

## グリーンケミストリーにおける物性推算

先日新聞を読んでいると「カーエアコン 1 台分のフロン温室効果は車が 27000km 走った分の CO<sub>2</sub> に匹敵する」とあった。

グリーンケミストリーとは「環境にやさしいものづくりの化学」である。それと物性推算がどう関係するのか疑問をもたれる方も多いと思う。事実、グリーンケミストリーをインターネット<sup>1</sup>で検索してみると、「グリーン」+「ケミストリー」で 325 件ある。しかし、それに「推算」を加えると 2 件になってしまう。「推算」ではなく「計算」にしても 77 件しかない。それを英語で「Green」+「Chemistry」で検索すると 306000 件、「estimation」を加えると 8860 件と日本語での検索にくらべ、どちらも 1000 倍の情報がネット上に存在する。グリーンケミストリーに物性推算はどう使われているのだろうか？

筆者は 1995 年 1 月から 1999 年 5 月まで地球環境産業技術研究機構 (RITE) に出向し、つくばの経済産業省 産業技術総合研究所 物質工学工業技術研究所 (当時は通商産業省 工業技術院 物質工学工業技術研究所) にてフロン代替化合物の開発に携わった。フロンは分子中にフッ素や塩素を含む化合物の総称で主に冷媒、発泡剤、洗浄剤に用いられてきた。このフロン中の塩素原子がオゾン層を破壊することがローランド博士らによって 1974 年に指摘され CFC (クロロ・フルオロ・カーボン) は 1996 年全廃された。また、分子中に水素を持つ HCFC (ヒドロ・クロロ・フルオロ・カーボン) はその大気寿命が短いためオゾン破壊係数は小さくなるが 2015 年には全廃される。いわゆる代替フロンと呼ばれる分子中に塩素を含まない HFC (ヒドロ・フルオロ・カーボン) はオゾン破壊係数は 0 だが地球温暖化係数が炭酸ガスの 1 万倍を超えるものもある。フロン自体は毒性もなく、燃えない非常に「良い」化学物質であったが地球環境に破滅的な影響を与えうることが明かとなった。グリーンケミストリーはこうした反省を踏まえ、できあがった製品が環境にやさしく、製品を作るプロセスが環境にやさしく、製品の後始末が環境にやさしいの 3 点を目指した化学であると言える。本稿ではグリーンケミストリーにおける物性推算の役割を主にフロン代替の開発を例に紹介したいと思う(2a-2c)。

オゾン層を破壊しない事、地球温暖化係数の小さい事という環境にやさしいフロンの開発に対し、塩素の代わりに酸素などのヘテロ原子が入った化合物が候補にあげられた。こうした構造をコンピュータを使ってすべて書き出してみると、フッ素を含有する鎖状のエーテル化合物で炭素数が 6 以下のものは 19056 化合物存在する。同じくケトン化合物は 2752 化合物存在する。環状になったり複数官能基を持つ物を考えると飛躍的に化合物数は増える。こうした化合物を実際に合成しその物性をすべて測定する事は不可能だし意味がない。そこで、実際に化合物を合成する前にその物性値を推算して目標値に合っているものをスクリーニングする。そして可能性の高いものから実際に合成するという戦略がたてられた。

フロンは用途ごとに要求される沸点範囲が異なる。冷媒なら沸点が 20 以下、洗浄剤なら沸点が 40 以上 100 以下、発泡剤で室温から 60 以下である。例えば環境にやさしいフロンの分子設計ができて、沸点範囲が大きく外れる場合にはその用途には使えない。沸点の推算には原子団寄与法、トポロジカル・インデックス法、ニューラルネットワーク(NN)法などが用いられている。

**原子団寄与法**とは分子をそれを構成する原子団に分割し原子団ごとの物性に対する寄与率を求めておき、原子団の数 \* 寄与率の総和を物性値とする方法である。最も著名な推算法は JOBACK 法<sup>3</sup>である。この方法をフロン類に適用したところ相関係数 0.65552, 平均誤差 85.3K であった。推算精度が低いのは JOBACK 法で定義された原子団のうちハロゲン原子に関する原子団は F, Cl, Br, I の 4 種

