

[技術改善研究]

## 計算化学における天然ゴム（RSS）の臭気成分および触媒の安定構造の評価

阿知良浩人、鷺家洋彦、山下満、福井航、福田純

### 1 目的

計算化学とは、化学物質の分子構造をコンピュータで作成し、理論化学に基づく計算を行うことでその分子の構造・物性などを把握することのできる分野である。本研究を通して、工業技術センターで計算化学を活用した技術支援を行う環境を構築することを目指し、先行研究<sup>1)</sup>で取り組んだ燻煙処理がなされた天然ゴム（Ribbed Smoked Sheet: RSS）から発生する臭気成分（2,6-dimethoxyphenol）および臭気軽減に効果のある触媒（コバルト(II)錯体）の分子構造をコンピュータで作成し、構造最適化計算を行った。

### 2 実験方法

#### 2.1 計算化学用コンピュータの構成

本研究で利用したコンピュータの構成を表 1 に示す。今回のシミュレーションでは倍精度浮動小数点演算が重要となるため、研究開始時点で市販されていた CPU の中でコア数が最も多い AMD Ryzen threadripper 3970x を採用した。

表 1 計算化学用コンピュータの仕様

OS	CentOS Linux
CPU	AMD Ryzen threadripper 3970x (64bit, 32 core)
MEM	64 GB
HDD	8TB

#### 2.2 臭気成分および触媒の構造最適化計算

臭気成分（2,6-dimethoxyphenol）および触媒（コバルト(II)錯体）の分子構造は株式会社クロスアビリティが開発した分子モデリングソフトウェア（Winmostar）<sup>2)</sup>を用いて作成し、構造最適化計算は Iowa 州立大学・Moscow 州立大学・大阪府立大学によって共同開発および無償配布されている General Atomic and Molecular Electronic Structure System（GAMESS）<sup>3)</sup>を用いた。GAMESS のように、原子・分子サイズの構造や電子状態などの性質を評価する分野は量子化学と呼ばれる。

### 3 結果と考察

#### 3.1 臭気成分の構造最適化

図 1 に計算によって構造最適化された 2,6-dimethoxyphenol、触媒によって酸化されてできる 2,6-dimethoxy-1,4-benzoquinone の構造およびそれぞれのエネルギー変化を示す。両分子は中性分子であるため電荷が 0、スピン多重度は 1 である。基底関数（線形結合により分子軌道を構成する元となる関数）を 6-31G\*（Gauss 型軌道関数。内核軌道に 6 個の関数、価電子軌道に 3 個の関数と 1 個の関数をそれぞれ縮約したもの。\*を入れることで水素原子以外の元素に d 型関数を加える）に設定し、理論計算は密度汎関数（DFT: Density functional theory の略）の中の B3LYP を用いた。エネルギー変化（図 1b および d）から、図 1a および c の形に収束していることがわかった。

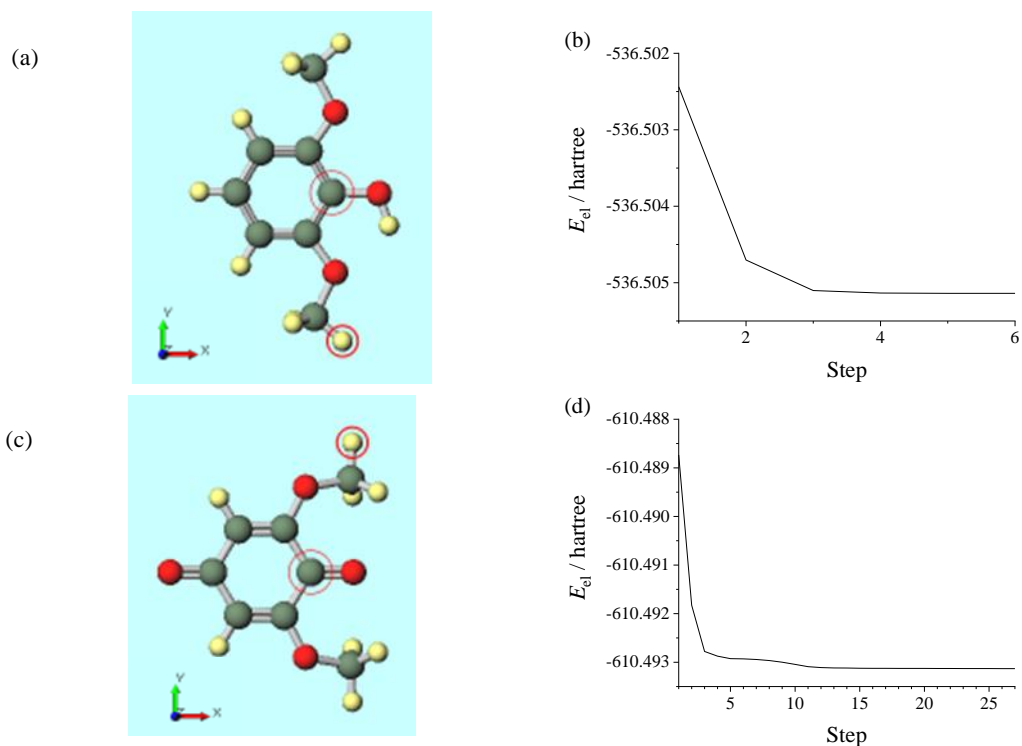


図1 (a) 最適化された 2,6-dimethoxyphenol (b) 2,6-dimethoxyphenol のエネルギー変化  
(c) 最適化された 2,6-dimethoxy-1,4-benzoquinone  
(d) 2,6-dimethoxy-1,4-benzoquinone のエネルギー変化

