

[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, 鷲家洋彦, 山下満, 福井航, 福田純

1 目的

燻煙処理がなされた天然ゴム (Ribbed Smoked Sheet, 以下 RSS と略す) は県下中小ゴム製造業で最も取引量が多く、燻煙処理に由来する 2,6-dimethoxyphenol などのフェノール類の臭気はゴム製造現場の環境を悪化させている¹⁾。参考文献 2) で、触媒を混練することにより 2,6-dimethoxyphenol が空気酸化されて臭気が軽減することに成功した。本研究では、実験的手法および計算化学的手法により様々な金属錯体を混練したことによる臭気軽減の効果を評価することを目的とする。

2 実験方法

2.1 金属錯体と RSS の混練実験

図 1a に示す salen 錯体は市販の試薬を用いて合成を行い、化合物の同定はフーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR: サーマフィッシャーサイエンティフィック株式会社製 iS50)、プロトンの核磁気共鳴分光 (¹H NMR、JEOL 製 ECS-600) で行った。図 1b に示す acac 錯体は東京化成工業株式会社で製造されたものを使用した。各錯体を 5 mg ずつリノール酸 5 ml に溶かした。調整した溶液を表面温度 40 °C のミキシングロール機 (日本ロール製造 (株) 製 Φ200 mm × L 500 mm) に巻き付けた 100 g の RSS3 号にディスポピペットで添加し、ロールが回転している間に、交互切り返しを 5 回ずつ、丸め通しを 5 回ずつ行って錯体を RSS3 号に分散した。

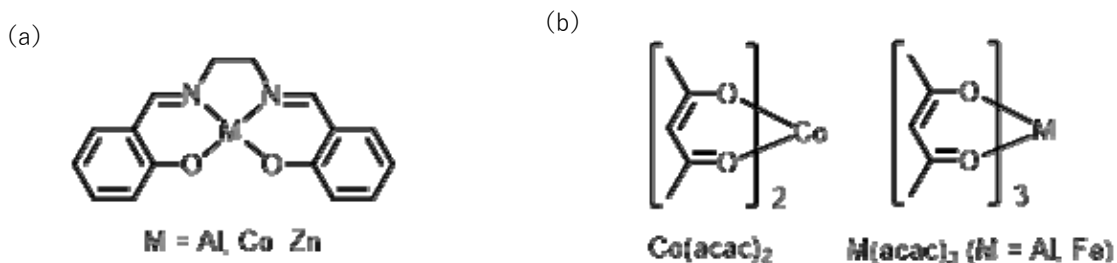


図 1 金属錯体の分子構造 (a) salen 錯体 (b) acac 錯体

2.2 RSS の臭気軽減の評価

RSS から発生する揮発性物質はトリプル四重極型質量分析計 ((株) 島津製作所製 GCMS-TQ8040) を用いて評価した。前処理は固相マイクロ抽出で行い、100mg の試料を入れた 20mL のバイアル内で、100°C で 10 分間揮発性物質を抽出した。GC-MS の分析条件は表 1 に示す。金属錯体を混練したことによる臭気軽減の効果について、金属錯体を混練していない RSS3 号のクロマトグラムで得られる 2,6-dimethoxyphenol のピーク面積を基準にした時の面積比で比較した。

表 1 GC-MS の分析条件

GC	
Column	Inertcap Pure-WAX (0.25 mm I.D. × 30 m, df = 0.25 μm)
Column Temp.	40 °C (1 min.) – 10 °C/min. – 240 °C (10 min.)
Carrier Gas	He
Injection	Desorb Temp. : 35 °C – 50 °C/sec. – 250 °C (296 sec.)
MS	
Interface Temp.	250 °C
Ion source Temp.	200 °C
Detection	SIM (m/z 154, 139, 111)

2.3 量子化学計算

金属錯体 (Al-salen 錯体および Co-salen 錯体) および 2,6-dimethoxyphenol の分子構造は株式会社クロスアピリティが開発した分子モデリング用ソフトウェア Winmostar で作成した。Al-salen 錯体と 2,6-dimethoxyphenol の化学反応の計算は参考文献 3)にある計算化学用コンピュータを用い、Co-salen 錯体と 2,6-dimethoxyphenol の化学反応の計算は公益財団法人計算科学振興財団 (FOCUS) のスパコンシステムを利用した。計算条件は表 2 に示す。