類しなくフッ素の付く位置が違う異性体を区別できないためである。そこで JOBACK 法の原子団を拡張<sup>4</sup>すると相関係数 0.97755、平均誤差 8.16K で沸点を推算することが可能となった。

**トポロジカル・インデックス法**<sup>5</sup> は分子の大きさ（炭素数）、枝別れの数などから沸点を推算する。例えば直鎖化合物でメタン（N=1）からデカン（N=10）までの沸点は

$$Bp=745.42 \cdot \log(N+4.4)-416.31$$

と表すことができる。こうした関係をトポロジカル・インデックスなどを使ってさらに複雑な化合物にまで拡張している。この方法は化合物の構造をデータベースから検索するなどの技術にも関連し発展している。しかしこうした方法をハロゲン化合物に応用した例は不勉強なのか知らない。おそらくハロゲン原子が入るとトポロジーがものすごく複雑になり適応できないのではないかと思う。

**ニューラルネットワーク(NN)法** は人間の脳の記憶、認識、判断の機構をコンピュータ上に実現したもので最近注目を集めている。筆者が知るニューラルネットワークを使って沸点を推算した一番古い例は第 18 回情報化学討論会(1995)での JICST の水野らの発表である。他のニューラルネットワーク法を用いた沸点の推算では、分子の表面積、部分電荷等をニューラルネットワークに入力する方法<sup>6a-6g</sup>などがとられている。これらの解析のほとんどは誤差逆伝播法を用いた階層型（3 層）ニューラルネットワークである。

筆者が構築したニューラルネットワーク<sup>4</sup>では相関係数 0.99685、平均誤差 3.51K、最大誤差 15.02K でハロゲン化合物の沸点を推算することができた。

臨界温度、臨界圧力、臨界体積の臨界定数の推算に関しては原子団寄与法<sup>3</sup>、NN 法<sup>4,6b,6h,7</sup>、**モンテカルロ法(MC 法)**<sup>8</sup>などが知られている。

沸点、臨界定数が判ると対応状態原理<sup>3</sup>を用いる事によって様々な物性値が推算できる。

**対応状態原理**とは、ある状態 T,P,V における物性値を化合物の臨界温度(Tc)、臨界圧力(Pc)、臨界体積(Vc)を用いて無次元化すると、還元温度( $T_r=T/T_c$ )、還元圧力( $P_r=P/P_c$ )、還元体積( $V_r=V/V_c$ )で表される物性値は化合物の種類によらなくなるという方法である。例えば  $PV=RT$  という理想気体の法則で体積が 1 の容器にある化合物 A を 1mol 入れる。ある温度 T のとき圧力 Pa は簡単に求まる。しかし違う沸点（蒸気圧）の化合物 B を入れた時の圧力 Pb は Pa とは異なる。これを還元温度、還元圧力で表せば、ある  $T_r$  の時の化合物 A の圧力  $P_{ra}(=P_a/P_{ca})$ は化合物 B の圧力  $P_{rb}(=P_b/P_{cb})$ と等しくなる。この原理を使うと物性値は化合物の種類にはよらなくなる。（極性物質では補正項が必要になることもある）

この対応状態原理<sup>3</sup>を用いた物性推算法には

液体密度の推算方法: Gunn-Yamada 法、Yen-Woods 法、Chueh-Prausnitz 法

蒸発潜熱の推算式: Giacalone 式、Riedel 式、Chen 式、Vetere 式、Pitzer-Carruth-Kobayashi 式

表面張力 の推算法: Brock-Bird 式

液体粘度の推算法には: Letsou-Stiel 式

液体熱伝導率の推算法には: Sato-Riedel 式

などが知られている。これらの式はハロゲン化合物には適さないものもあるが、通常の炭化水素化合物に対してはそれなりに使えるようである。

筆者はこうした物性値に関しても NN 法を用いた推算式<sup>4,9</sup>を構築した。

このようにして主だった物性値の推算方法が確立すると例えば洗剤として用いられていたフロン-113 と同等の物性値を持つ化合物のスクリーニング<sup>4</sup>が可能と成る。沸点、表面張力、SP 値がフロン-113 に近いクロロフロオロカーボン（CFC）は 17 化合物見つかри、その中には、現在フロン-113 の代替として用いられている HCFC-225cb も含まれていた。さらに含酸素化合物なども多数見出された。

