亜鉛板上のタンニン酸化処理皮膜構造の赤外スペクトルおよび計算化学による研究

植松 崇*, 鈴木 雅干*, 渡部 修*

*福島県ハイテクプラザ(〒963-0215 福島県郡山市待池台 1-12)

Structure of Chemical Coating of Tannic Acid on Zinc Plate Studied by Infrared Spectroscopy and Computational Chemistry

Takashi UEMATSU*, Masakazu SUZUKI* and Osamu WATANABE*

*Fukushima Technology Center (1-12, Machiikedai, Koriyama-shi, Fukushima 963-0215)

The structure of a coating film of tannic acid on a zinc plate was studied by infrared reflection absorption spectroscopy and quantum chemistry calculation. It was shown that the film consisted of chelate complexes of zinc (II) and tannic acid.

Keywords: Tannic Acid, Chemical Coating, Chelate, Computational Chemistry, Infrared Spectra

1. 緒 言

従来、自動車、家電、建材などに広く利用される亜鉛めっき部材には、白錆防止用処理として六価クロムを用いたクロメート処理が施されてきた。しかし、近年、六価クロムが有する有害性が問題視され、欧州を中心に規制が進んだため、代替処理の研究開発が活発に行われるようになってきている。

クロメート代替処理として、三価クロム、クロム類似金属、希土類元素、シリカおよびタンニン酸などの系が多数検討されている。中でも、三価クロム化成処理は、現在、有色クロメートに並ぶ特性の皮膜が得られるまでになり、代替処理の主流となっている¹⁾。一方で、三価クロムは環境によっては六価クロムに変化し得るため、完全なクロムフリー化が今後の重要な課題となっている。

タンニン酸は、植物の樹皮から採取される天然ポリフェノール化合物であり、亜鉛表面に反応し、防錆効果のある皮膜を形成することが報告されている²⁾。以来、工業的利用に向けた検討が多数行われている³⁾。しかしながら、皮膜の形成理由においては、Zn(II)とのキレート結合を介したタンニン酸の架橋モデル(キレートモデル)が提案されているものの⁴⁾、分析の困難さもあり、詳細に検討した例は見られず、皮膜構造に関する知見が不十分となっている。

本研究では、タンニン酸化処理皮膜の構造を考察するため、まず、皮膜の赤外分光分析(FT-IR)を行い、皮膜形成でタンニン酸の赤外スペクトルに現れる変化に着目した。次いで、計算化学により皮膜構造を考察した。ここでは、計算に用いる皮膜構造モデルとして、従来から予想されているキレートモデルを用い、これを検証した。また、計算結果の解析から、赤外スペクトルに現れた変化についても考察した。

2. 実験方法

タンニン酸化処理皮膜は、表面に鏡面研磨を施した亜鉛板(純度 99.9%, 1×2 cm)を基材とし、希酸で洗浄し水洗した後、0.5 wt%タンニン酸(和光純薬工業(株))水溶液に 1 分間浸漬し、水洗・乾燥して作製した。

赤外分光分析には、フーリエ変換赤外分光光度計(サーモエレクトロン(株))を用い、顕微反射法により測定した。

量子化学計算では、タンニン酸は分子量が大き過ぎるため、キレートモデルにおいて結合に関与するガロイル基にのみ着目し、没食子酸メチルを代替モデル化合物として用いた。没食子酸メチルおよび Zn(II)に没食子酸メチルが二座で配位したキレート錯体について、それぞれ分子構造最適化と振動数計算を、Gaussian 03⁵⁾を用い、B3LYP/6-31G+(d)レベルで行った。図 1 に、タンニン酸、没食子酸メチルおよび

Fig. 1 Molecular structures of (a) tannic acid, (b) methylgallate and (c) zinc(II) methylgallate chelate complex.

Zn(II)に没食子酸メチルが二座で配位したキレート錯体の構造式を示す。

3. 結果と考察

図2に、皮膜を形成する前後のタンニン酸の赤外スペクトルを示す。図中、C=O伸縮振動、ベンゼン環伸縮振動、O-H変角振動およびC-O伸縮振動などの吸収帯が確認される。皮膜形成により、C=O伸縮振動およびベンゼン環伸縮振動の吸収帯には、波数シフトが、また幅広のO-H変角振動吸収帯には、ピーク形状の変化が認められた。中でも、ベンゼン環伸縮振動吸収帯は、皮膜形成前後で、それぞれ1613, 1534, 1446 cm⁻¹から、1569, 1488, 1430 cm⁻¹にすべて低波数シフトし、最も顕著な変化を示した。これらは、いずれも皮膜形成に伴うタンニン酸の構造変化を反映した情報と考えられる。ここでは、これらを基に、計算化学により皮膜構造について考察を行った。その際、検証するモデルには、キレートモデルを用いた。

