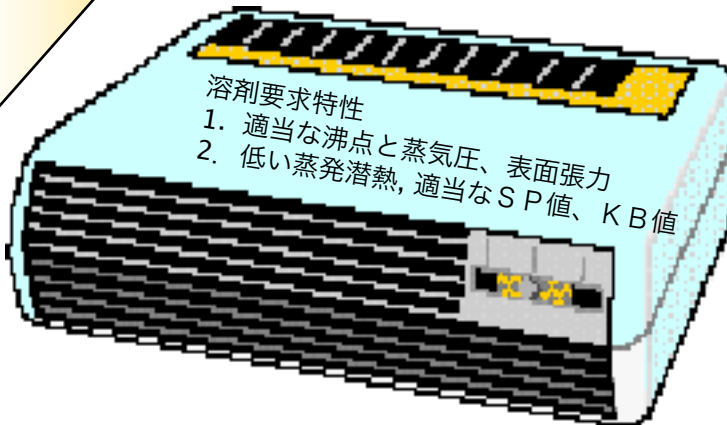


発泡剤要求特性

1. 適当な沸点と蒸気圧
2. 分子量小さい
3. 拡散係数小さい
4. 熱伝導度小さい

冷媒要求特性

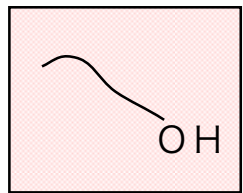
1. 熱的、化学的安定性
2. 目的に合う T_c 、 T_b
3. 小さな熱容量
(高い成績係数)
4. 低い液粘度、
高い液熱伝導度



