

[自主研究]

# 計算化学を利用したダイオキシン類の毒性・物性予測に関する研究

大塚宜寿 蓑毛康太郎 杉崎三男

## 1 目的

有毒なダイオキシン類の処理法のひとつに、毒性の低い化合物へ光分解させる方法がある。ダイオキシン類のポリ塩化ジベンゾパラジオキシン(PCDD)には、75もの化合物が存在するが、光分解性に関して報告されている化合物は少ない。昨年度までに著者らは、計算化学の手法のひとつである半経験的分子軌道計算により、すべてのPCDDの塩素-水素置換光反応の起こりやすさを推定している。今年度は、すべてのPCDDの光分解反応速度定数の計算化学による推算を検討した。

## 2 方法

### 2.1 反応のエンタルピー変化( $\Delta H_r$ )

密度汎関数法B3LYP法によりPCDD、ヘキサンおよび3-塩化ヘキサンの構造最適化を行い、生成エンタルピーを求めた。基底関数は、原子価核2倍基底関数系3-21Gを用いた。PCDDの塩素-水素置換光反応の $\Delta H_r$ は、式(1)の反応における生成エンタルピーの差として算出した。



### 2.2 電子スペクトル

半経験的分子軌道法PM3法によりPCDDの構造最適化を行った。半経験的分子軌道計算INDO/S法により電子スペクトルの吸収波長および振動子強度を求めた。

### 2.3 八塩化ジベンゾパラジオキシン(OCDD)の光分解

100ngのOCDDを含有するヘキサン溶液10cm<sup>3</sup>を入れた内径50mmのビーカーに上方から25°Cで主波長254nmあるいは312nmの紫外線を照射した(2.1×10<sup>-10</sup>mol光子cm<sup>-2</sup>s<sup>-1</sup>)。照射後に内標準物質を添加し、濃縮してGC/MSでPCDDを定量した。

## 3 結果

### 3.1 PCDDの反応性

PCDDの塩素-水素置換光反応におけるArrheniusの式の頻度因子は、用いる光の波長におけるモル吸光係数に比例すると考えられる。また、活性化エネルギーはPolanyi-Evansの式で近似でき、 $\Delta H_r$ が負に大きいほど活性化エネルギーは小さくなると考えられる。以上より反応速度定数 $k$ は、 $k=A$

( $\lambda$ ) $\exp(-B-C\Delta H_r)$ で近似できると考えた。ここで $A(\lambda)$ は波長 $\lambda$ でのモル吸光係数に比例する値であり、 $B$ および $C$ は一定温度下で定数となる。

### 3.2 OCDDから七塩化ジベンゾパラジオキシン(HpCDD)への光分解

OCDDのヘキサン溶液に254nmまたは312nmでの紫外線を照射するとOCDDは減少した。一次反応速度式によりOCDDの波長 $\lambda$ での分解の反応速度定数 $k_d(\lambda)$ を算出した。短時間の照射では、HpCDDが生成し、六塩化ジベンゾパラジオキシンはほとんど生成しない。そこで、OCDDに254nmの紫外線を短時間照射した結果を用いて、OCDDから1,2,3,4,6,7,8-HpCDD、1,2,3,4,6,7,9-HpCDDへの反応速度定数、OCDDの骨格構造の変化による分解の反応速度定数を、OCDDからの並発反応として算出した。

### 3.3 $A(\lambda)$ の決定

各吸収帯を重ね合わせるにより、電子スペクトルの形状 $A(\lambda)$ を推測した。吸収帯の形状は、吸収波長を中心とするガウス関数に振動子強度を乗じて近似した。なお、ガウス関数はエネルギーの関数とし、半値幅は、 $k_d(254\text{nm})/k_d(312\text{nm})=A(254\text{nm})/A(312\text{nm})$ を満たす値とした。

### 3.4 $B, C$ の決定

OCDDから1,2,3,4,6,7,8-HpCDD、1,2,3,4,6,7,9-HpCDDへの $\Delta H_r$ 、254nmの紫外線照射による反応速度定数 $k(254\text{nm})$ およびOCDDの $A(254\text{nm})$ の値から、 $k(\lambda)=A(\lambda)\exp(-B-C\Delta H_r)$ の関係を用いて、25°Cにおける $B, C$ の値を算出した。

### 3.5 $k$ の算出

以上から得られた $B, C$ の値、各PCDDの $A(254\text{nm})$ および塩素-水素置換光反応の $\Delta H_r$ から、各反応の $k(254\text{nm})$ を算出した。得られた速度定数と報告されている反応性の大小に矛盾はなかった。さらに、PCDDの骨格構造の変化による分解の反応速度定数は、PCDDの $A(254\text{nm})$ に比例すると仮定して算出した。得られたこれらのPCDDの反応速度定数は、OCDDに254nmの紫外線を照射した実験の結果を良好に再現することができた。

## 4 今後の研究方向等

水酸ラジカルによるダイオキシン類の分解反応性の予測を行う予定である。