

アセチルアセトン法によるルチジン誘導体の生成反応に関する理論的研究

(1城西大理、²NTT 環境エネルギー研) 寺前裕之^{1*}、丸尾容子²

【はじめに】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。問題はどのように室内でのホルムアルデヒドの濃度測定をおこなうかである。

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。

近年、丸尾らは pentane-2,4-dione ($R_1, R_2 = CH_3$) およびその置換体、1-phenyl-1,3-butanedione ($R_1 = CH_3, R_2 = Ph$) と 1,3-diphenyl-1,3-propanedione ($R_1 = Ph, R_2 = Ph$) 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。

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。

我々は以前の研究で、これらの性質を明らかにする第一歩として、ルチジン誘導体の生成反応について *ab initio* 分子軌道法を用いて反応機構を検討したが、多孔質ガラス中の反応については検討していなかった[1]。

本研究では *ab initio* 分子軌道法を用いて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、ルチジン誘導体生成スキーム中で重要と考えられる、FLUORAL-P 生成反応についてガラスのモデルとしての $H_2Si=O$ や $(OH)_2Si=O$ が存在した時の反応がどのように変化するかについて調べたので報告する。

【計算方法】分子軌道計算には Gaussian09 プログラムを使用した。基底関数には 6-31G** 基底を使用し HF および MP2 法によりエネルギー勾配法を用いて、構造最適化を行った。求めた最適化構造は振動数計算により安定な点および遷移状態であることを確かめた。

【結果と考察】FLUORAL-P 生成の素反応について図1に示す。

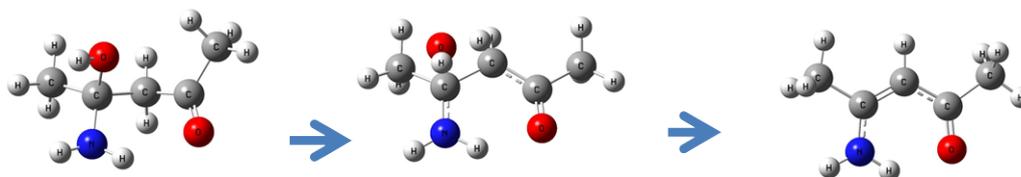


図1 FLUORAL-P(5)生成の素反応

この反応の活性化障壁は全体の反応中で2番目に高く、また TS は反応課程中で最もエネルギーが高くなる。真空中での活性化障壁は MP2/6-31G(d,p)+ZPC レベルで 47.7 kcal/mol であり、水脱離反応としては値が大きい。ただし、溶液中でのみ反応が進行するという事実と矛盾しない。

ここで、多孔質ガラスのモデルとして、 $\text{H}_2\text{Si}=\text{O}$ と $(\text{OH})_2\text{Si}=\text{O}$ を、水溶媒のモデルとして水分子を考えて、FLUORAL-P との複合体を計算した。非常に興味深いことに、図 2 に示したように、これらのモデルの Si 原子は FLUORAL-P の酸素原子と結合を作って 5 配位となってしまう。一方、炭素原子類似の $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ では結合は作らない。これは一見奇妙ではあるが、 CO_2 は結晶を作らず、 SiO_2 は結晶となることと関連していると考えられる。

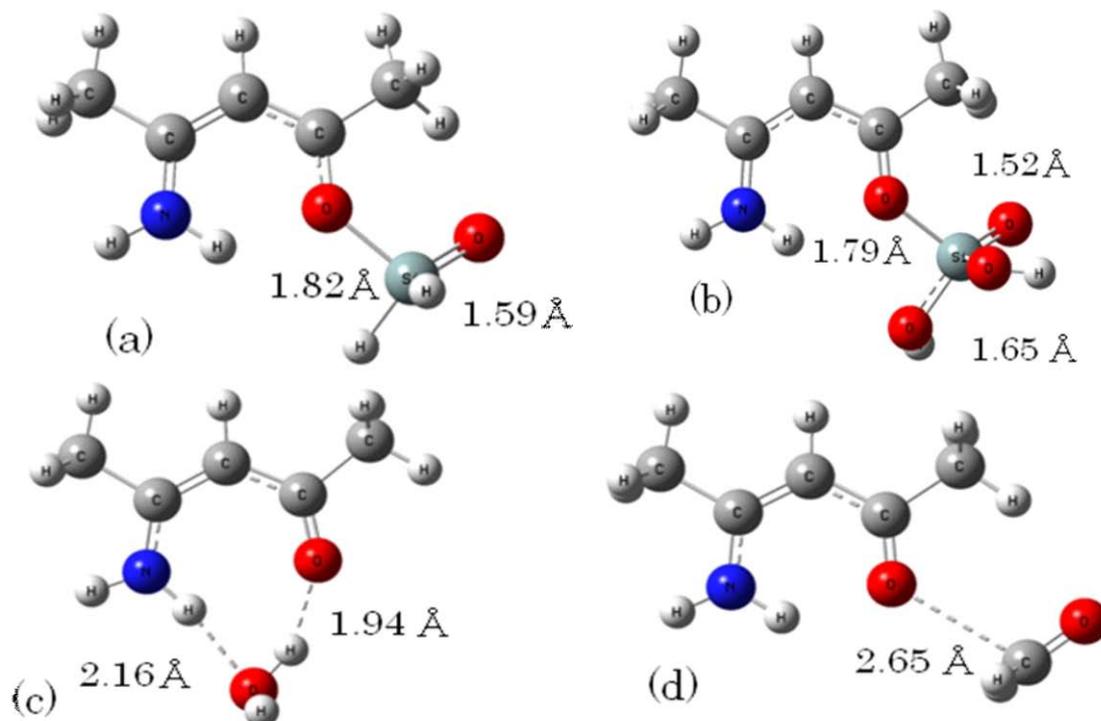


図 2 FLUORAL-P と(a) $\text{H}_2\text{Si}=\text{O}$ 、(b) $(\text{OH})_2\text{Si}=\text{O}$ 、(c)水、(d) $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ との複合体の構造

またさらに興味深いことに、この Si 原子との間に結合を作ることにより、図 1 に示した反応の活性化エネルギーが表 1 に示したように、低くなることがわかった。

Table 1. Summary of Environmental Effect

	HF/3-21G	HF/6-31G(d,p)	MP2/6-31G(d,p)
Gas phase	50.5	58.4	47.5
H_2O	51.6	58.0	48.9
H_2O catalyzed	38.6	60.9	42.3
H_2SiO	42.9	54.8	40.0
$(\text{OH})_2\text{SiO}$	39.2	52.5	36.9

参考文献

[1] Teramae, H.; Maruo, Y. Y., *Intern. J. Quantum Chem.*, doi: 10.1002/qua.24105