

[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。ダイオキシン類であるポリ塩化ジベンゾパラジオキシン(PCDD)は、75もの化合物が存在する。しかし、光分解性に関して報告されている化合物は少ない。そこで、すべてのPCDDの塩素 - 水素置換光反応の起こりやすさについて、計算化学により検討した。

2 方法

2.1 PCDDの反応性

PCDDの塩素 - 水素置換光反応においてArrheniusの式における頻度因子は、用いる光の波長での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の式で近似できると考えられる。すなわち、反応のエンタルピー変化が負に大きい反応ほど、活性化エネルギーは小さくなる。以上より、反応速度定数の大小は、自然対数の底を底とし負の反応のエンタルピー変化を指数とするべき乗とモル吸光係数の積の大小に一致すると考えられる。

2.1.1 反応のエンタルピー変化

PCDDは、半経験的分子軌道計算PM3法により構造最適化を行った。PCDD、塩素ラジカルおよび水素ラジカルの生成エンタルピーを半経験的分子軌道計算PM3法により求めた。PCDDの塩素 - 水素置換光反応のエンタルピー変化は、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。



2.1.2 電子スペクトル

構造最適化で得られたPCDDの構造を用いて、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。吸収帯は、吸収波長を中心とする半値幅0.3eVのガウス関数に振動子強度を乗じて近似した。さらに、各吸収帯を重ね合わせることで電子スペクトルの形状を推測した。

2.2 モンテカルロ法による速度論

自然対数の底を底とし負の反応のエンタルピー変化を指数とするべき乗とモル吸光係数の積は反応の起こりやすさの指標である。この値を反応速度定数とみなしてモンテカルロ法により反応の進行に伴う各PCDDの濃度変化を推算した。

3 結果

3.1 2,3,7-三塩化ジベンゾパラジオキシン(2,3,7-TrCDD)の塩素 - 水素置換光反応

腰岡は、2,3,7-TrCDDの塩素 - 水素置換光反応において、2,7-二塩化ジベンゾパラジオキシン(2,7-DiCDD)が主生成物であり、2,8-DiCDDが副生成物であると報告している。2,3-DiCDDは生成しない。これらの反応のエンタルピー変化は、半経験的分子軌道計算から 2,7-DiCDDが -74.9kJ/mol、2,8-DiCDDが -74.8kJ/mol、2,3-DiCDDが -70.3kJ/molであると算出された。反応のエンタルピー変化が負に大きくなるPCDDほど、反応により生成することが示唆された。

3.2 四塩化ジベンゾパラジオキシン(TCDD)の塩素 - 水素置換光反応

腰岡は、2,3,7,8-TCDD、1,3,6,8-TCDD、1,2,3,4-TCDDの塩素 - 水素置換光反応の反応速度が、波長252.6nmの光を用いれば 2,3,7,8-TCDD > 1,3,6,8-TCDD > 1,2,3,4-TCDD であり、波長313.0nmの光を用いれば 2,3,7,8-TCDD < 1,3,6,8-TCDD < 1,2,3,4-TCDD であると報告している。半経験的分子軌道計算から求めた電子スペクトルの波長252.6nmのモル吸光係数は 2,3,7,8-TCDD > 1,3,6,8-TCDD > 1,2,3,4-TCDD であり、波長313.0nmのモル吸光係数は 2,3,7,8-TCDD < 1,3,6,8-TCDD < 1,2,3,4-TCDD であると推算された。電子スペクトルにおいて、用いる光の波長でのモル吸光係数が大きいPCDDほど反応しやすいことが示唆された。

3.3 八塩化ジベンゾパラジオキシンの光分解

八塩化ジベンゾパラジオキシンの光分解について、反応の進行に伴う各化合物の濃度をモンテカルロ法により推算した。反応の進行に伴い、PCDD類の総毒性当量は、増大し、その後減少することが予測された。波長313nmの光を用いる場合より、波長254nmの光を用いる場合のほうが、PCDD類の総毒性当量は、迅速に増大し、極大値も高くなる。さらに、極大点到達後の減少も、波長254nmの光を用いる場合のほうが、迅速であることが予測できた。

4 今後の研究方向等

光分解反応の進行に伴う化合物の濃度を実験により調べる。これにより、各条件下でのPCDDの光分解性について、さらに詳しく比較検討する。