表 2 金属錯体と 2,6-dimethoxyphenol の計算条件

	計算手法	基底関数	ソルバ
Al-salen 系	B3LYP、NEB ^{※1}	6-31G*	NWChem
Co-salen 系	UB3LYP、IRC ^{※2}	6-31G* (C, H, N, O) LanL2DZ(Co)	Gaussian 09

※1 Nudged Elastic Band ※2 Intrinsic Reaction Coordinate

3 結果と考察

3.1 金属錯体の混練による臭気軽減の効果

表 3 に金属錯体を混練した RSS3 号のクロマトグラムの面積比を示す。全ての金属錯体を混練することにより 2,6-dimethoxyphenol のピークの減少が確認された。Co(acac)₂ および Fe(acac)₃ はフェノールの酸化反応の触媒として販売されているため、Co-salen と比較すると、面積比に差はなく、金

属種および配位子に関係なく 2,6-dimethoxyphenol の酸化反応が進行することが示唆された。金属錯体の中では Al-salen 錯体が最も減少しており、酸化反応の触媒よりも低い数値を示した。また、Zn-salen 錯体は酸化反応の触媒と同等の数値であることもわかった。Al-salen および Zn-salen 錯体は酸化反応の触媒として使用されていない⁴⁾ことから、図 2 のような吸着反応が進行していると考察した。

表 3 金属錯体の混練による 2,6-dimethoxyphenol のピーク面積比

Entry	面積比
RSS	1.000
RSS + Co-salen	0.776
RSS + Al-salen	0.640
RSS + Zn-salen	0.772
RSS + Co(acac) ₂	0.831
RSS + Fe(acac) ₃	0.779
RSS + Al(acac) ₃	0.775

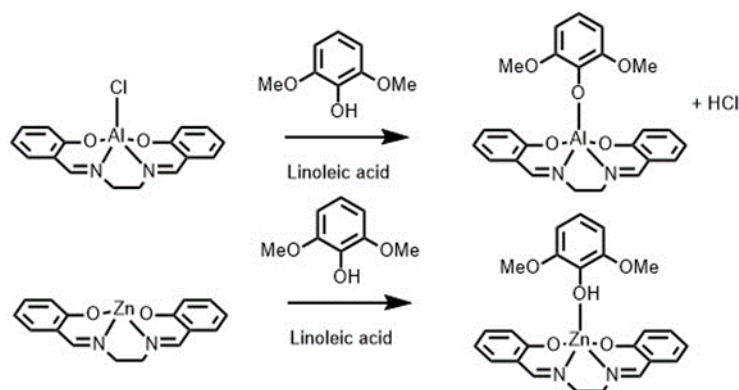


図 2 予想される Al-salen 錯体および Zn-salen 錯体の吸着反応

3.2 計算化学による金属錯体と 2,6-dimethoxyphenol の反応

図 3 に計算を行うための化学反応のスキームを示す。先行研究²⁾で、Co-salen 錯体を RSS と混練した時、酸化反応によって発生するとされる 2,6-dimethoxy-1,4-benzoquinone が GC-MS で確認されなかったことから、酸化分解が生じたと考えられ、酸化反応の過程でフェノキシラジカルが発生す

る反応を計算した (図 3a)。それに対し、Al-salen 錯体の場合、Al-salen 錯体に配位していた塩素原子がリノール酸に分散した時に外れてリノール酸が配位し、さらに 2,6-dimethoxyphenol のヒドロキシ基が Al 原子に配位して、分子内で水素が移動していると仮定した (図 3b)。図 3a の計算で、錯体に配位している酸素原子が 2,6-dimethoxyphenol のヒドロキシ基の水素を引き抜く過程が振動解析の計算結果で明らかになった (図 4)。この反応過程で生じる活性化エネルギーは 13.38 kcal/mol で、参考文献 5) と比較すると値は少し高かった。先行研究では酸素原子の他にピリジンやメタノールなどの塩基も錯体に配位した状態で計算を行っているため、本研究の場合、錯体を分散させるのに用いたリノール酸が配位して反応が進行したと考えられる。それに対し、図 3b の活性化エネルギーを算出すると 0.005 kcal/mol と非常に障壁が小さく、図 3a の反応よりも進行しやすいことがわかった。