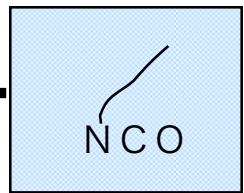
溶剤要求特性

1. 適当な沸点と蒸気圧、表面張力
2. 低い蒸発潜熱, 適当なSP値、KB値

発泡剤に必要な物性推算



アルコール



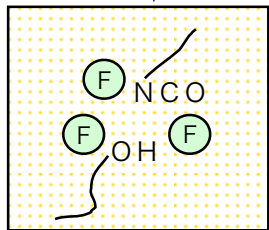
イソシアネート

発泡剤物性

フォーム物性

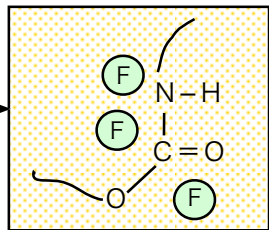
発泡剤

沸点
密度
気体熱伝導度



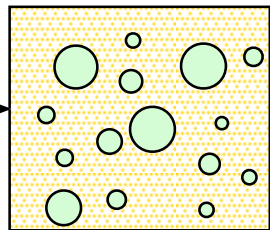
混合時

相溶性
SP値
KB値



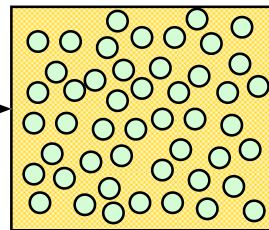
反応開始時

発熱量、粘度
熱容量、蒸気圧



発泡時

蒸発潜熱
表面張力
粘度



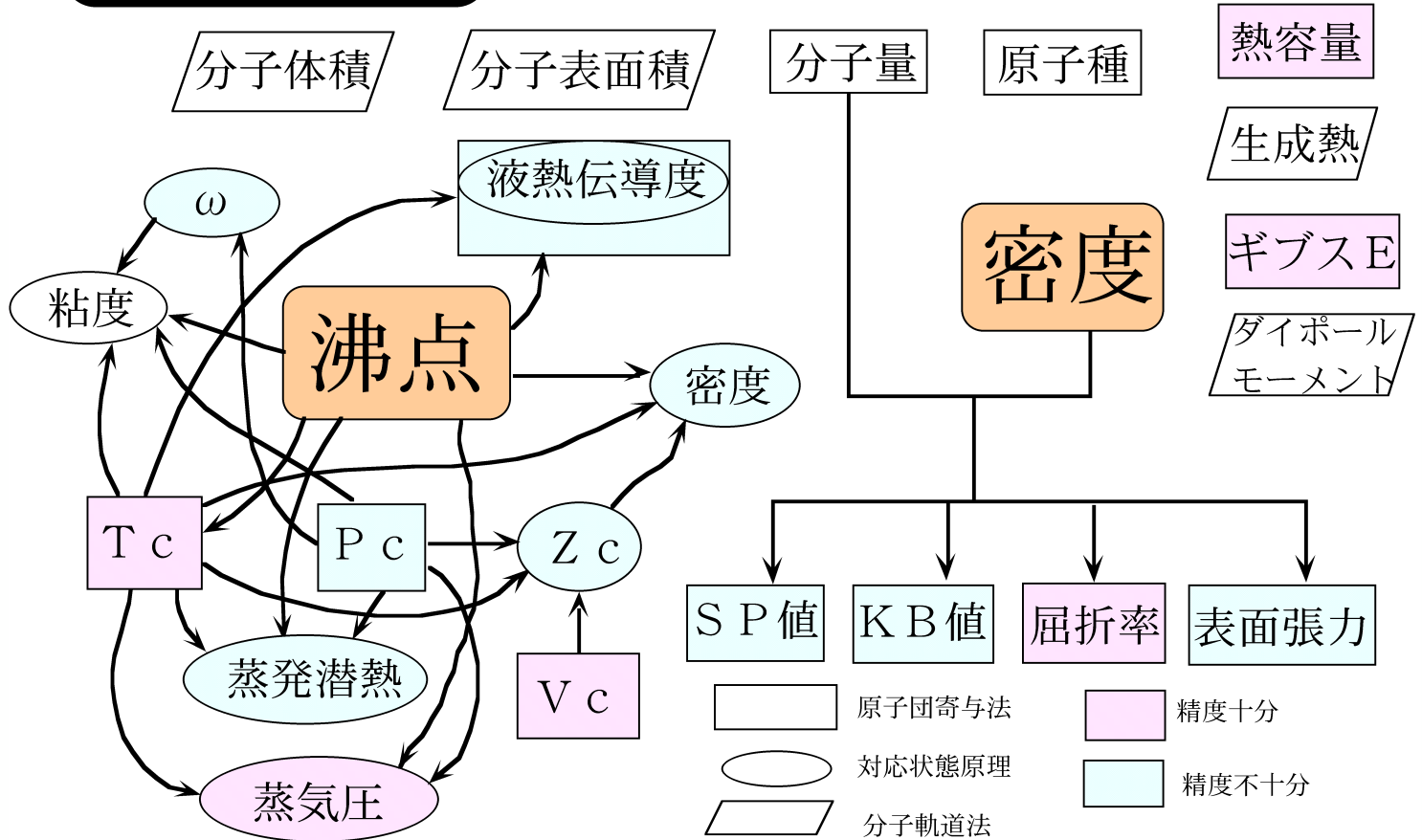
発泡体

フォーム密度
堅さ
熱伝導度

冷蔵庫
断熱材
クッション

「気体、液体の物性推算ハンドブック」をまとめると

物性推算の流れ



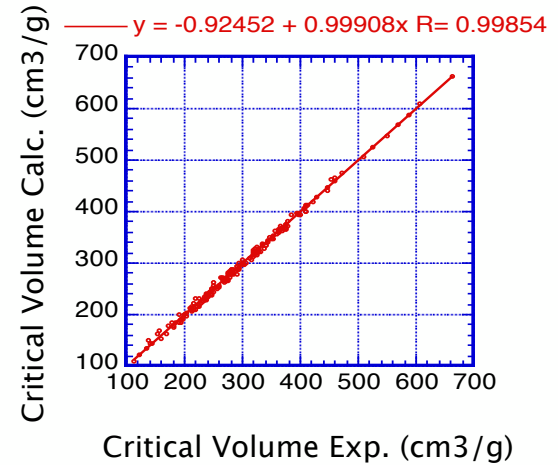
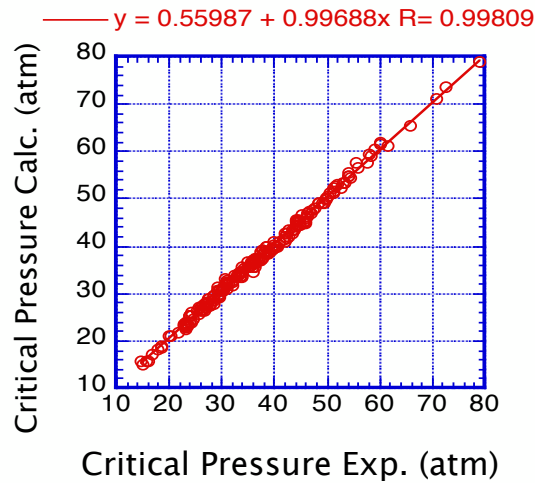
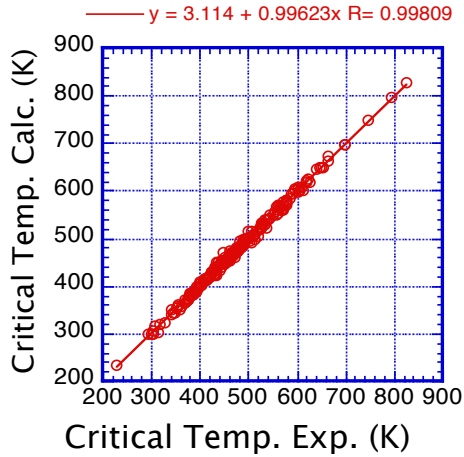
構造のみから推算する場合、原子団寄与法で、 T_b 、 T_c 、 P_c 、 V_c を求め、次に対応状態原理で各種物性値を推算する。

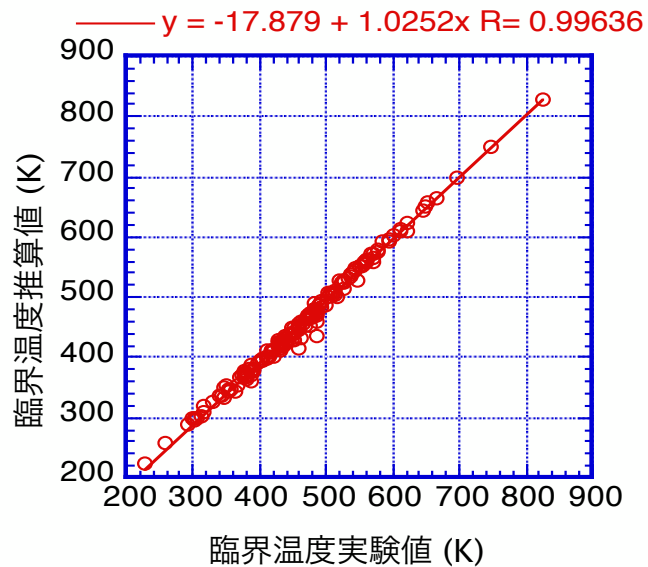
特に精度を必要とする場合にはニューラルネットワーク法

Critical Temperature Estimation by Neural Networks

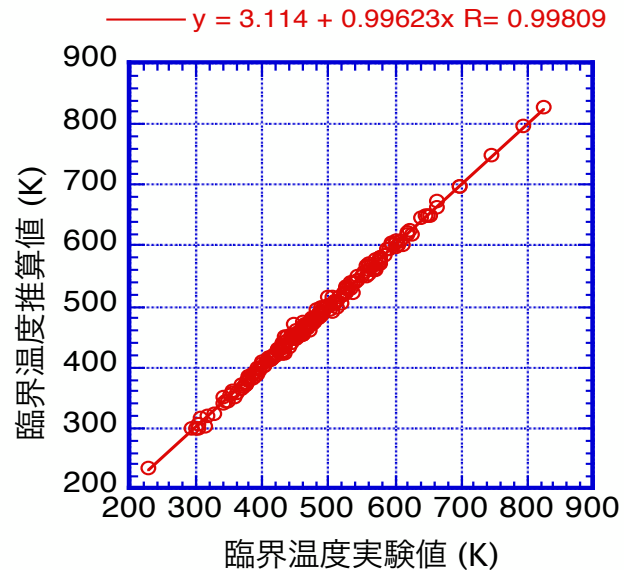
Critical Pressure Estimation by Neural networks

