

ポリ塩化ジベンゾ-p-ダイオキシンの電子構造解析に関する理論的研究

Molecular Orbital Calculations of Polychlorinated Dibenzop-dioxins

伊原靖二*

Yasuji Ihara

Summary

Ab initio, DFT, and semi-empirical calculations served to investigate the relationship of chemical structures and biological toxicity of polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs). Calculated values of absolute hardness(η) and absolute electronegativity(χ) on 75 PCDDs based on MO calculations showed the linear relationships between chlorinated positions of PCDDs. The most stable isomer of the tetrachlorodibenzop-dioxins (TCDDs) calculated by ab initio and DFT methods was 1,3,6,8-TCDD. On the other hand, the lowest-energy isomer calculated by semi-empirical methods was most toxic 2,3,7,8-TCDD. The results of the present MO calculations were discussed and compared with chemical structures and the biological toxicity of PCDDs.

1. 緒言

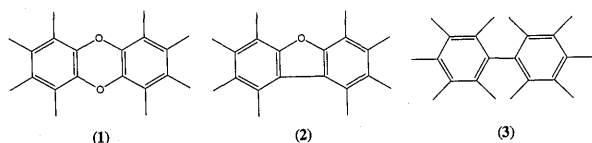
近年、強い毒性や酸素誘導能を有し生態系に悪影響を及ぼすことが知られているダイオキシン類が、食品や焼却炉の廃棄ガスなど我々の身近な環境中に含まれている可能性が指摘され、大きな関心を呼んでいる。ダイオキシンは蓄積性も高く、微量の濃度であっても長期間摂取すると深刻な問題となるため、その生物毒性評価及び生体への影響の解明が望まれている。しかし、ダイオキシンを取り扱った実験は非常に危険であるため、実験によらない解明が必要である。ダイオキシン類は、ベンゼン核が酸素2個で結ばれた化合物(ジベンゾダイオキシン)が塩素で置換された異性体(PCDD類, 1)と、1個の酸素で結ばれた化合物(ジベンゾフラン)が塩素で置換された異性体(PCDF類, 2)の2つに大別される。そして、塩素が1~9の位置に8個つくので組み合わせにより、PCDD類は75種、PCDF類は135種の異性体が存在する。さらに、一般にポリ塩化ビフェニル(PCB類, 3)を含めて、総称的にダイオキシン類と呼んでいる。

本研究は、ダイオキシン類の電子構造とその毒性や生物活性の発現との相関性を分子化学的に明らかにすることを目的とする。理論化学の手法を用い、ダイオキシン類の分子軌道法計算から得られる絶対ハードネス概念¹⁾から物理量たるパラメータを算出し、分子の電子受容性・供給性の他に分子の柔らかさと硬さを推定する。毒性評価については構造活性相関の概念から生物毒性において極めて強い活性を示す化合物とその

電子構造との関係を考察する。今日、高性能なコンピュータとより洗練されたプログラムが科学上の革命を起こし、科学計算を行うことによって、既知及び未知の分子構造やエネルギー、その他の性質を予測することができるようになった。また、ただ1回の操作によって分子構造、生成熱、双極子モーメント、イオン電位、電子分布、スピン密度などを一挙に得ることができる。分子科学計算である計算分野において、3大計算法と呼ばれているのが、分子力学法(MM)、半経験的及び非経験的分子軌道(MO)の3つである。一般に大きい分子については分子力学法、小さい分子においては分子軌道法が用いられ、実験をしのぐほどの精度を得ている。また、液体状態の分子の集合は十分な運動エネルギーを有しているため、分子シミュレーションである分子動力学法(MD)が用いられる。

筆者ら²⁾は、以前PCDF類の電子状態を半経験的分子軌道計算プログラムであるMOPAC2000のPM3ハミルトニアンを用い計算を行いその結果を報告した。本研究ではPCDD類の詳細な電子状態を非経験的分子軌道計算のAb initio, DFT(密度汎関数)法及び半経験的AM1, PM3法による計算も試み、これら分子軌道法計算から得られる絶対ハードネス概念から物理量たるパラメータを算出し、分子の電子受容性・供給性の他に分子の柔らかさと硬さを推定すると共に、その相関関係を75種の全構造及びTEF(毒性等価係数)値³⁾の既知な分子と比較検討した。さらに各計算結果から得られたPCDD類の安定化エネルギーを各置換塩素別に比較検討した。

