

卒業論文要旨  
DFT 計算による CaO 表面における  
Polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDD) の分解メカニズムに関する研究

(材料設計) 近藤 潤

### 1. 緒言

実験において、CaO 粉末にテトラクロロダイオキシンを添加し 24 時間後水を加えると、その 80 % が分解され、CO<sub>2</sub> や H<sub>2</sub>O が生成することが報告されている。また、同様の実験が種々のダイオキシン類に対しても行われ、CaO 表面における反応性は塩素数が多いほど高いことがわかっている。そこで本研究では、実際に PCDD の CaO 表面における分解反応メカニズムの解明および塩素置換数との関連性、異性体での分解メカニズムの比較検討するため、PCDD 内で最も毒性が強く、様々な分野で研究が進められている 2,3,7,8-tetrachlorinated-dibenzo-p-dioxin (2,3,7,8-TCDD) とその異性体である 1,4,6,9-tetrachlorinated-dibenzo-p-dioxin (1,4,6,9-TCDD)、および PCDD 内で塩素置換数が最も多い octachlorinated-dibenzo-p-dioxin (OCDD) をモデル化合物とし、DFT 計算を用いて CaO 表面での分解過程の比較検討を行う。

### 2. 計算方法

CaO 表面のモデルには、Ca<sub>9</sub>O<sub>9</sub> および Ca<sub>16</sub>O<sub>16</sub> クラスタモデルを用いる。まず Ca<sub>9</sub>O<sub>9</sub> クラスタモデルにて DFT/B3LYP を用い吸着構造や反応中間体などの構造最適化を行い、その構造を用いて Ca<sub>16</sub>O<sub>16</sub> クラスタモデルでも再度計算を行ない、表面モデルのサイズ依存の影響についても評価を行なう。また基底関数には、A. Ca, Cl LANL2DZ ECP, C, O, H 6-31G B. Ca, Cl LANL2DZ ECP, C, O 6-31G\*, H 6-31G\*\* の 2 種を用いた。吸着の際には CaO のコーナー部分の Ca 原子と PCDD 内の O 原子と大きく相互作用すると仮定し、Fig.2 に示すような、各 PCDD に対して 3 種の吸着種を仮定した。吸着種 A, B の比較によって、PCDD の水素や塩素原子と格子酸素間の相互作用について比較検討し、また吸着種 C を用いることにより、CaO のコーナー部分の Ca 原子と PCDD 内の O 原子との π 的な相互作用についても比較検討した。

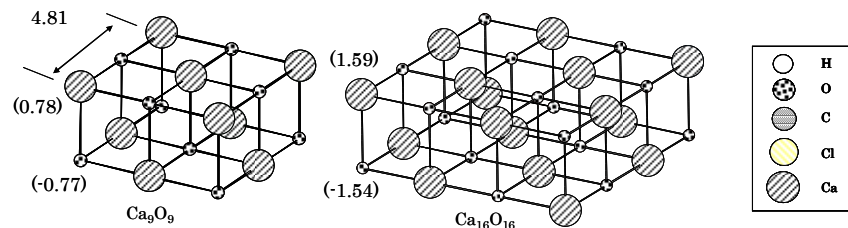


Fig.1 CaO 表面モデルおよび(結合距離 / Å , ()内は電荷

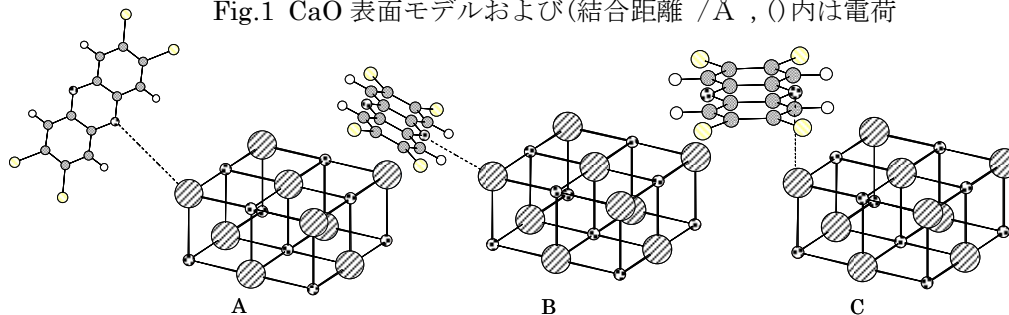


Fig.2 net atomic charge より仮定した 3 種類の吸着種

### 3. 結果・考察

#### 3.1 2,3,7,8-TCDD 吸着

2,3,7,8-TCDD の吸着構造 A~C の構造最適化を行った。Table 1 に各吸着種の吸着エネルギーおよび吸着距離を示す。吸着種 A, B では吸着エネルギー、構造ともに大きな差が見られなかった。このことは、吸着種 A では PCDD の H 原子、格子酸素との相互作用が期待されるが、吸