Critical Volume Estimation by Neural Networks

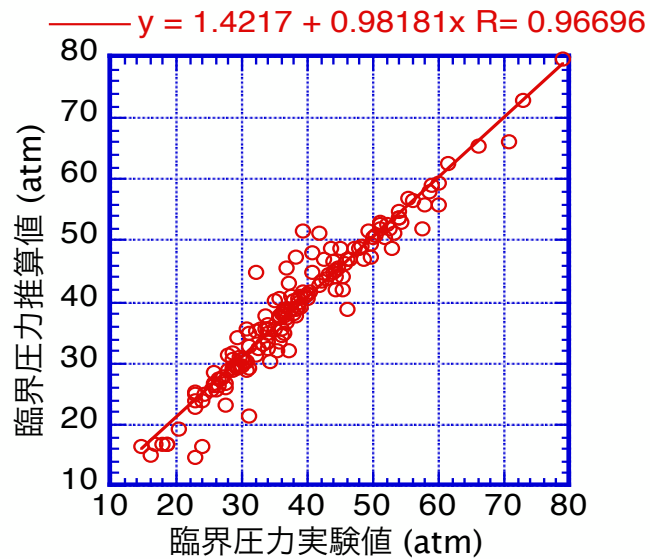




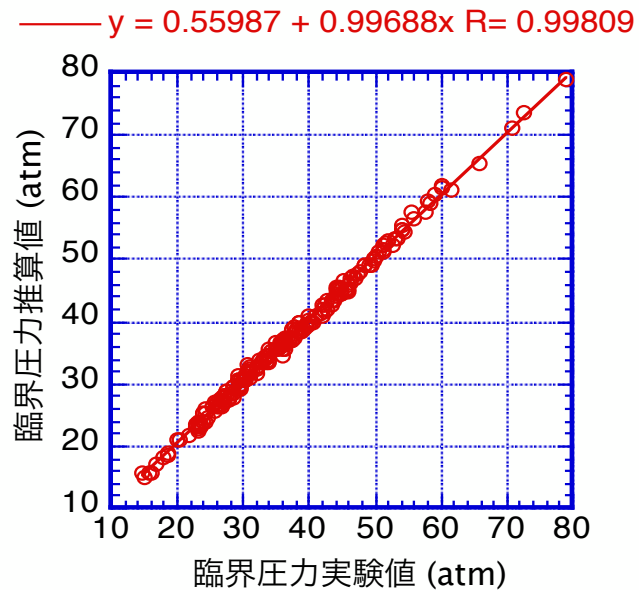
Lydersen 式による臨界温度推算



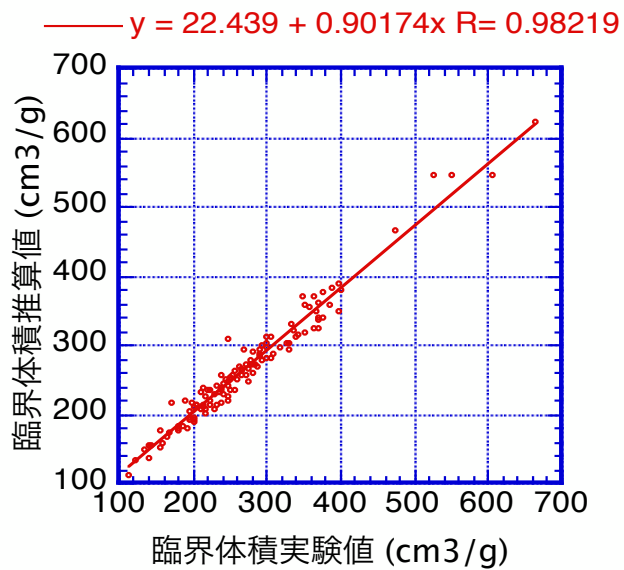
再構築学習法NNによる臨界温度推算



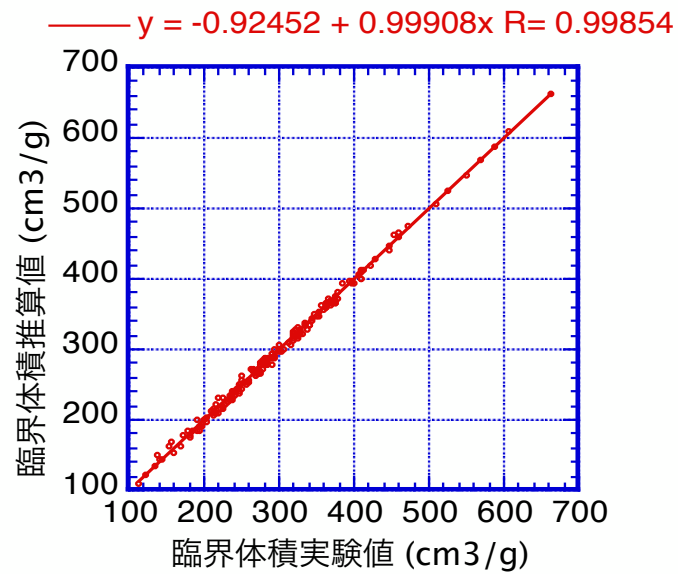
Lydersen 式による臨界圧力推算



再構築学習法NNによる臨界圧力推算

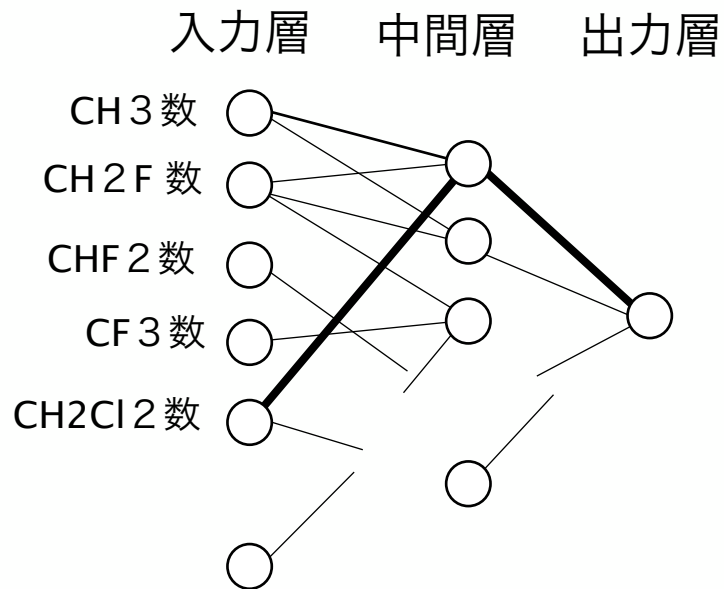
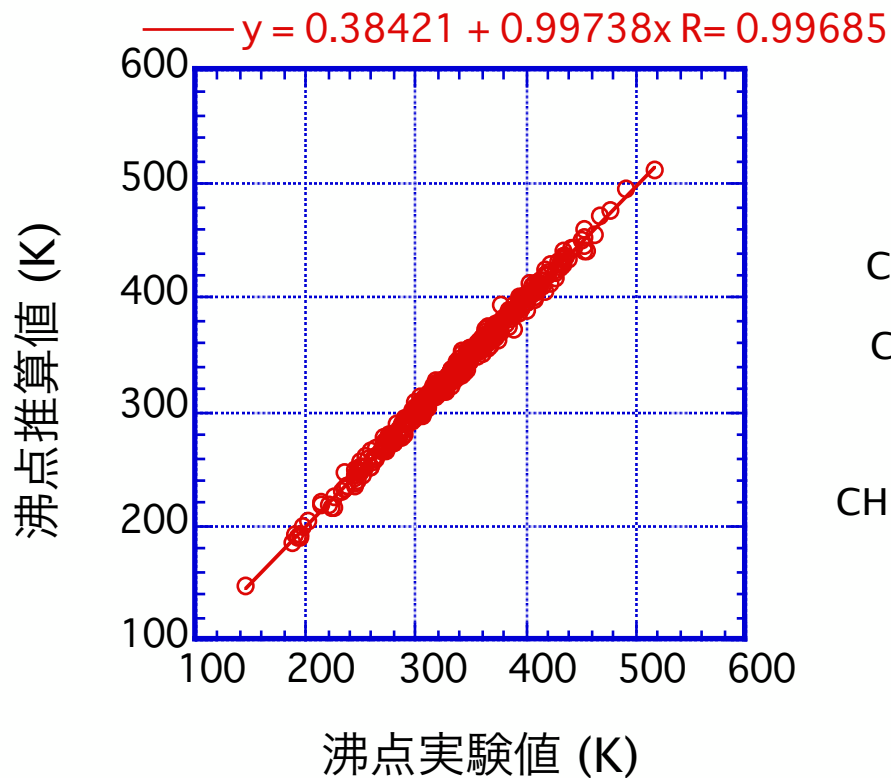


Lydersen 式による臨界体積推算



再構築学習法NNによる臨界体積推算

再構築学習法NNによる沸点推算

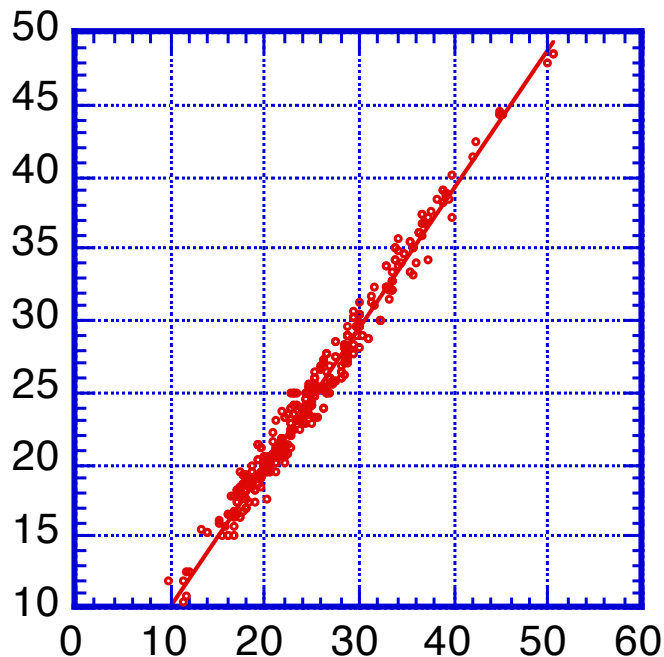


再構築学習法ニューラルネットワーク(NN)
結合荷重行列模式図

再構築学習法NNによる表面張力推算

表面張力推算値 (dyne/cm)