* 山口県立大学大学院 健康福祉学研究所生活健康科学専攻



2. 計算方法

2-1 分子構造作成

75種のPCDD(1)の各分子構造は各塩素個数別に図1に示すナンバーリングに従いWindows上で動作するSpartan'02 (Wavefunction, Inc.) の分子構造作成機能を用いて作成した。その作成した分子構造を分子力場計算プログラムであるMMFF (94) により極小化させた。そして、そこで得られた分子構造をスプレッドシートに番号順に配列して、以下に示す非及び半経験的分子計算プログラムを用い安定化構造及び電子状態を求めた。

2-2 分子軌道(MO)計算

PCDD類の安定化構造及び電子状態については、同様にSpartan'02の分子軌道計算プログラムを用いて計算を行った。計算はすべて内蔵されている各計算方法及びハミルトニアンを使用して、収束条件等は各初期設定値にて行った。今回使用した各計算方法及びハミルトニアンはB3LYP/6-31G*, MP2/6-31G*, HF/6-31G*, HF/STO-3G, AM1, PM3である。

3. 結果及び考察

3-1 PCDD類の電子構造と電子状態

ダイオキシン類はPCDD及びPCDFの2種類があり、毒性の強いのはPCDD類であるが、中央に2個の酸素を有し、平面構造及び2個の酸素を中心に折れ曲り構造を取ったりする。今回の計算においては、すべての異性体において、平面構造をとっていることが認められた。以前、筆者らはPCDF類に焦点を合わせ、135種類のPCDFについてMOPACのPM3法を用い計算を試み、その結果を報告した。

小林ら⁴⁾はダイオキシン等の環境ホルモンとされる化学物質の半経験的軌道計算から求められる絶対ハードネスの概念を用い、毒性との関係を説明した。本研究では75種のすべてのPCDD異性体の計算を、非経験的及び半経験的軌道計算にて試み、各計算により、上記概念を用いて比較検討することにした。非経験的分子軌道計算として、Ab initio及びDFT (密度汎関数)法により、また半経験的軌道計算として、MOPACのAM1及びPM3ハミルトニアンを用いて検討した。Ab initio及びDFT計算による毒性の比較については今ま

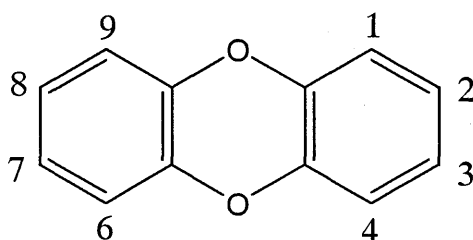


Figure 1 Numbering of atoms in dibenzo-p-dioxin.

でまだ検討されていない。各計算の結果から、Parrら⁵⁾により考案された絶対ハードネス概念により、Absolute hardness (絶対ハードネス; η) 及び、Absolute electronegativity (絶対電気陰性度; χ) からなるパラメータを下記(1)及び(2)式で定義した

$$\chi = -(\partial E / \partial N) \doteq (I_p + E_a) / 2 \quad (1)$$

$$\eta = -1/2(\partial^2 E / \partial N^2) \doteq (I_p - E_a) / 2 \quad (2)$$

ここで、Eは分子の電子エネルギー、Nは電子数を表し、 I_p (eV)はイオン化ポテンシャル、 E_a (eV)は電子親和力を示す。 I_p は最高被占分子軌道(HOMO)の電子エネルギーの逆符号であり、 E_a は最低空軌道(LUMO)のエネルギーであり、実際には各分子軌道計算により求められる。

HOMOとは、電子の入っている分子軌道のうちで軌道エネルギーが最も高いもので、LUMOとは、電子の入っていない分子軌道のうちで、軌道エネルギーが最も低いものである。そして、このHOMO、LUMOをもとに算出した、Absolute hardnessは下記の(3)及び(4)式に示すように実質的にHOMOからLUMOを引いたものを2で割った値であり、Absolute electronegativityは、HOMOとLUMOを足したものを2で割った値である。計算の結果から得られるHOMO、LUMOから絶対ハードネス(η)と絶対電気陰性度(χ)を算出した。

$$\eta = 1/2(\epsilon_{LUMO} - \epsilon_{HOMO}) \quad (3)$$

$$\chi = -1/2(\epsilon_{LUMO} + \epsilon_{HOMO}) \quad (4)$$

本研究では、計算方法の違いによる分子の電子構造を調べるため、図1に示したPCDDの塩素の位置のナンバーリングに従い、75種類の塩素置換を有する全部のダイオキシン類の η - χ 活性ダイアグラムを作成した。これら75種類の値をプロットして η - χ 活性ダイアグラムを作成したのが図2、図3、及び図4である。図2ではDFT法のB3LYP/6-31G*とMP2/6-31G*の結果、図3ではab initio法のHF/6-31G*とHF/STO-3Gの結果、図4では半経験的AM1とPM3法の結果をそれぞれ示した。これらの図で、PCDD類の化学構造において絶対ハードネスの尺度では、図上向きのハー

