

ルチジン誘導体生成の反応機構に関する理論的研究

○石川諒¹、寺前裕之^{1*}、丸尾容子²¹城西大学理学部(〒350-0295 埼玉県坂戸市けやき台 1-1)²NTT 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】ホルムアルデヒドは近年問題になっているシックハウス症候群の原因物質のひとつだと言われている。新築の建材に使われている接着剤、プラスチックなどから原料のホルムアルデヒドが放散し、頭痛・吐き気・思考力低下など広範囲な症状を引き起こしていると考えられている。さらにホルムアルデヒドは発がん性を持ち、その他にも網膜にあるタンパク質はホルムアルデヒドと反応しやすく機能を失って失明に至る事がある。一方、ホルムアルデヒドは極めて重要な工業原料であり、国内の生産高は年間 120 万 t 以上にもなっている。そこで、WHO は室内環境基準値(30 分での被曝量)を 0.08ppm と定めており、気相での濃度を正確に測ることが重要となってきている。

ホルムアルデヒドの測定にはアセチルアセトン法(図 1)が用いられる。これは、アセチルアセトンにアンモニウムイオンとホルムアルデヒドを 2:1:1 で付加させることによりルチジン誘導体が 410nm 付近に吸収極大を持つ事を利用し、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方法である。

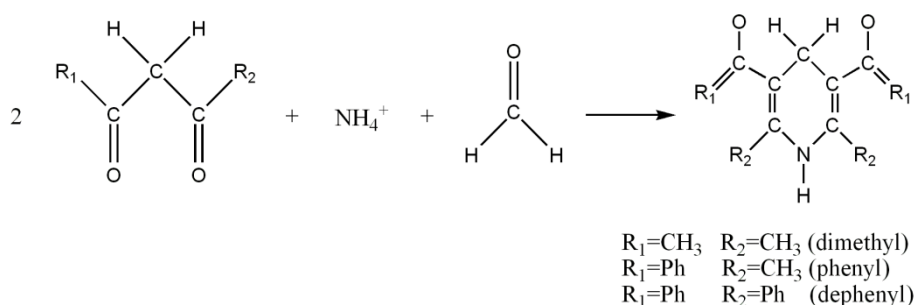


図 1 アセチルアセトン(β-ジケトン)とアンモニウムイオンとホルムアルデヒドの反応

しかし、この方法は加熱が必要である事や、溶液中での測定が必要である事、時間経過とともに吸収強度が減衰し褪色する等の問題があり、また水溶液中での反応であるため空気中のホルムアルデヒドの測定にはそのままでは使用できないなどの問題がある。

近年、丸尾らは、pentane-2,4-dione およびその置換体 1-phenyl-1,3-Butanedione と 1,3-diphenyl-1,3-propanedione の 3 種類の β-ジケトンの内の 1 種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、気相での測定が可能となることを示した。¹⁾ 1,3-diphenyl-1,3-propanedione 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、またホルムアルデヒドの量を増やすと、強度が減衰するといった興味深い性質や、3,5-dibenzoyl-1,4-dihydro-2,6-dimethylpyridine が多孔質ガラス中では時間が経過しても褪色しないことなどが報告されている。

本研究ではルチジン誘導体生成の反応機構を解明するために、3,5-diacetyl-1,4-dihydro-2,6-dimethylpyridine とその置換基効果を考慮するため 3,5-dibenzoyl-1,4-dihydro-2,6-dimethylpyridine の各ルチジン誘導体におけるアセチルアセトン(β-ジケトン)から生成反応の反応機構を ab initio 分子軌道法を用いて検討した。

【計算方法】分子軌道計算には Gaussian09 プログラムを使用した。構造最適化および遷移状態の構造最適化は、HF/3-21G、HF/6-31G**および MP2/6-31G**で行い、振動数計算で構造最適化の安定点および遷移状態であることを確認した。

【結果と考察】アセチルアセトン(β -ジケトン)からルチジン誘導体までの生成反応は次のように進行すると考えられる。

図2の1の構造に H^+ を酸素に付加させると2の構造が生成し、2の構造に NH_3 を炭素に付加させると3の構造が生成し、 NH_3 からプロトン脱離させると4の構造が生成し、4の構造から OH と H を水として脱離させると5の構造が生成し、5の構造にホルムアルデヒドを付加させると6の構造が生成した。この6の構造がホルムアルデヒドが付加した状態である。そして酸素にプロトン付加させると開環して7の構造が生成し、7の構造の OH と H を水として脱離すると8の構造が生成し、8の構造に先ほど生成した5を付加させると9が生成し、9の構造の H を脱離すると10の構造が生成し、10の構造の NH_2 と H を脱離すると11の構造が生成した。この11の構造がルチジン誘導体である。