$y = 0.79931 + 0.95906x$ $R = 0.98984$



表面張力実験値 (dyne/cm)

臨界温度

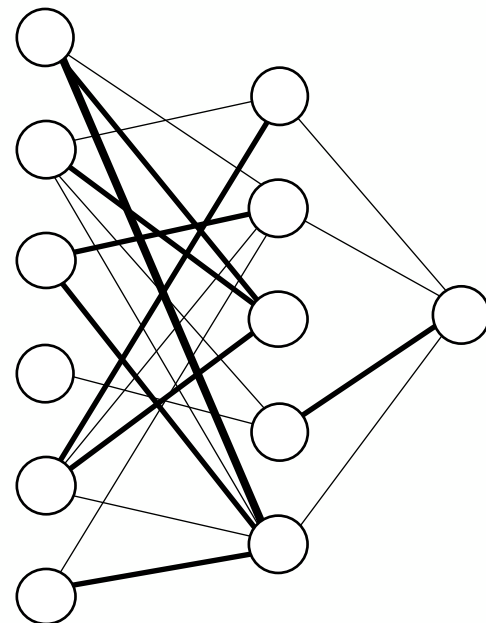
臨界圧力

偏心因子

$1 - Tr$

Tr

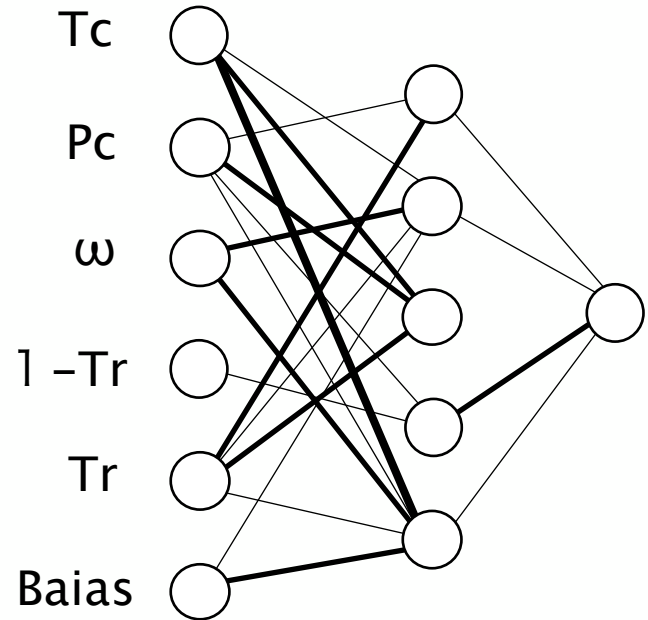
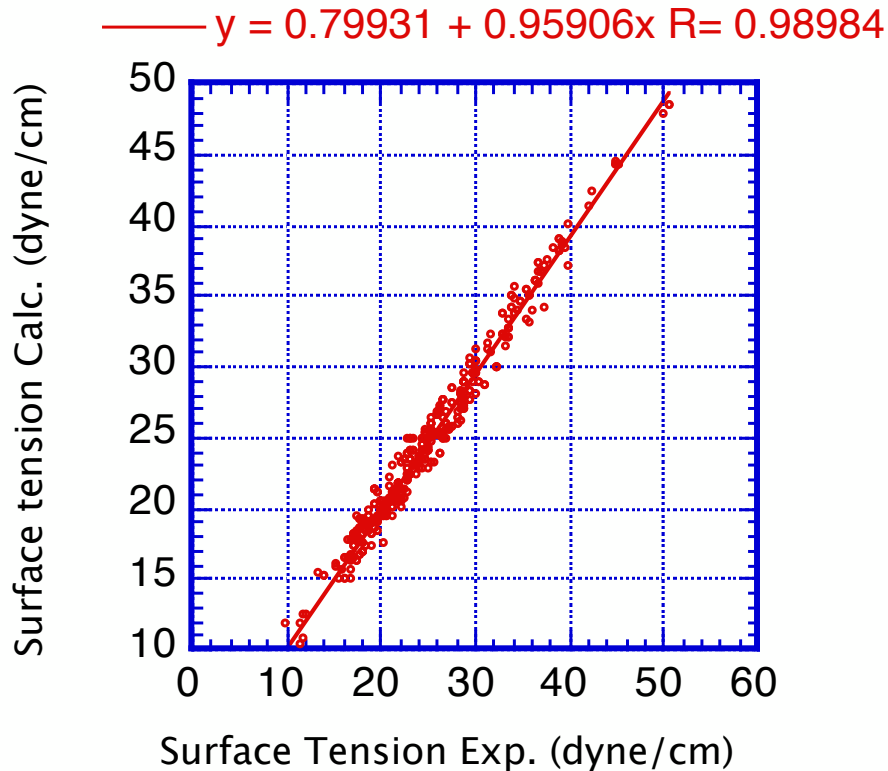
バイアス



表面張力推算のNN

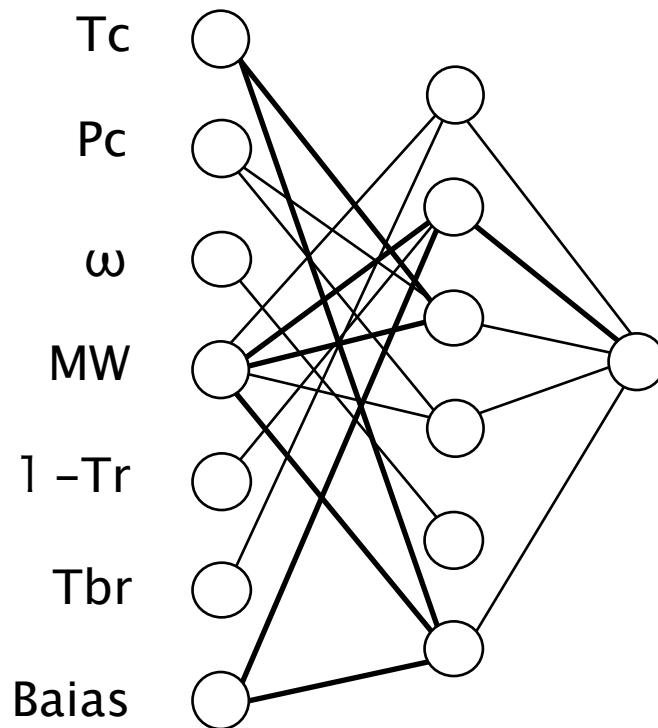
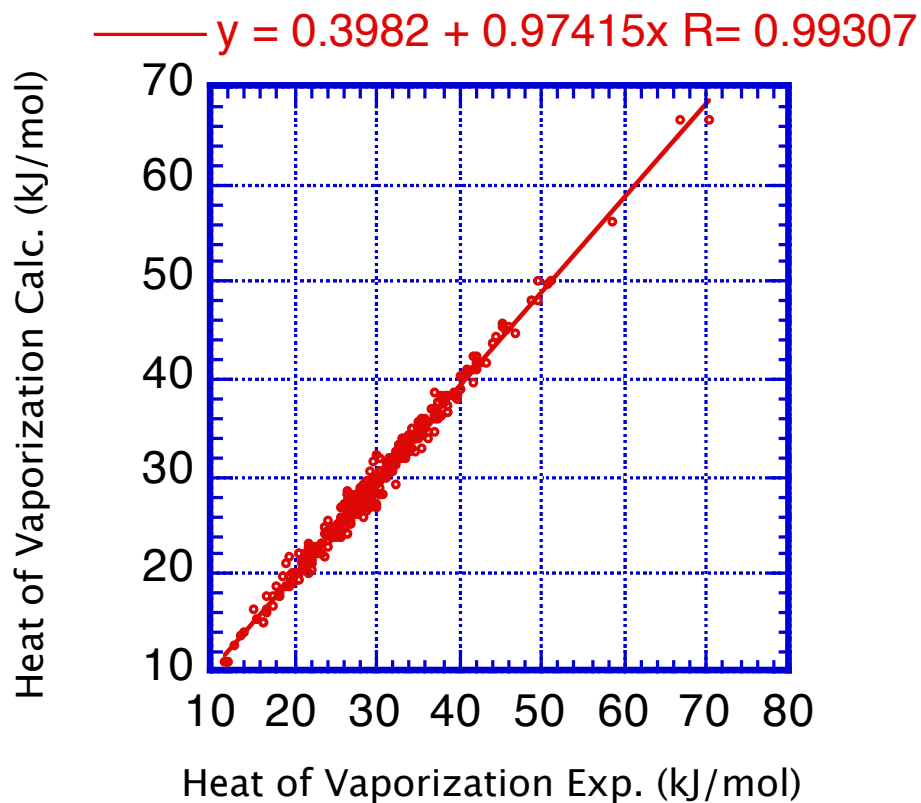
(線の太さは重みの大きさを表す)

