

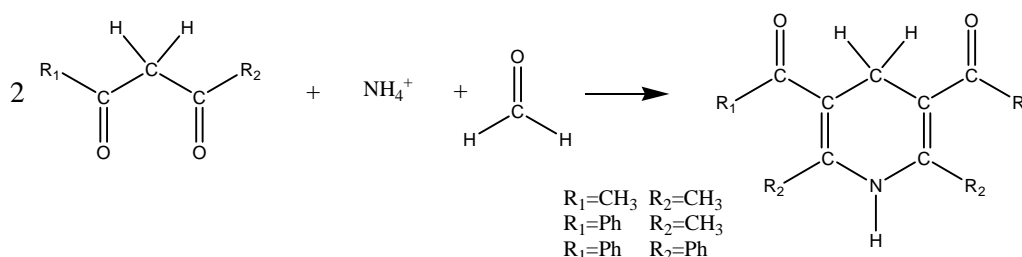
ルチジン誘導体の励起状態に関する理論的研究

(¹城西大院理、²NTT 環境エネルギー研)寺前裕之^{1*}、丸尾容子²、中村二郎²

【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てきた。

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(3,5-diacetyl-1,4-dihydrolutidine)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]

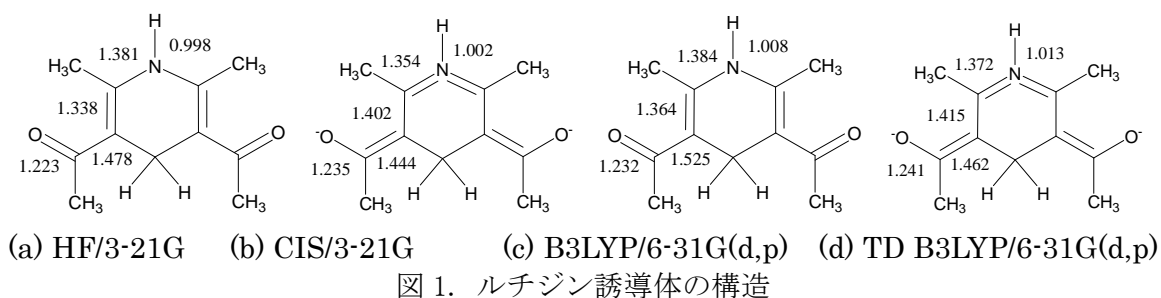
水溶液中ではルチジン誘導体の光吸収強度が時間経過で減衰してくるが、多孔質ガラス中では減衰しない(1-phenyl-1,3-butanedione; フェニル体)。1,3-diphenyl-1,3-propanedione (ジフェニル体)は水溶液中では反応しないが、多孔質ガラス中では反応し、またHCHOの量を増やすと、強度が減衰するといった興味深い性質がいくつか明らかになってきている。

本研究では*ab initio*分子軌道法を用いて、Pentane-2,4-dioneからのルチジン誘導体の最適化構造を求めまた励起状態を計算することで、多孔質ガラス中でのルチジン誘導体の振る舞いを明らかにする第一歩と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。基底状態はHF/3-21G、B3LYP/6-31G**、励起状態はCIS/3-21GおよびTD B3LYP/6-31G**によって構造最適化を行った。最適化構造は振動数計算により安定な点であることを確かめた。

【結果と考察】

ジメチル体の基底状態並びに励起状態の最適化構造を図1に示す。



第一励起状態は HOMO (最高被占軌道) より LUMO (最低空軌道) への遷移であると計算された。LUMO の軌道相 (軌道の対称性) は C=C 結合の π^* 軌道であることから C=C 結合の伸張に沿った反応が起こりやすくなる事が期待される。実際にも、図 1 で特徴的なのは、基底状態での C=C 結合距離が 1.34/1.36 Å であるのに対して、励起状態では 1.40/1.42 Å と伸びていて、C-C 結合に近くなっていることである。これに対応して、C-N 結合距離が減少し C=N 結合の性質を帯びてきている。