着種Bについてはこのような相互作用は見られないものとする、H-O間の相互作用は小さいものであることがいえる。また吸着種CについてはTable 1より比較的安定であることがわかる。これはTCDDのMO図によるとHOMOがTCDD平面に対して垂直に存在しており、吸着種A、Bに対してCではより効果的にCa原子との静電的相互作用が可能であることから説明される。また各吸着種ともにC-O間が0.02Åほど伸長していることから、C-O結合が解離するパスについて検討中である。

Table 1. 2,3,7,8-TCDDにおける各吸着種の吸着エネルギーと吸着距離

	$E_{\text{abs}}/\text{kcal mol}^{-1}$	$d/\text{\AA}$
A	-102.50	2.44
B	-103.34	2.45
C	-109.67	2.87

### 3.2 1,4,6,9-TCDD 吸着

1,4,6,9-TCDDの吸着構造A~Cの構造最適化を行った。Table 2に各吸着種の吸着エネルギーおよび吸着距離を示す。吸着種A、Bでは吸着エネルギーに大きな差が見られなかった。ここで1,4,6,9-TCDDでのCl原子、格子酸素との相互作用について述べるために、Fig.3に吸着種Aの最適化構造を示す。吸着種AではC(k)-Cl(l)間が0.04Å伸張した。これはCl(l)原子も負電荷をもつことから、O(j)原子との相互作用ではなく、Ca(h)原子との静電的相互作用による伸張であると考えられる。このことからO原子ではなくCl原子がCa原子と直接相互作用するような吸着種の方がより安定である可能性があり、現在検討中である。吸着種Cについては、構造、電荷ともに変化が見られなかった。安定性に関しては2,3,7,8-TCDDの際と同様の理由によるものと考えられる。

Table 2. 1,4,6,9-TCDDにおける各吸着種の吸着エネルギーと吸着距離

	$E_{\text{abs}}/\text{kcal mol}^{-1}$	$d/\text{\AA}$
A	-105.27	3.61
B	-106.58	3.66
C	-115.13	4.02

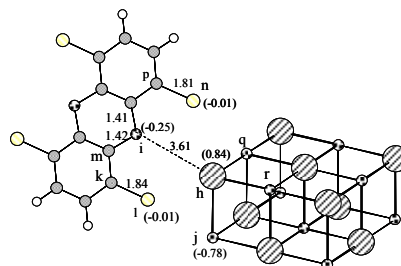


Fig.3 吸着種Aでの1,4,6,9-TCDDの最適化構造

### 3.1 OCDD 吸着

OCDDの吸着構造A~Cの構造最適化を行った。Table 3に各吸着種の吸着エネルギーおよび吸着距離を示す。吸着種A、Bでは吸着エネルギーに大きな変化が見られなかった。しかし構造に関しては、吸着種Aに比較的大きな変化が見られた。そこでFig.4に吸着種Aの最適化構造を示す。1,4,6,9-TCDDの吸着種Aと比較すると、C(t)-Cl(u)間が0.07Åと比較的大きく伸張した。これはCl(u)-Ca(q)間の相互作用に加え、OCDD内のCl(v)-Cl(u)間反発によるものであると考えられる。これらのことより、実験系のPCDDの塩素数が多いほど反応性が高いという報告との関連性も考えられる。OCDDについても1,4,6,9-TCDDと同様、Cl原子がCa原子と直接相互作用するような吸着種について現在検討中である。吸着種Cについては構造、電荷ともに変化が見られなかった。安定性に関しては2,3,7,8-TCDDの際と同様の理由によるものと考えられる。

Table 3. OCDDにおける各吸着種の吸着エネルギーと吸着距離

	$E_{\text{abs}}/\text{kcal mol}^{-1}$	$d/\text{\AA}$
A	-115.91	3.56
B	-118.01	3.64
C	-124.52	4.02

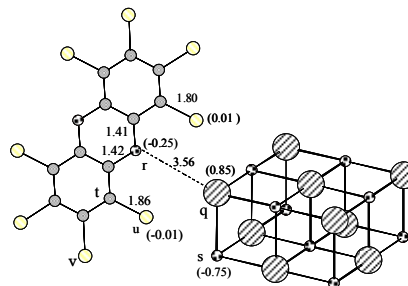


Fig.4 吸着種AでのOCDDの最適化構造

## 4. 参考文献

Morten, B., Lar G.M., *J. Phy. Chem.* **2005**, 109, 16774