Surface Tension Estimation by Neural Networks



Obtained Neural Networks
(Line width means size of Weight Matrix)

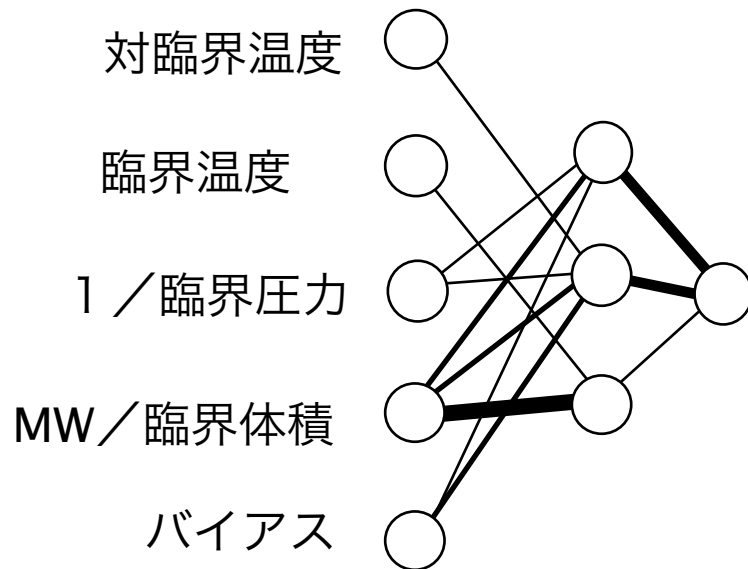
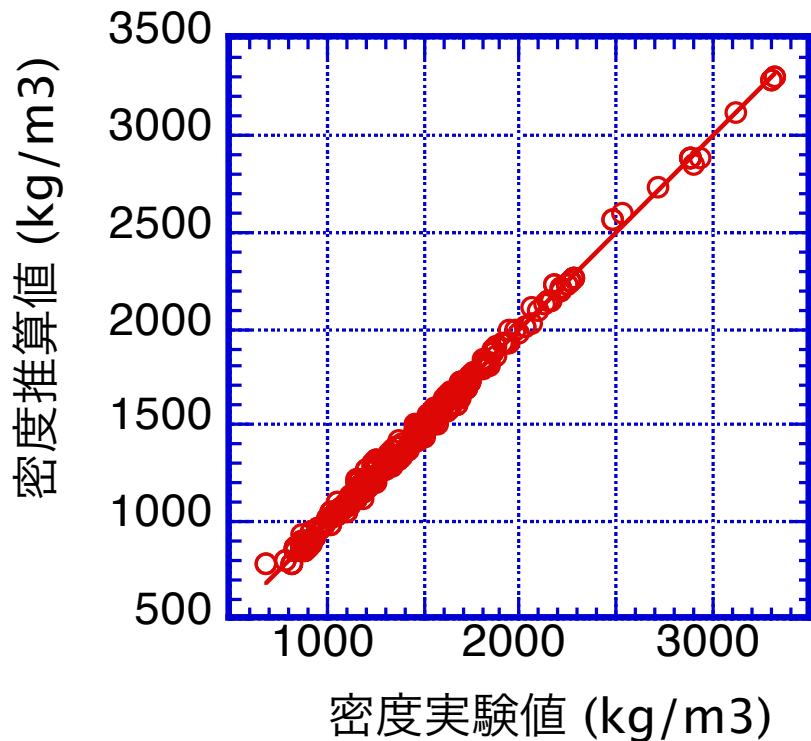
Heat of Vaporization Estimation by Neural Networks



Obtained Neural Networks
(Line width means size of Weight Matrix)

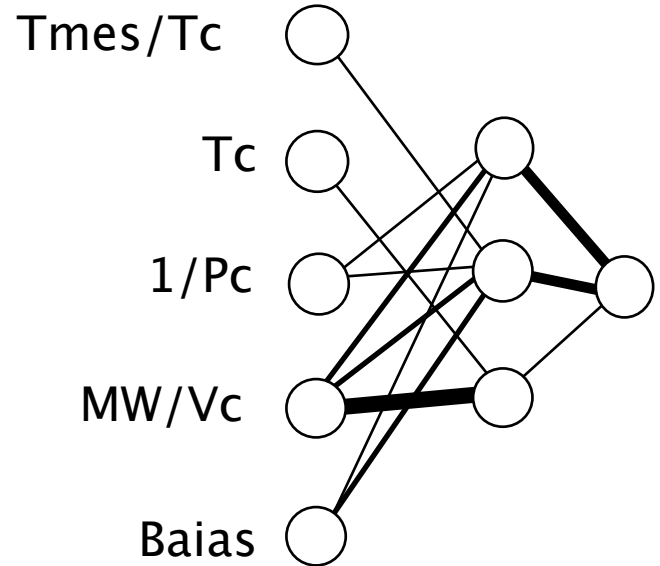
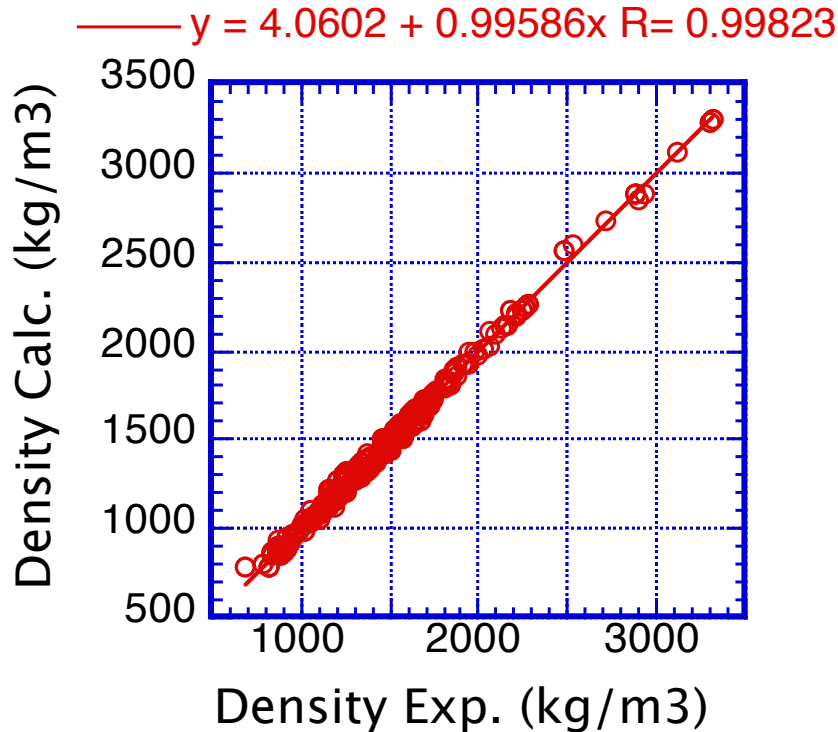
再構築学習法NNによる密度推算