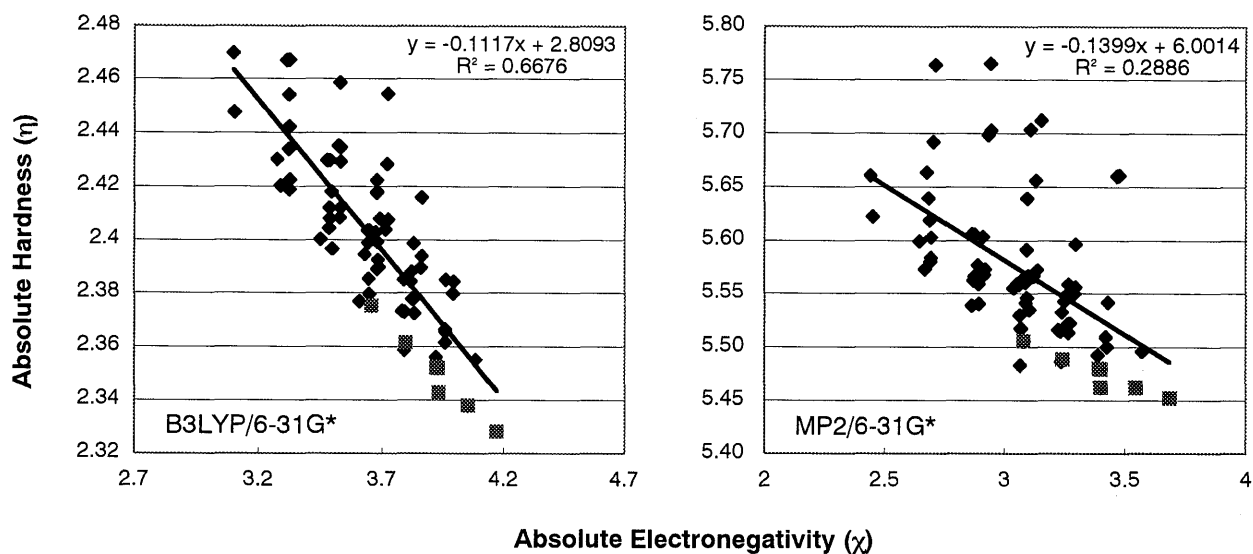


Figure 2 : Relationship between Values of Absolute Hardness (η) and Absolute Electronegativity (χ) Calculated by B3LYP/6-31G* and MP2/6-31G* for PCDDs.