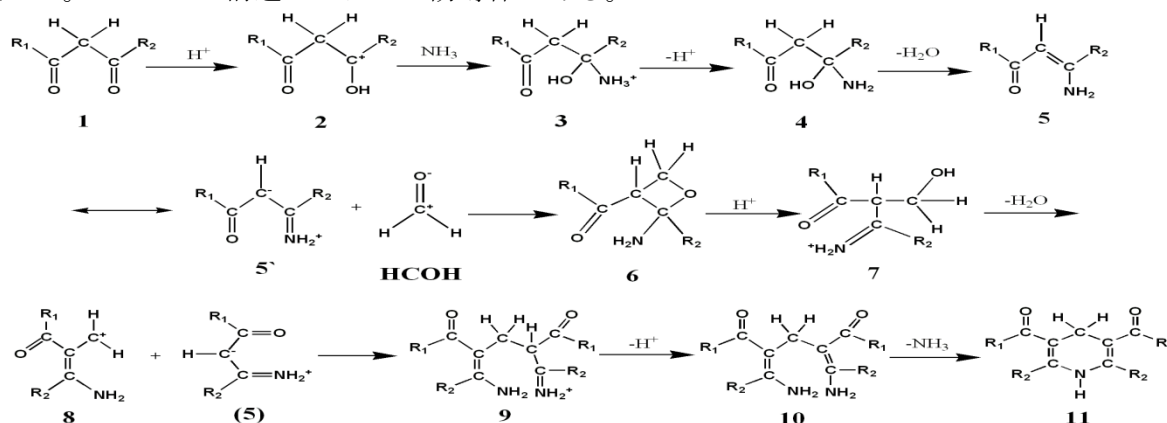


図2 ルチジン誘導体生成の反応機構

上記の反応経路に従って pentane-2,4-dione から 3,5-diacetyl-1,4-dihydro-2,6-dimethylpyridine までの反応を MP2/6-31G**で構造最適化および遷移状態の構造最適化を行い、ゼロ点補正した相対エネルギー値を図3に示す。

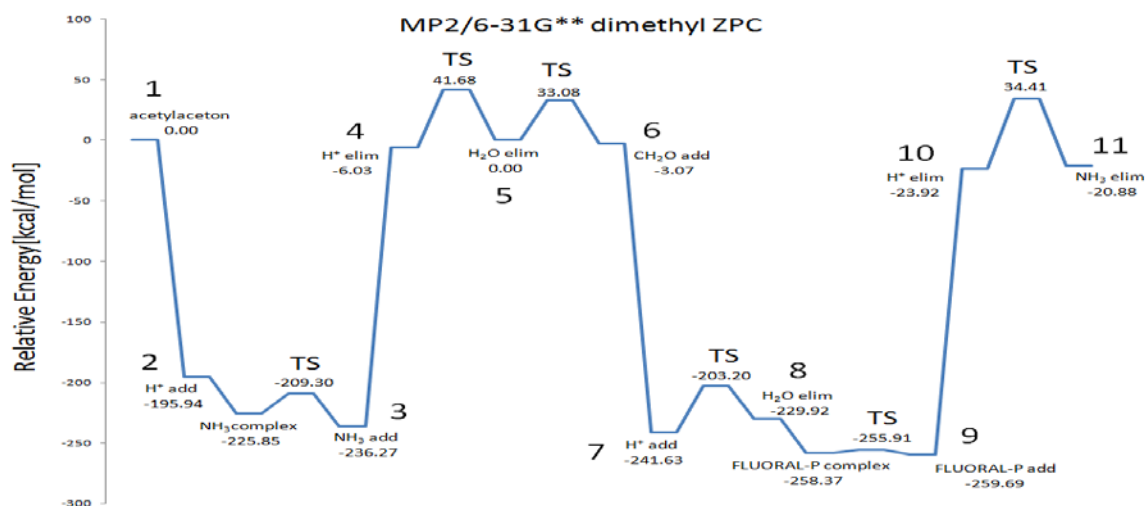


図3 反応機構に沿った相対エネルギー値

4から5のTSが41.68kcal/molと一番高く、10から11のTSが34.41kcal/molと二番目に高く、5から6のTSが33.08kcal/molと三番目に高い。この反応は水溶液中で反応が起るが、この計算は気相中での計算のためTSのエネルギーが高くなってしまっており、水の存在下での計算が将来は必要であろう。

参考文献

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