$y = 4.0602 + 0.99586x$ $R = 0.99823$



密度推算のニューラルネット
(線の太さは重みの大きさを表す)

Density estimation by Neural Networks

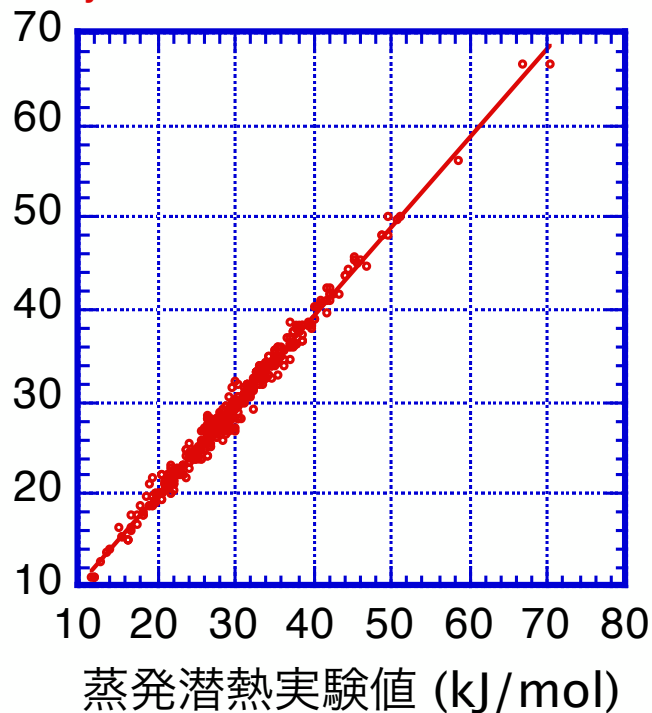


Obtained Neural Networks
(Line width means size of weight matrix)

再構築学習法NNによる蒸発潜熱推算

蒸発潜熱推算値 (kJ/mol)

$$y = 0.3982 + 0.97415x \quad R = 0.99307$$



臨界温度

臨界圧力

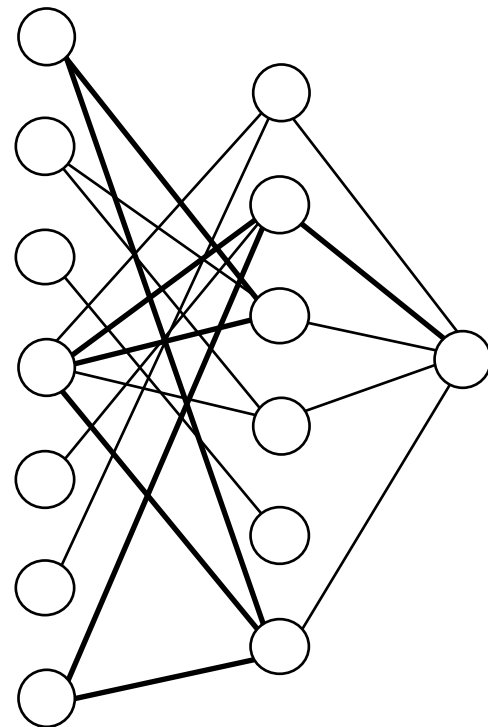
偏心因子

分子量

1-Tr

Tbr

バイアス

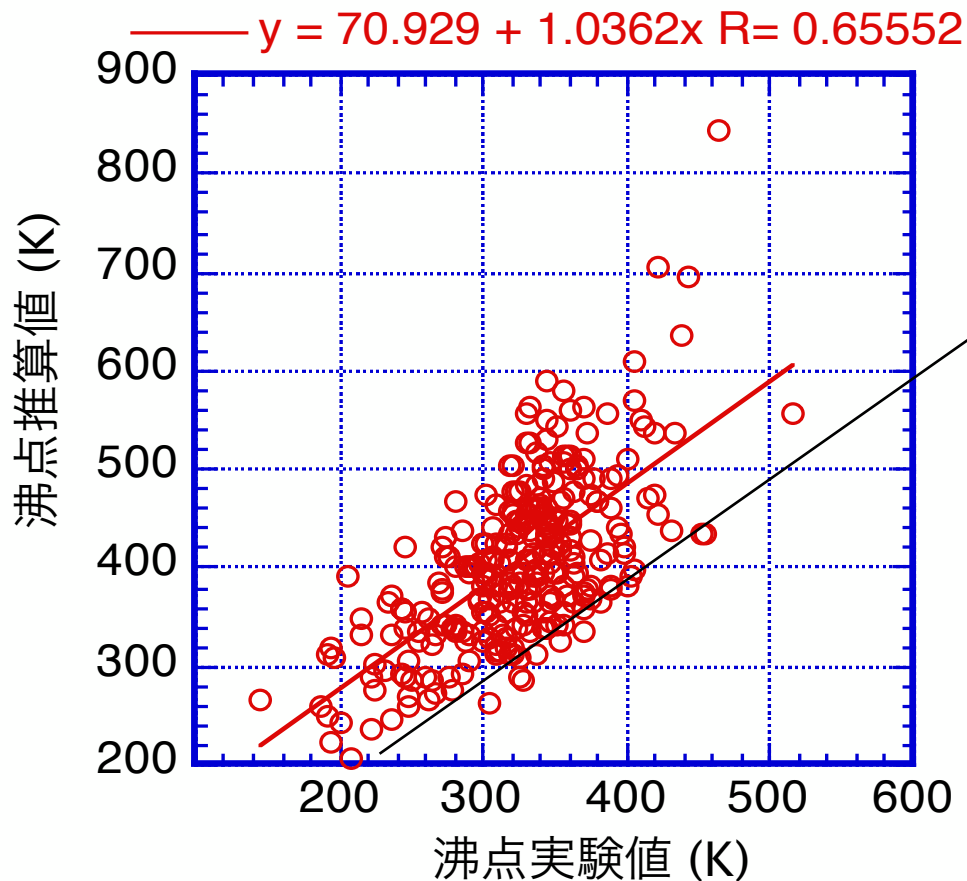


蒸発潜熱推算のNN

(線の太さは重みの大きさを表す)

