

異なる数のピリジル基を有する非ヘム錯体による有機汚染物質の酸化分解

北海道大学大学院 環境科学院
環境起学専攻 環境適応科学コース
小田 光希

【序論】2,4,6-tribromophenol (TrBP)は臭素系難燃剤の中間体として知られ、内分泌かく乱作用を持つ有害物質である。これまでにイミダゾール類、ピラゾール類、トリアジン誘導体、ピリジン配位させた非ヘム触媒を用いて、TrBPの酸化分解について検討が行われている。その結果、ピリジル基から成る三座配位子であるターピリジン配位させたFe(terpy)がTrBPの分解に対して高い活性を持つことが明らかになっている。本研究ではピリジル基に注目し、ピリジル基を含む四座配位子であるTris(2-pyridylmethyl)amine (tpa)及びN,N'-dimethyl-N,N'-bis(2-pyridylmethyl)ethylene-1,2-diamine (bpmen)で形成された非ヘム錯体のTrBP酸化分解に対する活性について検討した。

【実験】Fe(tpa)；二口フラスコに過塩素酸鉄六水和物 0.555 gとtpa 0.445 gを入れ、40 mLのアセトニトリルを加えて、アルゴン雰囲気下にて常温で一日間攪拌した。ジエチルエーテルを加えて沈殿させた後、ろ紙で濾過を行なった。ろ紙上の残留物を水に溶かしたものを凍結乾燥にて精製した。Fe(bpmen)；二口フラスコに、合成したbpmenとアセトニトリル50 mLを入れて、30分間アルゴンガスを吹き込んだ。その後塩化鉄0.631 gを入れてアルゴン雰囲気下で24時間攪拌を行なった。攪拌後、ジエチルエーテルを入れることで目的物を沈殿させ、濾過を行なったものをエーテルで洗浄した。

pH 4に調整したTris-酢酸緩衝液2 mLに、TrBPを50 μ M、触媒を5 μ M、酸素ドナーとしてKHSO₅を1 mMになるように加えた。室温で30 min振とうした後、反応停止剤として2-プロパノールを加え、HPLCで残存TrBP濃度、イオンクロマトグラフィーで遊離したBr濃度を測定した。その後反応溶液をアセチル化し、ヘキサンで溶媒抽出を行ないGC/MSによって反応生成物を同定した。

【結果と考察】pH 4-7においてFe(tpa)を用いた時100%近い高い分解率と70%を超える脱臭素率が示された。一方で弱塩基性領域(pH 7.5-9)では分解率、脱臭素率ともに著しく減少し、pH 8, 9において分解はほとんど見られなかった。Fe(bpmen)についてもpH 4-9において同様なTrBPの酸化挙動が見られたが、活性はFe(tpa)を大きく下回った。ピリジンの数が多いFe(tpa)では、ピリジン窒素から供与される電子によりFe付近の電子密度が高くなるため、求電子剤として作用する酸素ドナーが配位しやすくなり、酸化活性種であるFe(IV)-oxo speciesなどの生成が容易になったと考えられる。ゆえに、非ヘム錯体の触媒活性の向上に対してピリジン配位子は重要な役割を果たすと考えられる。またGC/MSの解析の結果、主反応生成物が2,6-dibromo-p-benzoquinoneであることが分かった。