また、冷媒として用いる場合にもこれらの推算値が得られるとその冷媒の冷凍効率まで推算する THEDYNA というシステムが RITE、新規冷媒等プロジェクト室と物質工学工業技術研究所の間で開発が進められている。

発泡剤として用いる場合にはその熱伝導率が問題となる。熱伝導率は原子団寄与法<sup>3</sup>、対応状態原理<sup>3</sup>、NN法<sup>9</sup>などでも推算されるが、モレキュラーダイナミクス(MD)法<sup>10</sup>を用いた推算もなされている。

このスクリーニングする際、洗浄剤、発泡剤、冷媒に共通して問題になってくるのが溶解度の問題である。洗浄剤は松やなどを溶かすか？発泡剤はポリウレタンやその原料との溶解性は？冷媒はコンプレッサー油の溶解性は？である。溶解度は Small の原子団寄与法<sup>11</sup>(官能基ごとの凝集エネルギー密度とモル容積)を使った Solubility Parameter (SP 値)が一つの指標になるが、これで合うのは7割程度とされており様々な改良<sup>12</sup>がなされている。水に対する溶解性<sup>6i-6m</sup>、水/オクタノール分配比率<sup>6n</sup>、無限希釈活量係数<sup>6o</sup>の推算が NN 法などを用いてなされている。

次に合成する化合物が絞り込まれると、また、様々な物性推算が必要になる。例えばある反応は発熱反応なのか吸熱反応なのか？発熱量はどのくらいでそれを除熱するのにどのくらいの冷却能力が必要なのか？その粘度は<sup>6p</sup>？反応を無溶剤化した場合、水系に変えた場合、その溶解度は？反応速度は？できたものを分離する時に副反応生成物の沸点は？蒸留塔の段数は？抽出の溶媒は？等々である。生成熱、Gibbs エネルギー、生成エントロピーの算出に関しては古くは原子団寄与法<sup>3</sup>による推算であったが、最近は分子軌道計算によっても比較的簡便に精度よく計算できるようになった。

実際に化合物が合成されると必要になるのが分析である。NMR、IR、MASS、ガスクロマトグラフィーなどの分析がなされているが、これらのケミカルシフト<sup>6q,6r,13</sup> IR ピーク位置<sup>6s</sup>、リテンションタイム<sup>6t</sup>の推算も NN 法などを用いてなされている。

フロンは可能な限りクローズドなシステムで用いるべきであるが、同時に大気にもれた場合の影響評価もすませておく必要がある。その際にも様々な物性推算が必要になる。例えば水に対する溶解度、これは雨にどの程度溶けて地表に戻ってくるかの指標となる。OH ラジカルとの反応速度の推算、これは大気中に大量に存在する OH ラジカルによってフロンが分解されるのだが、その分解速度、すなわち大気寿命の推算につながる。赤外吸収スペクトルの予測、これは赤外吸収と大気寿命から地球温暖化係数を計算するので非常に重要な物性値となる。この、OH ラジカルとの反応性についても様々な物性推算が利用されている。分子軌道法によるものとしてはハロゲン化合物と OH ラジカルとの反応速度をその遷移状態を求めることによって予測する研究が物質工学工業技術研究所の杉江、内丸<sup>14</sup>らによって進められている。アメリカ、JPL(Jet Propulsion Laboratory)の DeMore 博士らは OH ラジカルとの反応速度を C-H 結合の BDE (Bond dissociation energy)と相関<sup>15</sup>したり、G-value 法<sup>16</sup>という原子団寄与法にさらに遠距離の効果を取り込んだ推算法を開発している。また、カルフォニア大学の Atkinson 教授らはハロゲン化合物に限らず広範な化合物の OH ラジカルとの反応速度を原子団寄与法<sup>17</sup>によって推算している。赤外吸収スペクトルの予測には NN 法を用いたもの<sup>18</sup>、分子軌道計算を用いたもの<sup>16</sup>、分子軌道計算の結果を NN 法を用いて補正<sup>6s</sup>したものが知られている。

