

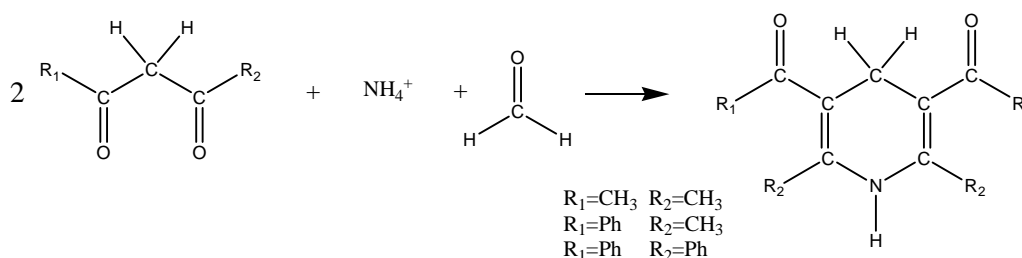
ルチジン誘導体の電子状態に関する研究

寺前裕之^{1*}、丸尾容子²、中村二郎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】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。

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。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 (R₁, R₂ = CH₃)およびその置換体、1-phenyl-1,3-butanedione (R₁=CH₃, R₂=Ph)と1,3-diphenyl-1,3-propanedione (R₁=Ph, R₂=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、これら3種類のβジケトンならびに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Gaussian03およびGAMESSプログラムを使用した。HF/3-21G、B3LYP/6-31G**によって構造最適化を行った。Pentane-2,4-dioneから誘導されたルチジン誘導体(ジメチル体)の励起状態の構造はCIS/3-21Gによって求めた。最適化構造は振動数計算に

より安定点であることを確かめた。異性体構造の探索には、高次元アルゴリズムを使用した。高次元アルゴリズムのプログラムは GAMESS へ組み込んだ。

【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。メチル基の向きが異なっているが基本的には同じ構造と考えて良いと思われる。

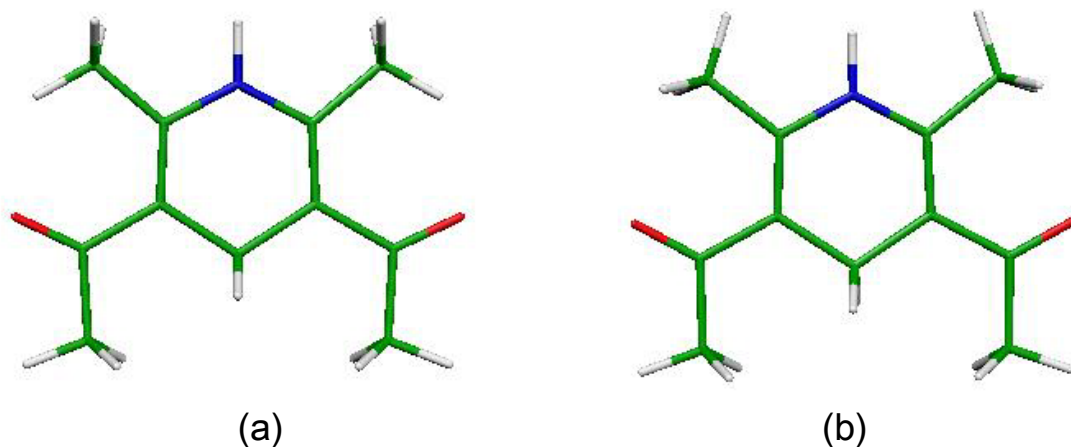


図 1 ジメチル体の最適化構造、(a)基底状態(HF/3-21G) (b)励起状態(CIS/3-21G)

ルチジン誘導体の基底状態の最適化構造では励起状態は HOMO-LUMO 遷移と考えられる。図 2 にジメチル体の HOMO および LUMO のパターンを示したが、主骨格内の $\pi-\pi^*$ 遷移と考えられる。

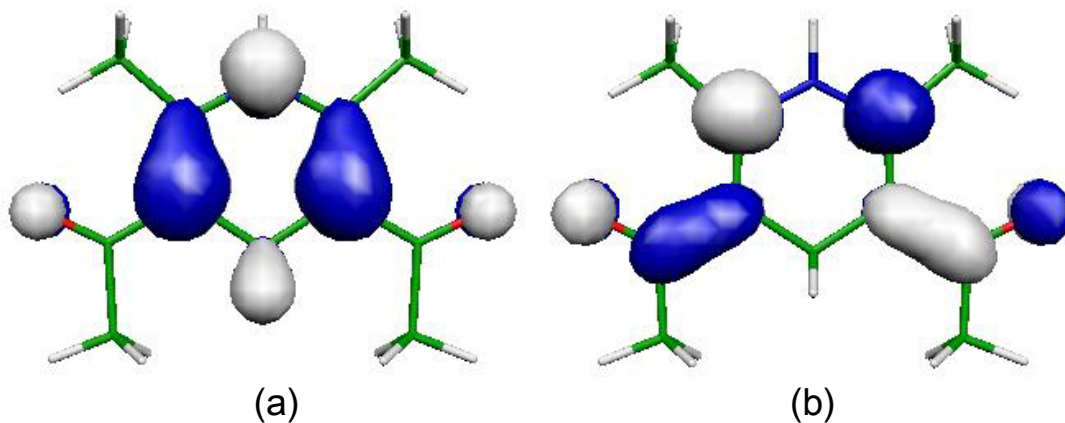


図 2 ジメチル体の分子軌道、(a)HOMO (b)LUMO

より詳細な結果については当日発表する。

参考文献

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