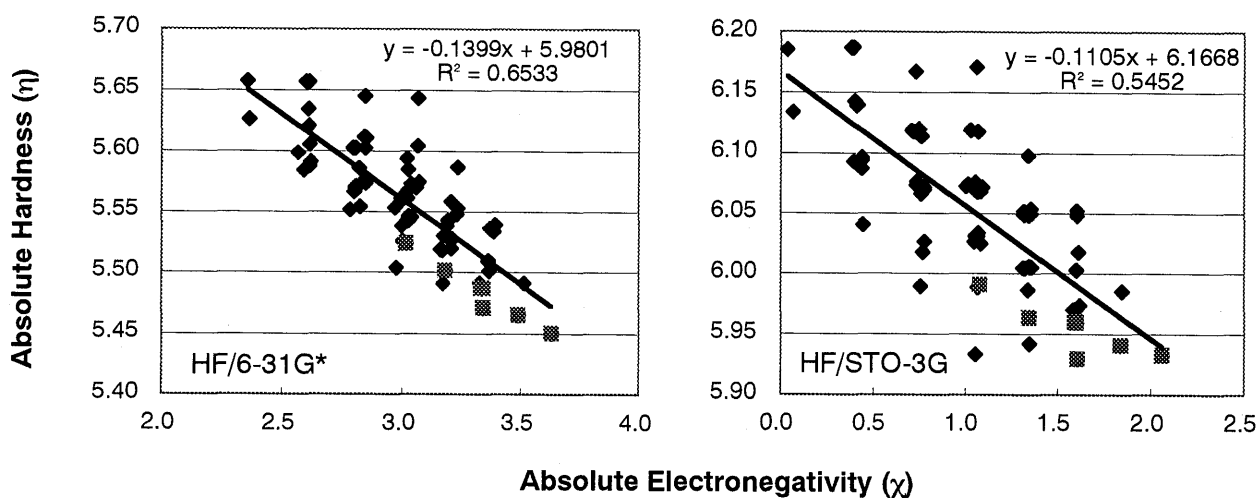


Figure 3 : Relationship between Values of Absolute Hardness (η) and Absolute Electronegativity (χ) Calculated by HF/6-31G* and HF/STO-3G for PCDDs.

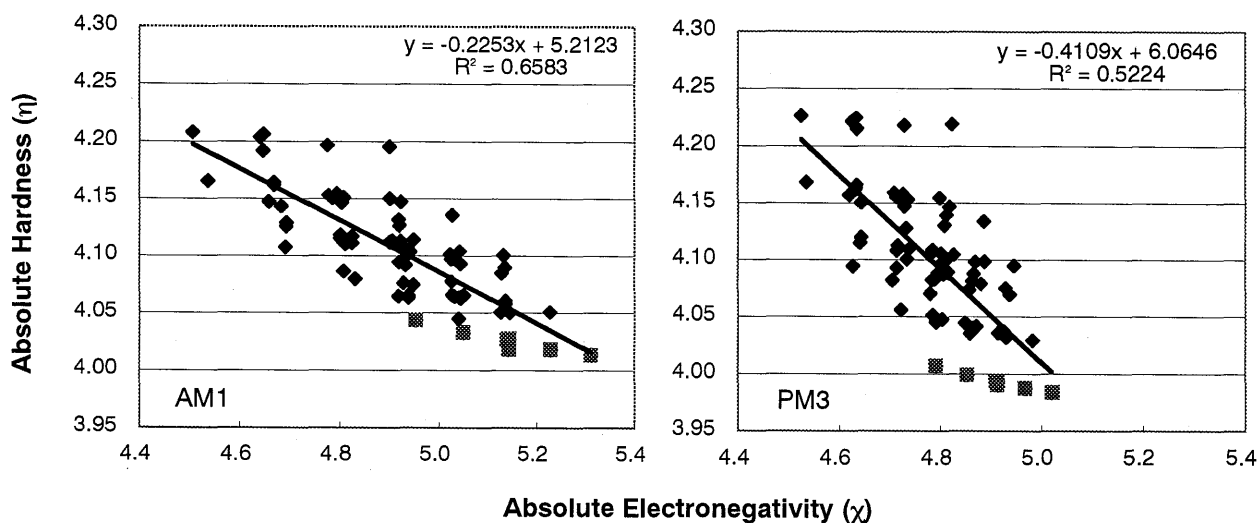


Figure 4 : Relationship between Values of Absolute Hardness (η) and Absolute Electronegativity (χ) Calculated by AM1 and PM3 for PCDDs.

Table 1. Calculated HOMO, LUMO energies and values of absolute hardness(η) and absolute electronegativity(χ) for polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs)

Chlorination	TEF	B3LYP/6-31G*				MP2/6-31G*			
		HOMO(eV)	LUMO(eV)	χ	η	HOMO(eV)	LUMO(eV)	χ	η
2,3,7,8	1	-6.0326	-1.2823	3.657	2.375	-8.5859	2.4251	3.080	5.505
1,2,3,7,8	1	-6.1591	-1.4364	3.798	2.361	-8.7312	2.2455	3.243	5.488
1,2,3,4,7,8	0.1	-6.2757	-1.5900	3.933	2.343	-8.8616	2.0627	3.399	5.462
1,2,3,6,7,8	0.1	-6.2842	-1.5804	3.932	2.352	-8.8789	2.0792	3.400	5.479
1,2,3,7,8,9	0.1	-6.2762	-1.5717	3.924	2.352	-8.8717	2.0880	3.392	5.480
1,2,3,4,6,7,8	0.01	-6.3923	-1.7165	4.054	2.338	-9.0057	1.9182	3.544	5.462
1,2,3,4,6,7,8,9	0.0001	-6.5006	-1.8442	4.172	2.328	-9.1365	1.7684	3.684	5.452