地球環境だけでなく人体に対する影響も考慮に入れなければならない。

毒性、水に対する溶解性、水/オクタノール分配比率、生物分解性、燃焼性<sup>6u</sup>などの推算が重要である。例えば、水/オクタノール分配比率は親水性と親油性の比率を示す物性値だが薬や毒物の体内への吸収と相関がある。現在の技術では毒性(薬効)推算はまだ難しいが物質工学工業技術研究所の田辺、松本ら<sup>19</sup>によって精力的に研究が行われている。

以上簡単に新規なフロン代替化合物を設計する時に用いた物性推算法を紹介したが、それはフロン類に限らず、例えばある環境ホルモンがどのくらいの蒸気圧を持ち、水に対する溶解度がどのくらいかとか、ポリ塩化ビニルに相溶する可塑剤で環境毒性のないものはどう設計できるかとか、界面活性剤問題、ダイオキシン問題など広い範囲で応用が可能である。

こうした物性推算が進歩してくると冒頭の「カーエアコン1台分の新規フロン代替化合物」はどのくらいの環境影響なのかを実際にモノを作る前から見積もる事ができるようになるが、これには情

報化学のさらなる発展が必要である。

#### 参考文献

- 1) <http://www.google.com/> 2001.1.25
- 2) 乙竹ほか 化学工学論文集 a) 第13巻、第5号 710-713 (1987) b)第12巻 第5号 542-549 (1986) c) 第14巻、第1号 32-37 (1988)
- 3) Robert C. Reid, John M. Prausnitz, and Bruce E. Poling, The Properties of GASES & LIQUIDS Fourth Edition McGRAW-HILL INTERNATIONAL EDITION
- 4) JCPE Journal, 11, 65-76 (1999)
- 5) 朝倉化学講座5 構造と物性 細矢治夫、円山有成
- 6) J. Chem. Inf. Comput. Sci.
  - a) 33, 616-625 (1993) 沸点
  - b) 34, 947-956 (1994) 沸点、臨界温度
  - c) 34, 1118-1121 (1994) 沸点
  - d) 37, 1146-1151 (1997) 沸点、密度、屈折率
  - e) 38, 28-41 (1998) 沸点
  - f) 38, 158-164 (1998) 沸点
  - g) 39, 491-507 (1999) 沸点、引火点
  - h) 38, 639-645 (1998) 臨界温度、臨界圧力
  - i) 36, 100-107 (1996) 水に対する溶解度
  - j) 38, 1-7 (1998) 水に対する溶解度
  - k) 38, 283-292 (1998) 水に対する溶解度
  - l) 38, 489-496 (1998) 水に対する溶解度
  - m) 38, 720-725 (1998) 水に対する溶解度, 蒸気圧
  - n) 37, 615-621 (1997) logP
  - o) 38, 200-209 (1998) 無限希釈
  - p) 37, 1122-1128 (1997) 粘度
  - q) 36, 58-64 (1996) C13NMR
  - r) 37, 587-598 (1997) C13NMR
  - s) 38, 483-488 (1998) IR PM3補正
  - t) 39, 59-67 (1999) GCリテンション
  - u) 37, 538-547 (1997) 燃焼
- 7) Ohe S., Sekiyu Gakkaishi, 35, 107-110 (1992)
- 8) Fluid Phase Equilibria 104, 349-361 (1995)
- 9) 旭硝子研究報告、49, 53-72 (1999)
- 10) 原子・分子モデルを用いる数値シミュレーション 日本機械学会編 コロナ社 P182
- 11) P.A. Small J. Appl. Chem. 3,71 (1953)
- 12) 沖津 俊直, 日本接着学会誌, 29, 204-211 (1993)
- 13) Analytica Chimica Acta 321, 127-135 (1996)
- 14) 2000年 計算化学討論会予稿集 P12
- 15) K-J.Hsu and W. B. DeMore, J. Phys. Chem., 99, 11141-11146 (1995)
- 16) International Symposium on Environmental Impacts of Advanced Alternatives to CFCs
- 17) Roger Atkinson, Atmospheric Environment 29, 1685-1695 (1995)
- 18) 松本高利ほか、化学とソフトウエア、21, 3-10 (1999)
- 19) <http://www.aist.go.jp/NIMC/recent/r99-03-01.html>