JOBACK法による沸点推算

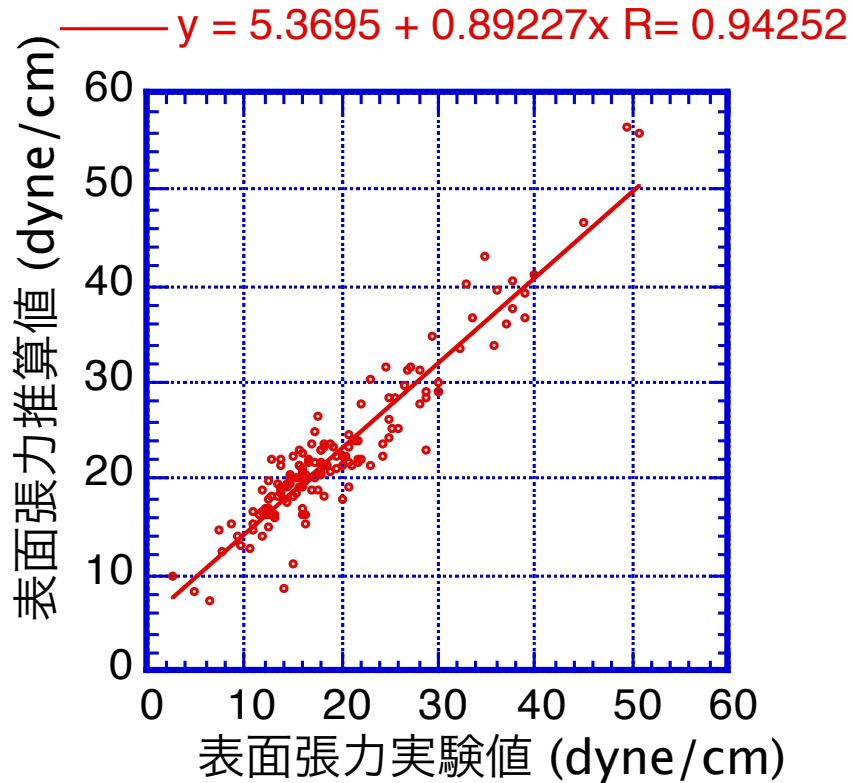
JOBACK 加算因子



-CH ₃	=C< (R)	=O
>CH ₂	-F	NH ₂
>CH-	-Cl	>NH
>C<	-Br	>NH (R)
=CH ₂	-I	>N-
=CH-	-OH	-N=
=C<	-OH (AR)	-N= (R)
=C=	-O-	-CN
≡CH	-O- (R)	-NO ₂
≡C-	>C=O	-SH
≡C- (R)	>C=O (R)	-S-
>CH- (R)	O=CH-	-S- (R)
>C< (R)	-COOH	
=CH- (R)	-COO-	

(R) : 環状基 (AR) : 芳香族

Macleod-Sugden式による表面張力推算

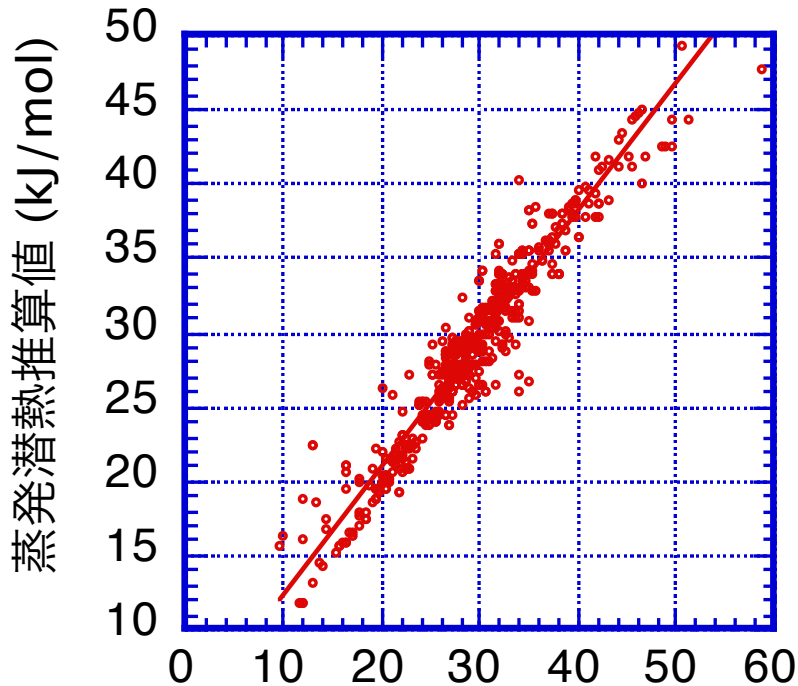


$$\sigma^{0.25} = [P] (\rho_L - \rho_V)$$

[P] : パラコール、 ρ_L : 液体密度、 ρ_V : 気体密度

Pitzer-Carruth-Kobayashi法による 蒸発潜熱推算

$$y = 4.0107 + 0.85516x \quad R = 0.95632$$



蒸発潜熱推算値 (kJ/mol)

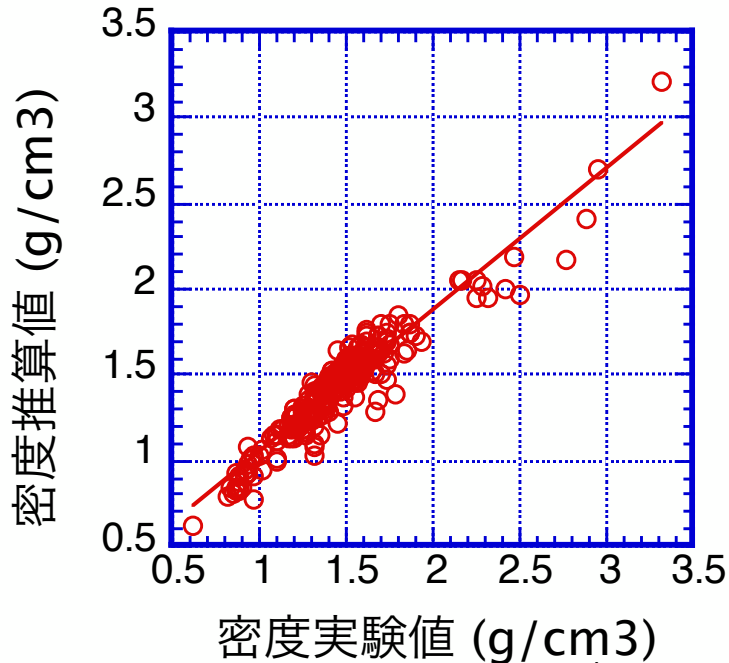
蒸発潜熱実験値 (kJ/mol)

Tr : 対臨界温度、 ω : 偏心因子
R : 気体定数 Tc : 臨界温度

$$\frac{\Delta H_v}{RT_c} = 7.08(1 - T_r)^{0.354} + 10.95\omega(1 - T_r)^{0.456}$$

