

ルチジン誘導体生成の反応機構に関する理論的研究 (4)

○石川諒¹、寺前裕之^{1*}、丸尾容子²¹城西大学院理学研究科 (〒350-0295 埼玉県坂戸市けやき台 1-1)²東北工大工 (〒982-8577 宮城県仙台市太白区八木山香澄町 35-1)

【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すと考えられている。さらにホルムアルデヒドは発がん性を持つことも報告されている。WHO は室内環境基準値(30 分での被爆量)を 0.08mmp と定めており、気相での濃度を正確に測定することが重要となってきた。

ホルムアルデヒドの測定には図 1 に示した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生成するルチジン誘導体が 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。

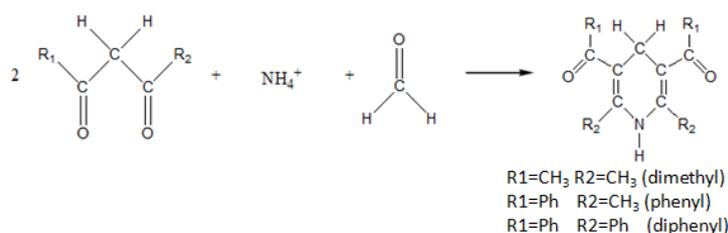


図 1 アセチルアセトン(β-ジケトン)とアンモニウムイオンとホルムアルデヒドの反応

しかし、アセチルアセトン法は水溶液中の反応であり加熱が必要である事や、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る。

近年、丸尾らは、pentan-2, 4-dion(dimethyl)およびその置換体 1-phenyl-1, 3-butandione(phenyl)と 1, 3-diphenyl-1, 3-propanedion(diphenyl)の 3 種類の β-ジケトンのうちの 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, 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の置換基効果が報告されている。

これまでの研究は、ルチジン誘導体生成の置換基効果を解明するために、3, 5-diacetyl-1, 4-dihydro-2, 6-dimethylpyridine、3, 5-dibenzoyl-1, 4-dihydro-2, 6-dimethylpyridineおよび 3, 5-dibenzoyl-1, 4-dihydro-2, 6-diphenylpyridineの各ルチジン誘導体の β-ジケトンからの生成反応の機構をab initio分子軌道法を用いて検討してきた。しかし、この反応は水溶液中の反応であるため、今回は水溶液中での反応を考慮して反応機構を検討した。

【計算方法】

分子軌道計算には Gaussian09 プログラムを使用した。β-ジケトンからルチジン誘導体が生成するまでを予想した反応機構を図2に示す。予想した反応機構に沿い、FUORAL-P が生成される4から5の反応を dimethyl, phenyl, dephenyl の3種類にそれぞれ1分子のH₂Oを加え、MP2/6-31G** レベルで安定点および遷移状態の構造最適化を行なった。

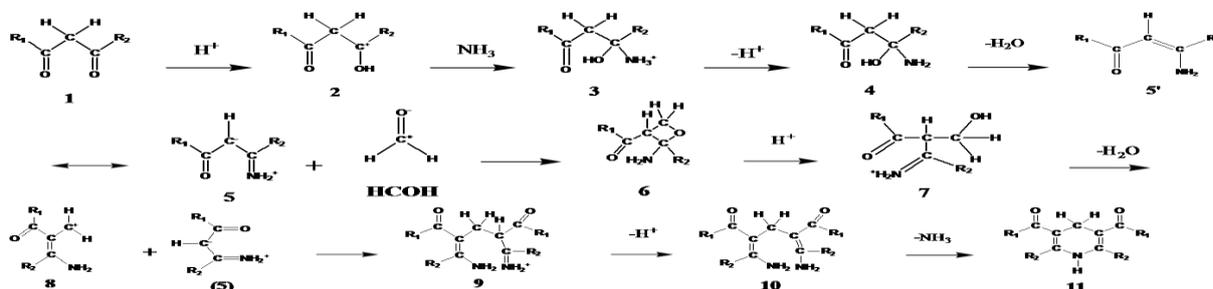


図2 ルチジン誘導体生成の反応機構

【結果と考察】

表1に4から5の各条件におけるMP2/6-31G**レベルで計算したエネルギー差を示す。Dimethyl においてFUORAL-Pが生成される4から5の反応のエネルギー差は、気相中で47.71kcal/molである。水溶液中反応であるため4から5の反応に1分子のH₂Oを加えてMP2/6-31G**レベルで計算した結果を図5に示す。エネルギー差は34.44kcal/molとなった。同様にphenylの結果を図6、diphenylの結果を図7に示す。Phenyl でのエネルギー差は43.83kcal/mol、diphenyl でのエネルギー差は42.29kcal/molとなった。Dimethylは水溶液中で反応が生じるため気相と1分子のH₂Oを加えた場合と比べると1分子のH₂Oを加えた場合のエネルギー差が気相に比べて小さい。Phenyl は水溶液中で反応するが、1分子のH₂Oを加えた計算ではあまりエネルギー差が小さくならなかった。Diphenylは水溶液では反応が生じず、1分子のH₂Oを加えた場合のエネルギー差が小さくなっていない。

表1 4から5に各条件におけるエネルギー差

	気相	1分子のH ₂ O
R ₁ =CH ₃ R ₂ =CH ₃	47.71kcal/mol	34.44kcal/mol
R ₁ =Ph R ₂ =CH ₃	49.90kcal/mol	43.83kcal/mol
R ₁ =Ph R ₂ =Ph	47.75kcal/mol	42.29kcal/mol

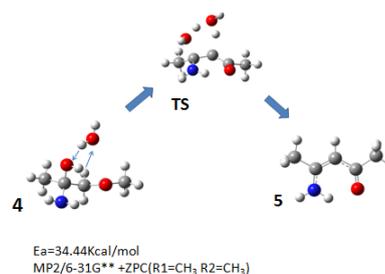


図5 1分子のH₂Oを加えた4から5の反応(dimethyl)

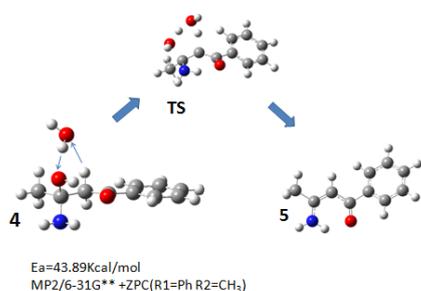


図6 1分子のH₂Oを加えた4から5の反応(phenyl)

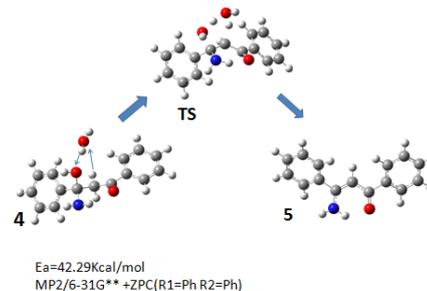


図7 1分子のH₂Oを加えた4から5の反応(dephenyl)