まず、分子量の大きいタンニン酸の代替として没食子酸メチルを計算に用いることが適当であるか、実際に化成処理皮膜を作製し検討した。皮膜形成前後の没食子酸メチルの赤外分光分析を行ったところ、ベンゼン環伸縮振動の吸収帯は、1611, 1532, 1463 cm⁻¹から、それぞれ1561, 1482, 1422 cm⁻¹に、タンニン酸と同じく、顕著な低波数シフトを示すことが確認されたことから、これをモデル化合物として計算することとした。

図3に、計算化学により、没食子酸メチルおよびZn(II)と没食子酸メチルのキレート錯体について、それぞれ分子構造最適化し、振動数計算を行った結果を示す。ただし、振動数計算では、非調和性が考慮されていないため、計算値は実験値と比べ高波数側に見られた。図中、C=O伸縮振動、ベンゼン環伸縮振動、C-H変角振動およびO-H変角振動が確認されるが、1486 cm⁻¹のC-H変角振動は、キレート錯体ではベンゼン環伸縮振動に重なっている。1763 cm⁻¹のC=O伸縮振動には、実験で認められた低波数シフトは確認されなかったが、これは、実際の皮膜には、計算では考慮されなかった要素が幾つか含まれていることが原因と考えられる。皮膜形成に関与しているかは明確でないが、例えば、タンニン酸の加水分解により生じる没食子酸やその塩、あるいはタ

ンニン酸エステル基のZn(II)への配位などが考えられる。1401, 1340 cm⁻¹のO-H変角振動には、強度減少および低波数シフトが認められた。これは、計算によると、Zn(II)とキレート結合する水酸基の構造変化にともない、振動モードが変化したことが原因であるが、実験で認められた変化も、同じ要因により説明できるものと考えられる。没食子酸メチルで、1664, 1571, 1503 cm⁻¹に見られたベンゼン環伸縮振動は、キレート錯体では、それぞれ1565, 1494, 1462 cm⁻¹にあり、すべてに低波数シフトが認められた。これは、実験事実と同じ顕著な変化であり、キレートモデルが実験事実をよく再現したことを示している。したがって、このモデルが計算化学により支持されたものと考えられることから、実際のタンニン酸化処理皮膜においても、Zn(II)とタンニン酸とがキレート結合した化合物が主な構成要素になっているものと考えられる。

図4に、Zn(II)と没食子酸メチルのキレート錯体の最高被占軌道(HOMO)を計算した結果を示す。図より、HOMOは、ベンゼン環の π 軌道を主体とする没食子酸メチルの被占軌道と、Zn(II)の4s空軌道から成っており、これは、結合に静電的結合とともに共有結合が働いていることを示している。そのため、没食子酸メチルは、キレート形成により π 電子がZn(II)へと流れ込み、ベンゼン環の炭素-炭素結合が弱くなるものと考えられ、これは、構造計算結果に結合距離の最大3%の伸びとして認められた。一般に、赤外スペクト

Fig. 3 Calculated Infrared spectra of methylgallate and zinc (II) methylgallate chelate complex.

Fig. 2 Infrared spectra of tannic acid and its coating.

Fig. 4 Highest occupied molecular orbital of zinc(II) methylgallate chelate complex.

ルにおいて伸縮振動吸収帯の波数は、結合定数を強く反映することから、このことが、皮膜の赤外スペクトルにおいてベンゼン環の伸縮振動に低波数シフトをもたらした要因であると考えられる。

4. ま と め

計算化学により、タンニン酸の皮膜形成前後の赤外スペクトルの変化を、キレートモデルがよく再現することが示された。これにより、タンニン酸化成処理皮膜は、主にタンニン酸と Zn(II) とがキレート結合した化合物により形成されていると考察された。また、計算結果の解析から、赤外スペクトルのベンゼン環伸縮振動に見られた変化は、ベンゼン環の π 電子が Zn(II) に流れ込んだことが要因であることが示さ

れた。

(Received August 31, 2007 ; Accepted October 5, 2007)

文 献

- 1) Y. Fujiwara and Y. Kobayashi ; *J. Surface Finish. Soc. Jpn.*, **57**, 855 (2006) (in Japanese).
- 2) T. Watanabe, H. Kawasaki, E. Tarumi and S. Kado ; *Kinzoku Hyomen Gijutsu*, **29**, 38 (1978) (in Japanese).
- 3) O. Watanabe, T. Uematsu, M. Suzuki, T. Utsugi and I. Takahashi ; *Kobunshi Ronbunshu*, **63**, 633 (2006) (in Japanese).
- 4) S. Kado and T. Watanabe ; *J. Iron Steel Inst.*, **64**, 53 (1978).
- 5) ガウシアン社 ホーム ページ ; [http : //www.gaussian.com/citation_g03.htm](http://www.gaussian.com/citation_g03.htm)

~~~~~