

ルチジン誘導体生成の反応機構に関する理論的研究 (3)

○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)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 分での被曝量) を 0.08mg/m³ 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。

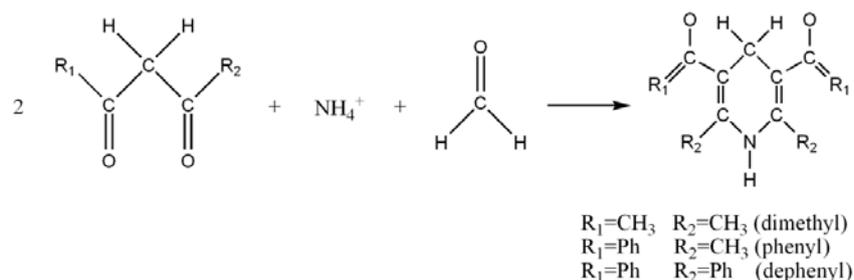


図 1 アセチルアセトン (β-ジケトン) とアンモニウムイオンとホルムアルデヒドの反応

しかし、アセチルアセトン法は加熱が必要である事や、溶液中での測定が必要であること、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、pentan-2,4-dione およびその置換体 1-phenyl-1,3-butandione 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。

そこで、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ってPCM法を用いて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った。振動計算によりゼロ点補正した相対エネルギー値を求めた。

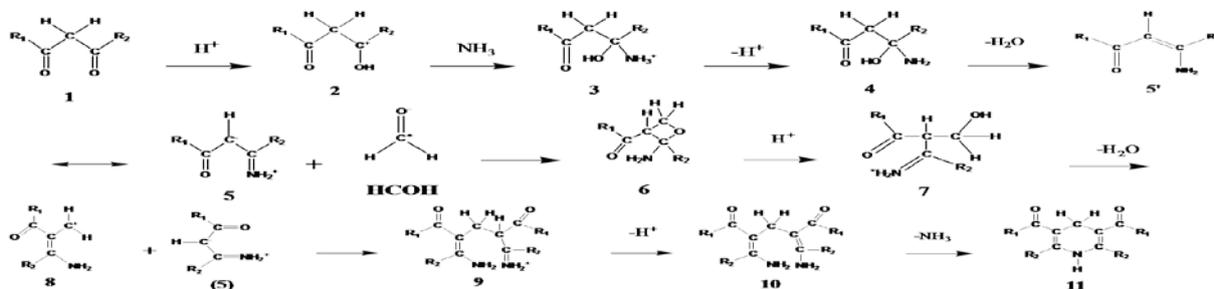


図2 ルチジン誘導体生成の反応機構

【結果と考察】

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**レベルで安定点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。さらにPCM法を用いて計算した結果を図4に示す。

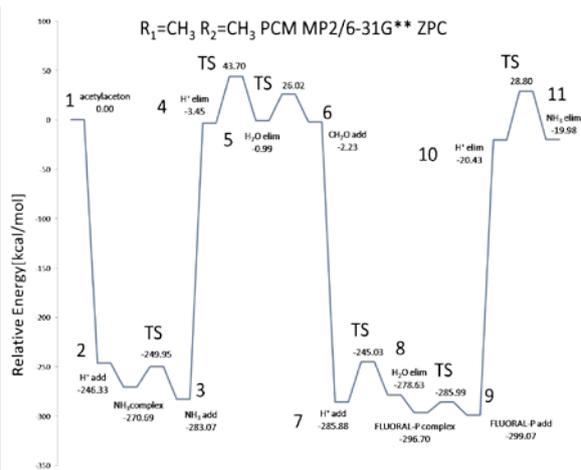
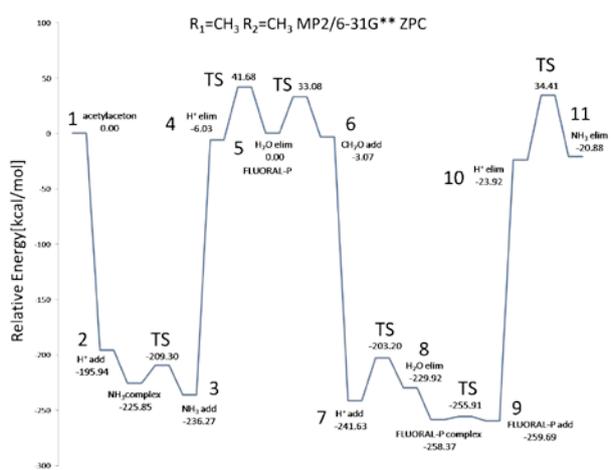


図3 反応機構に沿った相対エネルギー値(気相中) 図4 反応機構に沿った相対エネルギー値(水溶液中)

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、水溶液中で47.15kcal/molとなり、あまり差がなかった。そこで4から5の反応に1分子のH₂Oを加えてMP2/6-31G**レベル計算した結果を図5に示す。

エネルギー差は34.44kcal/molとなった。

ルチジン誘導体が生成する10から11の反応エネルギー差は気相中で58.33kcal/mol、水溶液中で49.23kcal/molとなり、こちらも気相中より水溶液中のエネルギーの方が非常に小さいため反応すると考える。

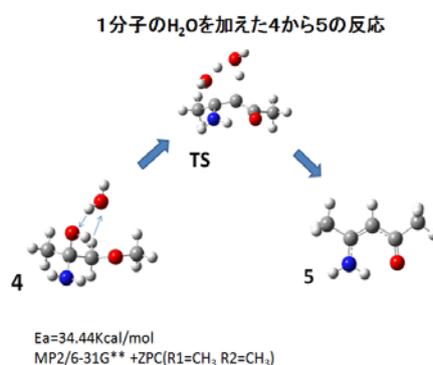


図5 1分子のH₂Oを加えた4から5の反応

参考文献

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