

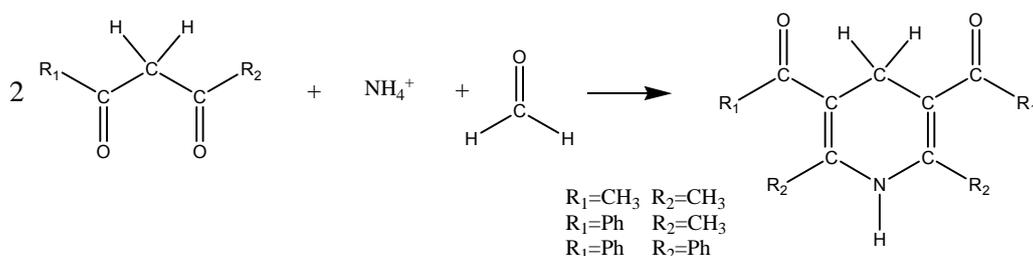
## ルチジン誘導体生成の反応機構に関する研究

寺前裕之<sup>1\*</sup>、丸尾容子<sup>2</sup>、中村二郎<sup>2</sup><sup>1</sup>城西大学理学部(〒350-0295 埼玉県坂戸市けやき台 1-1)<sup>2</sup>NTT 環境エネルギー研(〒243-0198 神奈川県厚木市森の里若宮 3-1)

【序論】近年シックハウス症候群と呼ばれる、住宅内装材などの化学物質が原因で起こると考えられている目や喉の痛み、あるいはアトピー性皮膚炎などが社会的な問題になってきている。ホルムアルデヒドはこのシックハウス症候群の主な原因物質と考えられている。またホルムアルデヒドは発がん性や変異原性を持ち、人間の健康に多大な影響を及ぼす。

ホルムアルデヒドは建築材料、壁紙、塗装材料、家庭用品などに広く使用されており、WHOでは30分での被曝量の安全値として0.08ppmを設定するなど、低減のための対策が進められつつある。

ホルムアルデヒドの測定には通常は溶液中ではアセチルアセトン法が用いられる。これはアセチルアセトン(βジケトン)2分子とアンモニウムイオンがホルムアルデヒドと反応してルチジン誘導体が生成する反応を利用する。



このルチジン誘導体は黄色に呈色し410nm付近に吸収極大を持つ。この波長の吸収強度を測定することでホルムアルデヒドの濃度を決定する。しかし、アセチルアセトン法は加熱を必要とし、溶液中では有用であるが気相での測定には不向きである。アセチルアセトン(pentane-2,4-dione)をあらかじめアンモニアと反応させた4-amino-3-penten-2-one (FLUORAL-P)という試薬を用いることで加熱は必要でなくなるが、やはり溶液中の反応であり、時間と共に色が減衰してくることや検出限界が低いことなど問題も多い。

最近、丸尾らはpentane-2,4-dione ( $\text{R}_1, \text{R}_2 = \text{CH}_3$ )およびその置換体、1-phenyl-1,3-butanedione ( $\text{R}_1=\text{CH}_3, \text{R}_2=\text{Ph}$ )と1,3-diphenyl-1,3-propanedione ( $\text{R}_1=\text{Ph}, \text{R}_2=\text{Ph}$ )の3種類のβジケトン類とアンモニウム塩を多孔質ガラス中に存在させることにより、気相での測定に使用できることを示した。[1]

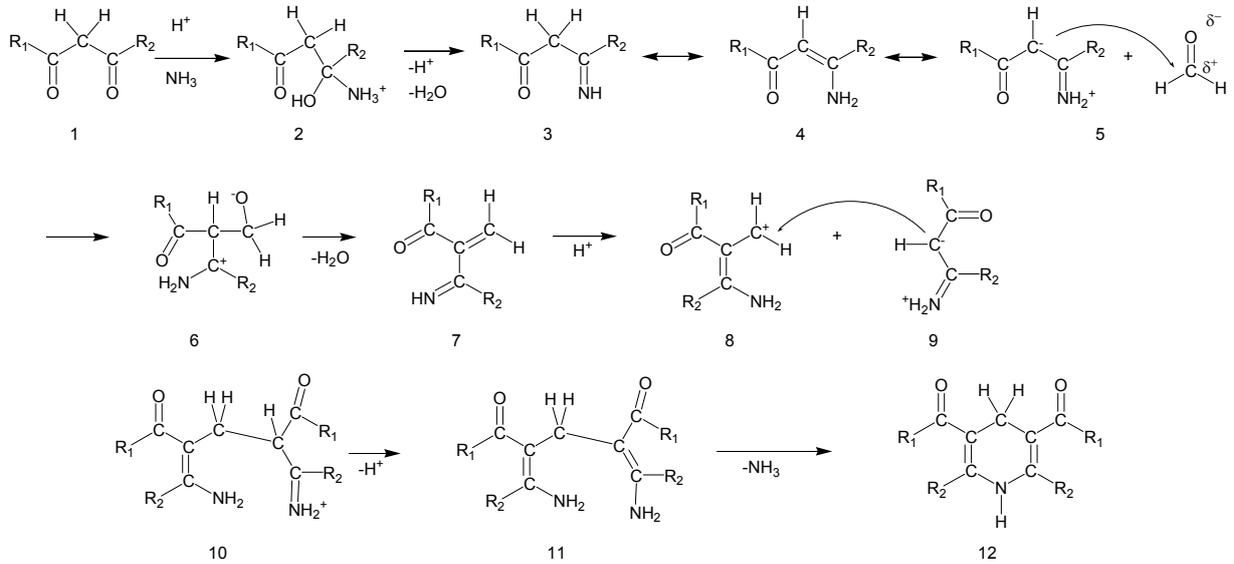
水溶液中ではルチジン誘導体の光吸収強度が時間経過で減衰してくるが、多孔質ガラス中では減衰しない(1-phenyl-1,3-butanedione;フェニル体)。1,3-diphenyl-1,3-propanedione(ジフェニル体)は水溶液中では反応しないが、多孔質ガラス中では反応し、またHCHOの量を増やすと、強度が減衰するといった興味深い性質がいくつか明らかになってきている。