Chlorination	TEF	HF/6-31G*				HF/STO-3G			
		HOMO(eV)	LUMO(eV)	χ	η	HOMO(eV)	LUMO(eV)	χ	η
2,3,7,8	1	-8.5386	2.5088	3.015	5.524	-7.0689	4.9119	1.078	5.990
1,2,3,7,8	1	-8.6827	2.3206	3.181	5.502	-7.3080	4.6192	1.344	5.964
1,2,3,4,7,8	0.1	-8.8132	2.1287	3.342	5.471	-7.5337	4.3250	1.604	5.929
1,2,3,6,7,8	0.1	-8.8288	2.1456	3.342	5.487	-7.5577	4.3613	1.598	5.960
1,2,3,7,8,9	0.1	-8.8205	2.1538	3.333	5.487	-7.5491	4.3712	1.589	5.960
1,2,3,4,6,7,8	0.01	-8.9538	1.9761	3.489	5.465	-7.7778	4.1036	1.837	5.941
1,2,3,4,6,7,8,9	0.0001	-9.0809	1.8194	3.631	5.450	-7.9916	3.8737	2.059	5.933

Chlorination	TEF	AM1				PM3			
		HOMO(eV)	LUMO(eV)	χ	η	HOMO(eV)	LUMO(eV)	χ	η
2,3,7,8	1	-8.9970	-0.9097	4.953	4.044	-8.7984	-0.7842	4.791	4.007
1,2,3,7,8	1	-9.0827	-1.0172	5.050	4.033	-8.8527	-0.8543	4.854	3.999
1,2,3,4,7,8	0.1	-9.1611	-1.1249	5.143	4.018	-8.9038	-0.9230	4.913	3.990
1,2,3,6,7,8	0.1	-9.1709	-1.1153	5.143	4.028	-8.9076	-0.9198	4.914	3.994
1,2,3,7,8,9	0.1	-9.1654	-1.1111	5.138	4.027	-8.9036	-0.9160	4.910	3.994
1,2,3,4,6,7,8	0.01	-9.2464	-1.2102	5.228	4.018	-8.9557	-0.9804	4.968	3.988
1,2,3,4,6,7,8,9	0.0001	-9.3242	-1.2973	5.311	4.013	-9.0049	-1.0371	5.021	3.984

ドで、下向きにソフトであり、負の相関が得られた。右下に集中しているのが比較的毒性の高いTEF値の既知の化合物である。これらの結果から、PCDDの毒性は χ 値と η 値に依存することが認められ、その相関係数は図の右上に示したとおりである。DFT法の比較ではB3LYPのR²乗値が0.6676と高い相関を示したのに対し、MP2/6-31G*では非常に低い相関を示しているのが特徴的である。Ab initio法では基底関数の高いHF/6-31G*の方が高い相関を示した。半経験的MO法ではAM1の方が高い相関が得られ、塩素系を含む化合物の計算結果では高い精度が得られている。半経験的MO法での同様の結果は小林、鯨島らにより、PCDD類において報告されている⁶⁻⁸⁾。今回の計算結果では最高のR²乗相関はB3LYP/6-31G*の結果から得られた。

次に毒性等価係数(TEF)のわかっている代表的なPCDD類について、各計算方法により算出した η 値と χ 値を表1に示した。各計算結果において、一般的にTEF値が減少するにつれて、HOMO, LUMOも減少

し、その結果、 χ 値は増加し、 η 値は減少する傾向を示した。これらの η - χ 活性ダイアグラムを図5, 図6, 及び図7に示した。図5はDFT法のB3LYP/6-31G*とMP2/6-31G*の結果、図6はab initio法のHF/6-31G*とHF/STO-3Gの結果、図7は半経験的AM1とPM3法の結果である。各図において、右上にR²乗値を示した。なお、各プロット上の値はPCDD類の塩素置換基の位置及び括弧内はTEF値を示している。図2-4の全体的な結果と同様に、DFT法の比較ではB3LYPがR²=0.9626と高い相関を示し、MP2/6-31G*では図3の結果と異なりR²=0.8935と比較的高い相関を示しているのが特徴的である。Ab initio法では基底関数の高いHF/6-31G*の方が高い相関を示した。半経験的MO法では図4と逆にPM3の方が高い相関が得られ、異なる結果を示した。計算結果では高い精度が得られている。今回の計算結果では最高の相関はB3LYP/6-31G*及びPM3の結果から得られ、また全体的に毒性の強さと η - χ 活性ダイアグラムの結果は非常に高い相

