

演 題	非経験的分子軌道法計算による non-chlorinated dibenzo-para-dioxin の酸化分解過程の解明	
発 表 者 (所 属)	○ 荒木崇・竹内匠・不破章雄 (早稲田大学・理工)	
連 絡 先	〒169-0071 東京都新宿区大久保 3-4-1 早大理工 60-110 E-mail:t.araki@aoni.waseda.jp	
キ ー ワ ー ド	Dioxin, Decomposition, Oxidation	
開 発 意 図 適 用 分 野 期 待 効 果 特 徴 な ど		
環 境	適 応 機 種 名	
	O S 名	
	ソ ー ス 言 語	
	周 辺 機 器	
流 通 形 態 (右 の い ず れ か に ○ を つ け て く だ さ い)	<ul style="list-style-type: none"> ・日本コンピュータ化学会の無償利用ソフトとする ・独自に頒布する ・ソフトハウス、出版社等から市販 ・ソフトの頒布は行なわない ・その他 	<p style="text-align: center;">具 体 的 方 法</p>

[背景・目的]

近年、ダイオキシン類はその高い急性・慢性毒性などから、深刻な環境汚染物質の一つとして注目されている。日本においては「ダイオキシン対策推進基本指針」に基づきダイオキシン類に対する規制は年々厳しくおり、更なる生成抑制ならびに分解技術の向上が望まれている。ダイオキシン類の削減方法としては、燃焼状態の改善などによる生成抑制及び活性炭素などの吸着剤による吸着除去ならびに金属酸化物を触媒とする触媒分解法などが挙げられる。ダイオキシン排出量の最も多い廃棄物焼却炉の排出量は、燃焼状態の改善により大幅な低減を達成している。一方、金属製錬プラントは工程上燃焼状態の改善による低減は難しく、吸着除去や触媒分解などの後処理が重要となる。しかしながら、触媒分解法の効率上昇に必要なダイオキシン分解反応の詳細なメカニズムに対する知見は未だ少なく、その反応経路など未だよくわかっていないのが現状である。ダイオキシン類の分解過程は以下の3つのプロセスによって起こると考えられている。(Fig. 1)[1]

- (1) 塩素原子の脱離反応 -a
- (2) ベンゼン環 C-C 結合の解離反応 -b
- (3) C-O-C 結合の解離反応 -c

本研究では、特に(2)及び(3)の反応に注目し、ダイオキシン類の一つである PCDD(polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins)と殆ど同じ構造を有する NCDD(nonchlorinated dibenzo-*p*-dioxins)に対象物とし、触媒上での酸化反応の代替として酸素原子の吸着反応で仮定し、量子化学計算により NCDD の酸化分解経路の算定を行った。

[計算方法] 本研究の計算は全て非経験的分子軌道プログラム Gaussian98 によって行った。計算レベルは Hartree-Fock 法と密度汎関数法(DFT)の混成 Functional である UB3LYP を用い、基底関数には 6-31+g*とした。また遷移状態構造は振動解析を行い、唯一虚の振動数が存在すること、ならびに絶対軸座標(IRC)計算より確認した。また、酸素原子の吸着位置を NCDD の有する対象性より右図の 5 箇所と仮定して計算を行った。

[結果] 本研究では、NCDD への酸素吸着位置の違いによる NCDD の酸化分解経路の変化について考察した。特に酸素吸着により NCDD の平面性が容易に壊れることに着目し、電子状態ならびに吸着に対する軌道の推移から NCDD 酸化分解経路の優先経路の算定を行った。

[参考文献]

- [1] Abhijit Chatterjee, Takeo Ebina, Yoshio Onodera, Fujio Mizukami “2,3,7,8-Tetrachloro dibenzo-*p*-dioxin can be successfully decomposed over 2:1 dioctahedral smectite-a reactivity index study” J. Molecular Graphics and Modelling

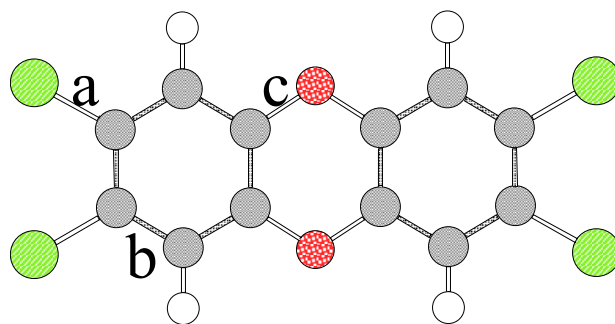


Figure 1 Schematic diagram of PCDD and decomposition points.

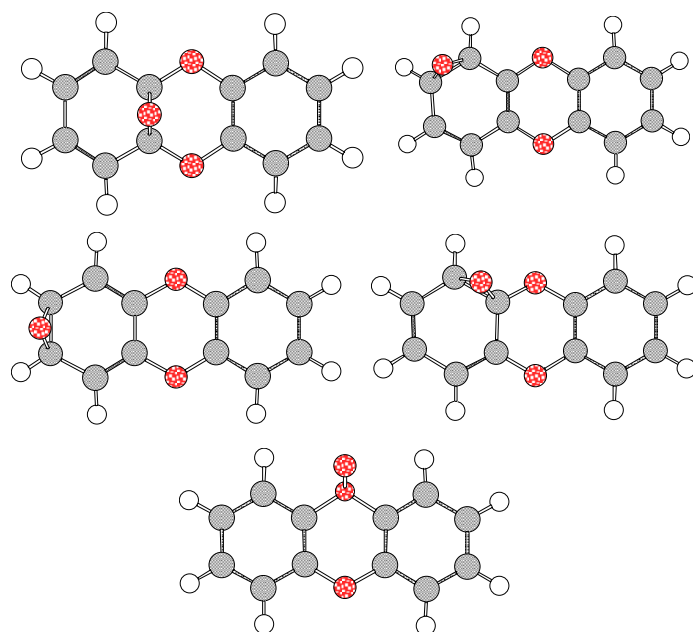


Figure 2 S Oxidative positions of NCDD.