### 3.2 コバルト (II) 錯体の構造最適化計算

図2に構造最適化されたコバルト(II)錯体の構造を示す。この錯体は酸素分子が存在すると2価の電子状態から3価の電子状態に変化する性質がある。本計算では分子の価数を+2、多重度を2に設定した。基底関数に有効内殻ポテンシャル(ECP: effective core potentialの略。原子核近傍の内殻電子を取り扱わず、価電子に対するポテンシャル関数として取り扱うこと)を持たせ、その関数はSBKJCにし、理論計算はB3LYPで行った。エネルギー変化からコバルト原子を中心にした時に周りの有機分子は少しねじれたような構造をとった形で収束していた。エネルギー変化(図2b)で、計算のステップ数は臭気成分よりも多いのはコバルトイオンの存在により電子構造が複雑になっているためである。

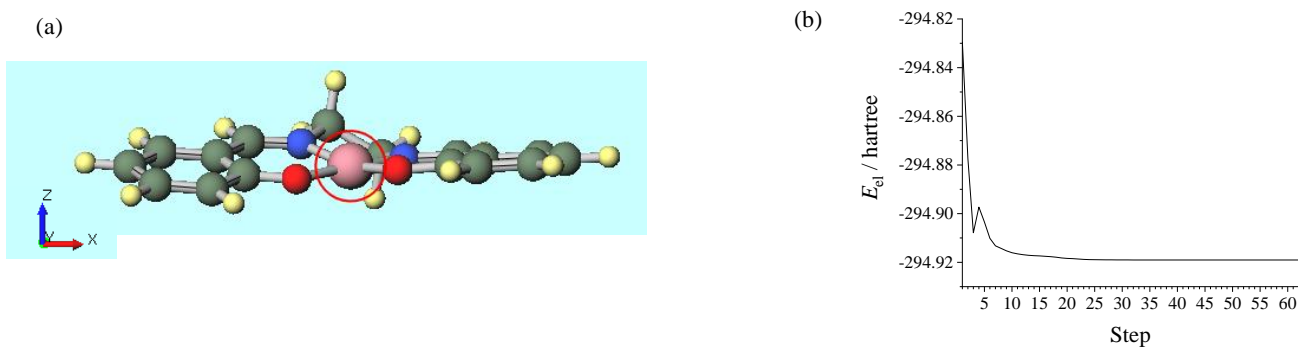


図2 (a) 最適化されたコバルト(II)錯体の構造 (b) コバルト(II)錯体のエネルギー変化

## 4 結論

本研究で作製した計算化学用コンピュータで、臭気成分および触媒の構造最適化は進行した。2,6-dimethoxyphenol の酸化反応は想定される反応機構 (図 3) の通り、コバルト (II) 錯体の酸化的付加と還元的脱離が起こるため非常に複雑な反応経路<sup>4)</sup>である。今後の予定として、図 3 の反応機構や他の金属錯体と 2,6-dimethoxyphenol との反応機構に関する計算を行い、反応過程で起こりうる中間体の構造と 2,6-dimethoxyphenol との間の差 (活性化エネルギー) を算出する方法を探索する。また、臭気軽減につながる触媒設計を行うために、他の金属での計算も行うとともに、RSS と触媒の混練による臭気成分の影響も実験的に評価する。それと並行して、兵庫県立大学大学院情報科学研究科の鷺津仁志教授の指導の下、分子動力学シミュレーションによる *cis*-1,4-polyisoprene の臭気成分に対する吸着性の評価を進める。

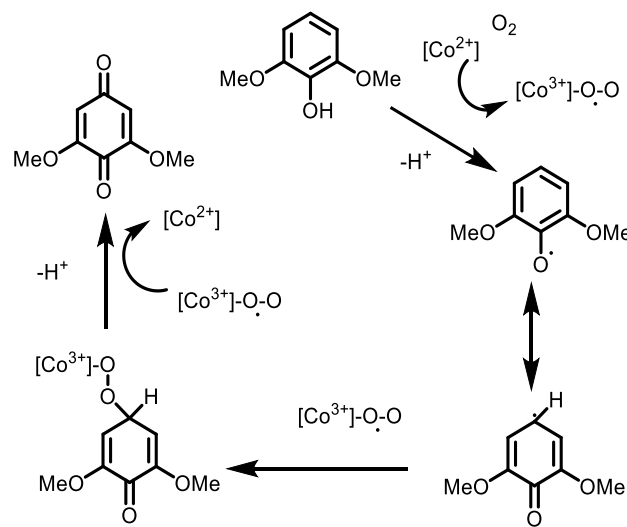


図 3 想定される触媒による 2,6-dimethoxyphenol の反応機構

### 参考文献

- 1) 阿知良浩人, 鷺家洋彦, JETI, 69, 97 (2021)
- 2) <https://winmostar.com/jp/>
- 3) D. G. Fedorov, Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci., 7, e1322 (2017)
- 4) C. J. Cooper, S. A. lam, V. de P. N. Nziko, R. C. Johnston, A. S. Ivanoc, Z. Mou, D. B. Turpin, A. W. Rudie, T. J. Elder, J. J. Bozell, J. M. Parks, ACS Sustainable Chem. Eng., 8, 7225 (2020)

(問合せ先 阿知良 浩人)