以上の第一励起状態の共鳴構造式より、窒素原子および窒素原子に結合している水素原子が、水溶液中では水分子、ナノマテリアル内では Si=O 結合によって影響を受けているのではないかと考えた。簡単なモデルとして、水 1 分子 H_2O 、ならびに $H_2Si=O$ の 1 分子との複合体を考え、基底状態について B3LYP/6-31G(d,p) レベルによって、構造最適化を行った。この複合体を作ることによる安定化エネルギーは水の場合で、-0.0137 a.u.、 $H_2Si=O$ で -0.0146 a.u. と計算された。ナノマテリアルモデルの方がやや安定化が大きいが、残念ながら、大きな差は見られない。また O-H 結合の長さもそれぞれ 1.974 Å、1.966 Å とあまり大きな差は見られない。ただし、分子軌道エネルギーを見ていくと、図 2 に示したように、大変興味深い事に複合体の LUMO は $SiOH_2$ の LUMO になっている。また LUMO+2 についても、 $SiOH_2$ の LUMO+1 となっている。ちょうど、親分子であるルチジン誘導体に $SiOH_2$ の分子軌道が侵入してきた形になっている。水分子との複合体ではこのような事は見られない。

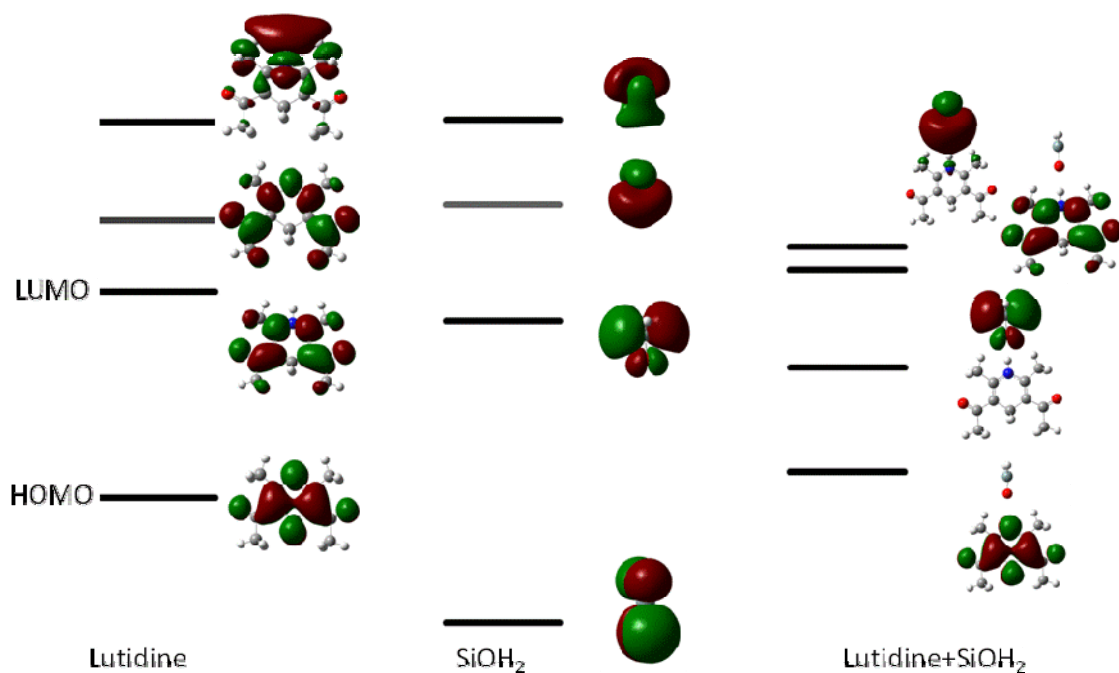


図 2. ルチジン誘導体と $H_2Si=O$ 複合体の分子軌道

参考文献

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