Yen-Woods法による密度の推算

— $y = 0.22705 + 0.8286x$ $R = 0.94505$



$$\rho_s / \rho_c = 1 + \sum K_j (1 - T_r)^{j/3} \quad (j=1\sim 4)$$

$$K_1 = 17.4425 - 214.578 Z_c + 989.625 Z_c^2 - 1522.06 Z_c^3 \quad (Z_c < 0.26)$$

$$K_2 = -3.28257 + 13.6377 Z_c + 107.4844 Z_c^2 - 384.211 Z_c^3 \quad (Z_c > 0.26)$$

$$K_3 = 0$$

$$K_4 = 0.93 - K_2$$

ρ_s : 液体密度、 ρ_c : 臨界密度、 T_r : 測定温度/臨界温度、
 Z_c : 圧縮因子

含フッ素エーテル化合物の気体熱伝導度

気体熱伝導度は発泡剤として用いるとき最も重要な物性値である。

試料	熱伝導度測定値	推算値	誤差
	mW/mK	mW/mK	(%)
CHF ₂ CF ₂ OCH ₂ CF ₃	12.8	12.72	-0.62500000 0000001
CHF ₂ CF ₂ OCH ₃	13.79	-	
CH ₂ FCF ₂ OCHF ₂	13.46	13.2	-1.932
CF ₃ CF ₂ OCF ₂ CHF ₂	13.03	12.8	-1.765
CF ₃ CF ₂ CF ₂ OCH ₃	13.09	12.86	-1.757
CF ₃ CHFOCF ₃	13.7	13.5	-1.460
(CF ₃) ₂ CFOCH ₃	13.18	13.1	-0.607
CF ₃ CH ₂ OCHF ₂	13.88	13.75	-0.937
CF ₃ CF ₂ OCH ₃	13.94	13.95	0.072

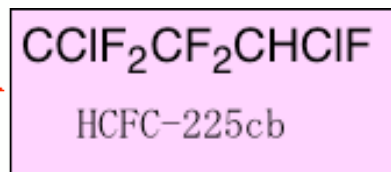
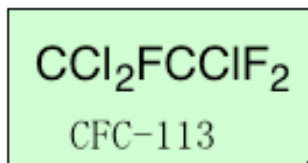
測定例は非常に少ない

簡便法により測定された気体熱伝導度を基に含フッ素エーテル化合物の原子団パラメータを作成。

非定常細線法で測定する以前に推算値を得ることが可能

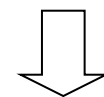
推算値の平均誤差は1.12%であった。
(早くて安い、正確)

合成する前からスクリーニング可能となった。
(研究の加速)

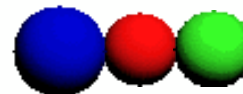
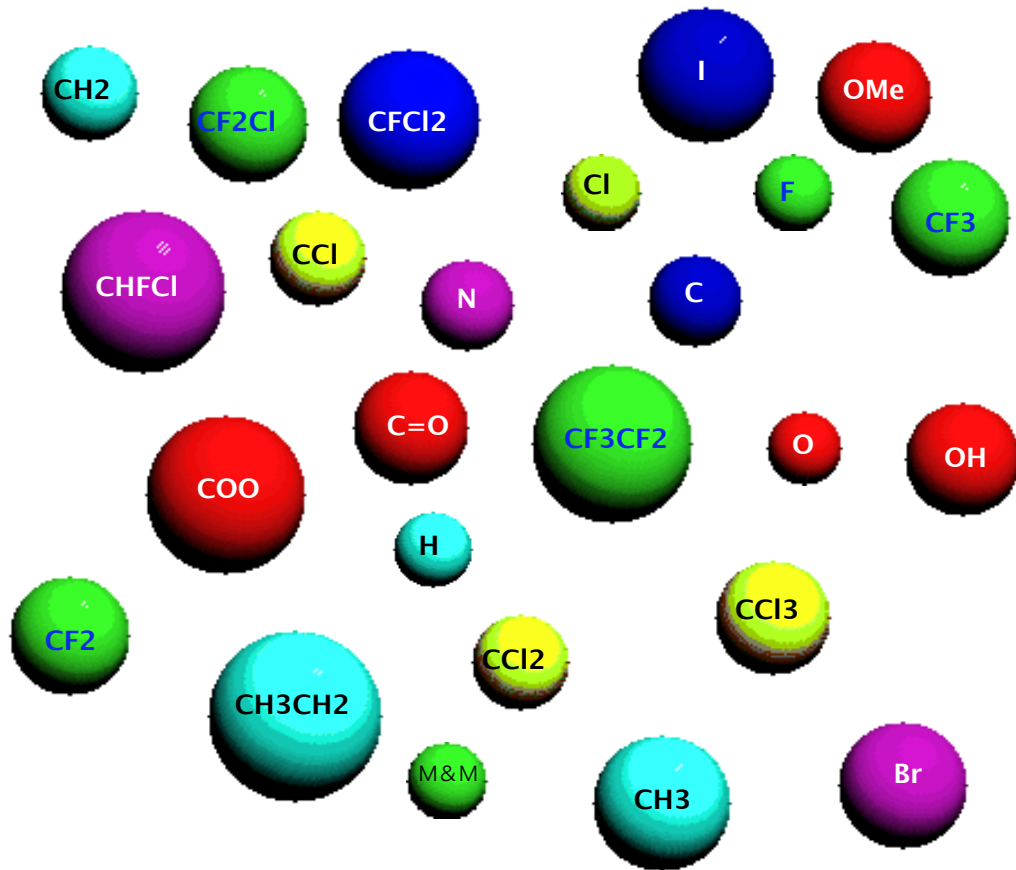


Properties		Exp.	Calc.		Exp.	Calc.
Boiling Point	K	320.70	320.40		329.30	330.10
Freezing Point	K		185.51			144.46
Density	kg/m ³		1569.37		1560.00	1553.84
Heat of Formation	kJ/kg		-3.68			-5.25
Critical Temperature	K	487.20	485.56		485.00	486.20
Critical Pressure	kPa		3327		2860	2917
Critical Volume	m ³ /kg	0.00176	0.00176		0.0018	0.00183
Heat Capacity	kJ/kg·K		0.81			1.08
Vapor Pressure(at 294K)	kPa	37.92	38.47		18.34	31.97
Thermal Conductivity Gas	mW/mK	7.66	8.41		9.27	9.29
Thermal Conductivity Liq.	mW/mK	73.28	73.30		58.23	52.32
Heat of Vaporization (at BP)	kJ/kg	151.10	143.55		171.66	137.32
Surface Tension	mN/m	17.75	17.05		16.70	15.70
Solubility Parameter		7.3	6.8			6.8

欲しい物性から
逆に分子構造を
決められないか？



逆設計



できた分子の物性を推算する

コンピューターの中で片っ端から分子を組み立てる

目標とする物性値に
近かったら候補化合物

Reverse Engineering 条件設定画面

A Basic Application

Solvent Searching System (for Halogen)

Carbon Chain - (max 8)

Boiling Point C +- C

Include Cl

Type of Molecule

Ether Keton Ester Alcohol Olefine N

Searching Option

Heat of Vaporization (at BP) KJ/mol +-

Surface Tension dyne +-

SP value cal/cm³^{1/2} +-

ハロゲン系溶剤を条件に合わせてサーチする

CFC-113 相当物性を持つ化合物が18化合物サーチされた。

CFC-113 代替化合物をRE

条件

炭素数	2-6
沸点	50°C ± 8°C
表面張力	1.6 dyne ± 3
SP値	7.0 ± 2

382,207の組み合わせ

条件に合致した化合物

のHFC、HFE、ケトン、オレフィンをサーチ



エーテル	78化合物
ケトン	9化合物
オレフィン	18化合物
HFC	140化合物

まとめ

分子構造が決まれば
熱化学的物性は推算が可能

未知のハロゲン化合物でも実際に
合成する前からその物性を予測

高価な試薬、危険な合成低減
コストの削減、開発期間短縮

コンピューター上での
コンビナトリアル・ケミストリー

目標とする化合物と類似機能を持つ
化合物の探索研究に有効