

1P22 密度汎関数法および分子軌道法による 代替フロン候補化合物の熱的安定性の予測

○深谷治彦¹、関屋章²

¹産業技術総合研究所基礎素材研究部門

(〒463-8560 名古屋市守山区下志段味穴ヶ洞 2266-98)

²産業技術総合研究所フッ素系等温暖化物質対策テクノロジー研究センター

(〒305-8567 つくば市東 1-1-1 中央第 5-2)

【緒言】

フロンは、非常に安定な化合物で、耐薬品性、耐熱性、低毒性などの優れた性質から、冷媒・発泡剤として、さらには洗浄剤、噴射剤、溶媒などと幅広い用途に利用されてきた。しかしながら、オゾン層破壊の原因物質として、規制対象物質となり、さらに地球温暖化への寄与も大きいということから、それらの問題に対応した代替物質の開発が急がれている。オゾン層破壊への対応は、その原因元素である塩素を、分子構造中から取り除けばよく、耐薬品性や耐熱性などへの影響は小さい。しかし、地球温暖化への対応策としては、分子中に水素原子を入れるなどして、適度な分解性を付与する必要がある。フロンの優れた性質が、大きく損なわれる恐れがある。したがって、事前に代替フロン候補化合物の物性を予測することができれば、代替物質開発にとって、大変有益である。今回、我々は熱分解温度を、計算化学的に見積もる方法を検討したので、その結果を報告する。

【方法および結果】

分子中の結合エネルギーを計算し、それぞれの結合が 1 次反応で解離するとして、その速度定数を、

$$k_1 = (kT/h)\exp(-\Delta G/RT) \quad (1)$$

で計算した。ここで、 k はボルツマン定数、 h はプランク定数、 R は気体定数である。 ΔG は温度の関数であるが、ある温度における ΔG を、298K におけるエンタルピーおよびエントロピー変化から、

$$\Delta G = \Delta H^{298} - T\Delta S^{298} \quad (2)$$

で近似すると、(1)式より、任意の温度における 1 次反応速度定数が求まる。熱分解温度を、半減期が 30 分である温度とすると（その時の k_1 は、 $3.85 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ である）、それぞれの結合について、(1)式より、熱分解温度が求まる。結合エネルギーの計算は、B3LYP/6-31G(d)法により構造最適化および振動計算を行い、得られた構造に対して、G2MS 法により 1 点計算を行った。実験データの存在するフッ素系ポリマーについてモデル化し、この方法で計算したところ、ほぼ実験データを再現できることがわかった。当日は、代替フロン候補化合物についても、この方法で熱分解温度を見積もった結果について報告する。