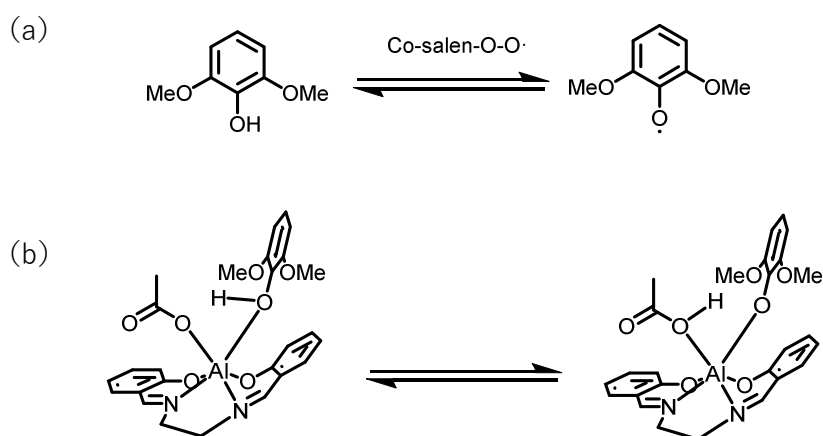


図 3 金属錯体と 2,6-dimethoxyphenol の反応スキーム (a) Co-salen 錯体 (b) Al-salen 錯体

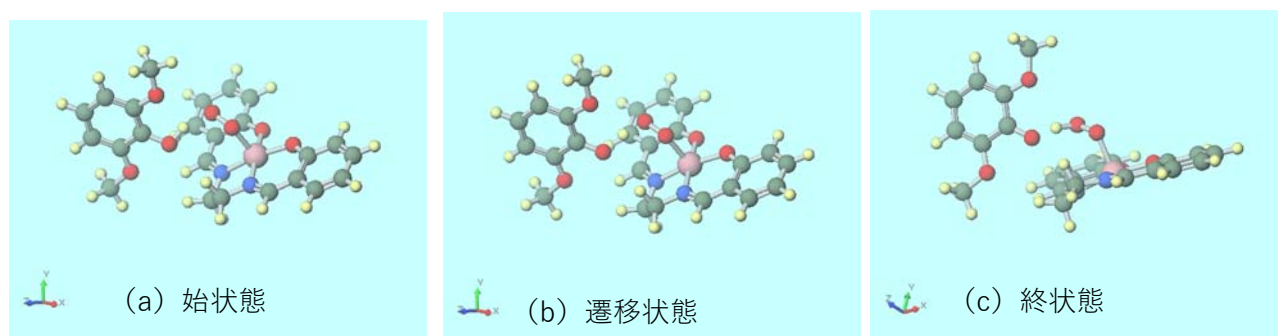


図 4 計算結果で得られた図 3a の反応の過程

4 結論

全ての金属錯体において、RSS3 号と混練することにより 2,6-dimethoxyphenol の臭気軽減が GC-MS で確認できた。錯体の金属種の違いにより、臭気軽減のプロセスが酸化反応と吸着反応の 2 種類に分類され、その中でも Al-salen 錯体が最も臭気の軽減量が低かった。計算結果に関して、酸化反応と吸着反応を比較すると吸着反応の方が進行しやすいことがわかり、混練実験の結果とよい一致を示した。

5 謝辞

本研究を遂行するにあたり、 ^1H NMR は地方独立行政法人大阪産業技術研究所森之宮センターで実施し、量子化学計算は長崎県工業技術センターの指導のもので実施した。多大なご助言・ご協力いただいたことに対し、感謝いたします。

参考文献

- 1) 鷺家洋彦, におい・かおり環境学会誌, 52, 35 (2021)
- 2) 阿知良浩人, 鷺家洋彦, JETI, 69, 97 (2021)
- 3) 阿知良浩人, 鷺家洋彦, 山下満, 福井航, 福田純, 兵庫県立工業技術センター 研究報告書, 31 (2022)
- 4) J. A. Castro-Osma, M. North, W.K. Offermans, W. Leitner, T. E. Müller, ChemSusChem, 9, 791(2016)
- 5) C. J. Cooper, S. Alam, V. de P. N. Nziko, R. C. Johnston, A. S. Ivanov, Z. Mou, D. B. Turpin, A. W. Rudie, T. J. Elder, J. J. Bozell, J. M. Parks, ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 8, 7225(2020)

(問合せ先 阿知良 浩人)