

| | | |
|--|---|---------------|
| 演 題 | ポリ塩素化ダイオキシン類の分子構造指標と GCRT との相関に関する研究 | |
| 発 表 者 (所 属) | ○牧野正和 (静岡県大院・生活健康科学) | |
| 連 絡 先 | 〒422-8526 静岡県静岡市谷田 52-1 静岡県立大学大学院生活健康科学研究科 | |
| キーワード | MOPAC、PCDD、PCDF、c-GCRT | |
| 開 発 意 図 適 用 分 野 期 待 効 果 特 徴 な ど | PCDD(75 種)、PCDF(135 種)の全分子構造を最適化し、溶媒接触可能表面積、塩素・水素置換基上の総電荷等を指標としたガスクロマトグラフ保持時間(c-GCRT)予測モデル構築を目的とする。 | |
| 環 境 | 適 応 機 種 名 | ワークステーション |
| | O S 名 | UNIX |
| | ソ ー ス 言 語 | Fortran |
| | 周 辺 機 器 | DOS/V(AT 互換機) |
| 流 通 形 態 (右 の い ず れ か に ○ を つ け て く だ さ い) | ・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 | 具 体 的 方 法 |
| | ・未定 | |

1. 緒言

2, 3, 7, 8-テトラクロロジベンゾ-*p*-ダイオキシン(2, 3, 7, 8-TCDD)は、外因性内分泌かく乱物質として注目をされ、その環境動態、運命予測の必要が叫ばれている。ポリ塩素化ダイオキシンの同族体や異性体の毒性は全て等価ではないため、異性体混合物から 2, 3, 7, 8-TCDD に代表される毒性の著しい異性体を分離・分析する技術が要求される。現在、分離方法としてキャピラリーガスクロマトグラフが用いられているが、報告されている四塩素化ダイオキシン異性体のガスクロマトグラムには、保持時間(GCRT)の類似によるピークの重なりが観測されている。そこで、被分析化合物の分子構造や電子状態を量子化学に基づく計算等から求め、沸点やカラム固定相への分配係数に関連する新規物性指標を見だし、GCRT を予測するモデルの構築を試みた。今回、ポリ塩素化ダイオキシン類について、その塩素置換位置が隣接関係にある原子対の数によって類別される GCRT と分子物性指標との関係について報告する。

2. 方法

ポリ塩素化ダイオキシンの分子構造最適化、分子構造指標の計算には MOPAC93 を用いた。ハミルトニ

アンは AM1 を、構造最適化は EF 法を、収束判定条件は PRECISE を用いた。溶媒接触可能分子表面積(SAS)の計算は、COSMO 法を用いて水を溶媒として行った。その他の分子構造指標は、気相中で構造最適化をした後、計算した。これらの計算は、富士通 S-7/7000U model 300 を用いて Solaris 2.5.1 の OS 下で行った。回帰分析などの統計処理、表計算は DELL INSPIRON 8200 を用いて Kaleida Graph と Microsoft Excel で行った。

3. 結果と考察

PCDD 同族体に関する GCRT と SAS とをプロットした結果を図 1 に示す。同族体の GCRT 予想するモデルを構築する場合と、異性体間の GCRT を予測するモデルを構築する場合には、予測指標（この場合では SAS）に対する依存の仕方が全く異なることが明らかになった。

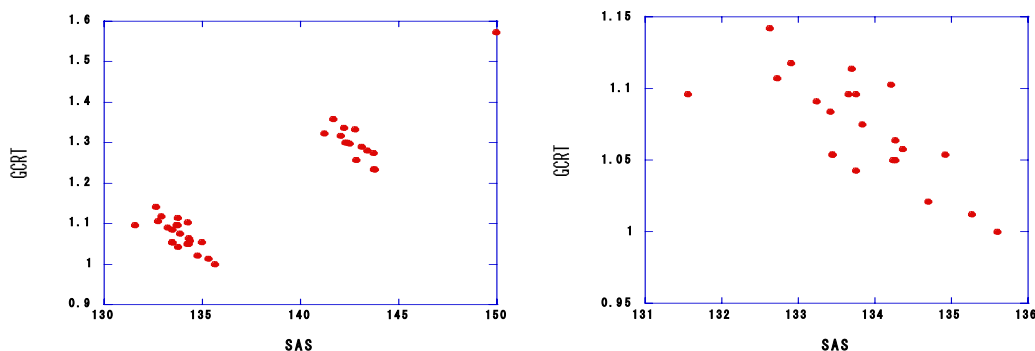


Figure 1. Plots of GCRT and SAS for chlorinated dibenzo-*p*-dioxin.
Left-side figure shows the plot for the congeners(tetra-, penta-, and hexa-chloroDD). Right-side figure shows the plot for the tetra-chloroDD.

次に、SAS を指標として GCRT を予測する上で、塩素原子隣接関係が果たす役割について調べた。今回、結合の有無に関係なく原子間距離に基づいて隣接関係を定義した。定義された隣接関係にある塩素原子対の数(Nad-Cl)を各異性体分子に関して数え上げたとき、同じ Nad-Cl のカテゴリー内では、GCRT-SAS のプロットデータがクラスター化していることが明らかになった。

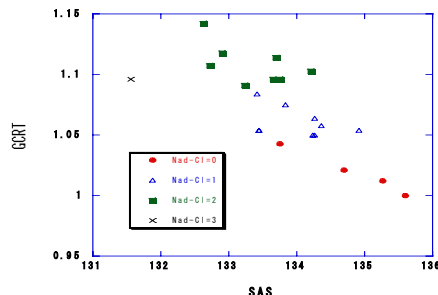


Figure 2. Plots of GCRT and SAS for tetra-chlorodibenzo-*p*-dioxin.