本研究では*ab initio*分子軌道法を用いて、上記のアセチルアセトンからのルチジン誘導体生成反応を追跡することで、これらの多孔質ガラス中での特異的な反応性を解明することを目指した。

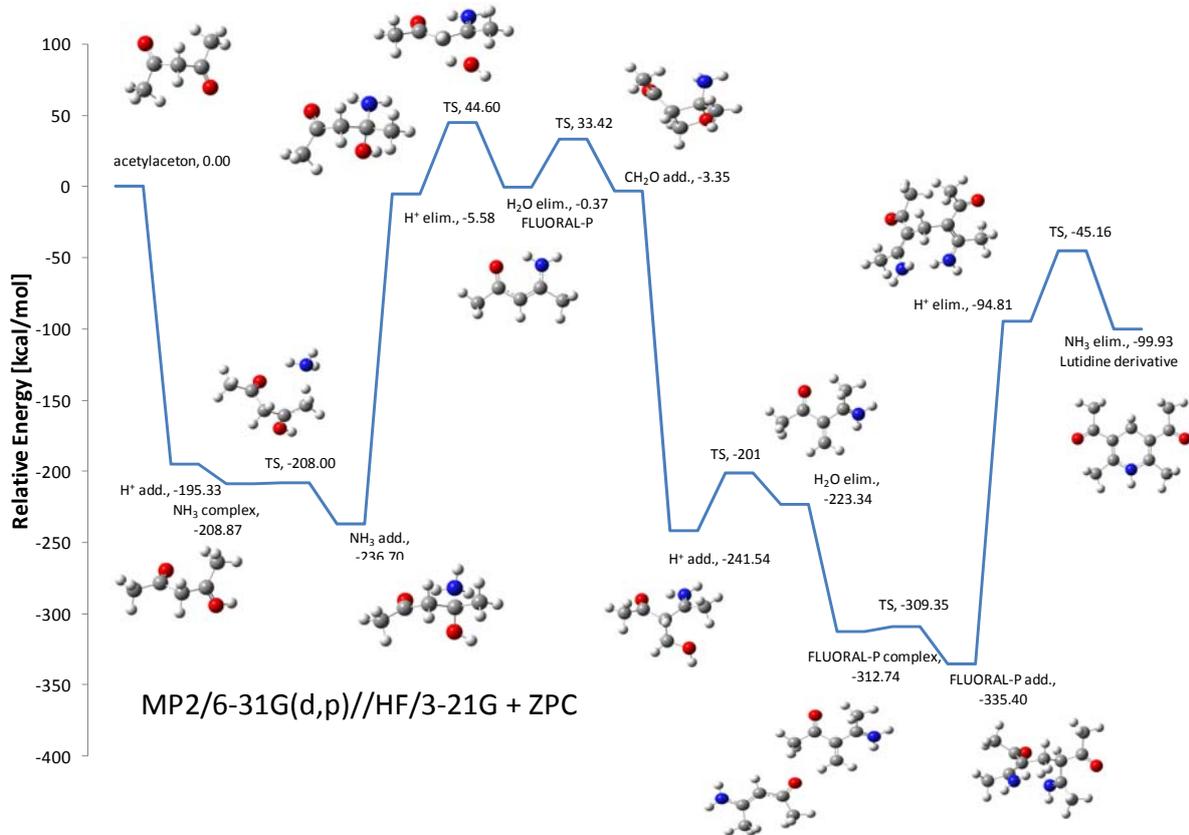
【計算方法】分子軌道計算にはGaussian09プログラムを使用した。今回はHF/3-21G、よって構造最適化および遷移状態の構造最適化を行った。最適化構造および遷移状態構造は振動数計算により安定点および遷移状態であることを確かめた。

## 【結果と考察】

ルチジン誘導体の生成反応は次のスキームのように進行すると考えられる。



以上のスキームに従って、計算された安定構造および TS を以下に示す。エネルギーは MP2/6-31G\*\* で一点計算し HF/3-21G によりゼロ点補正を行っている。



より詳細な結果については当日発表する。

## 参考文献

- 1) Y. Y. Maruo, J. Nakamura, M. Uchiyama *Talanta*, **74**, 1141 (2008)