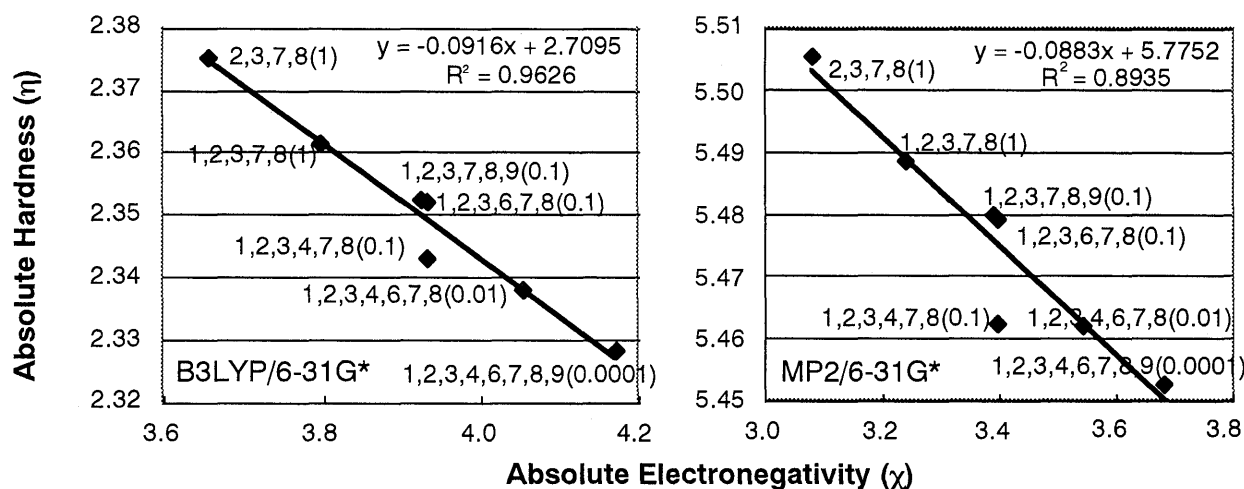


Figure 5 : Activity Diagrams between Absolute Hardness(η) and Absolute Electronegativity(χ) Calculated by B3LYP/6-31G* and MP2/6-31G* for Selected PCDDs.

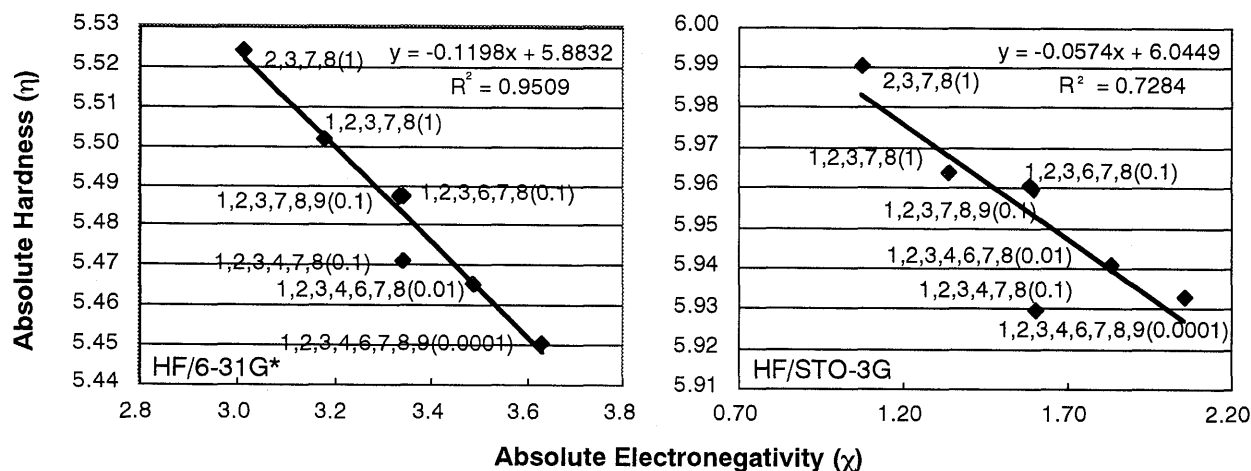


Figure 6 : Activity Diagrams between Absolute Hardness(η) and Absolute Electronegativity(χ) Calculated by HF/6-31G* and HF/STO-3G for Selected PCDDs.

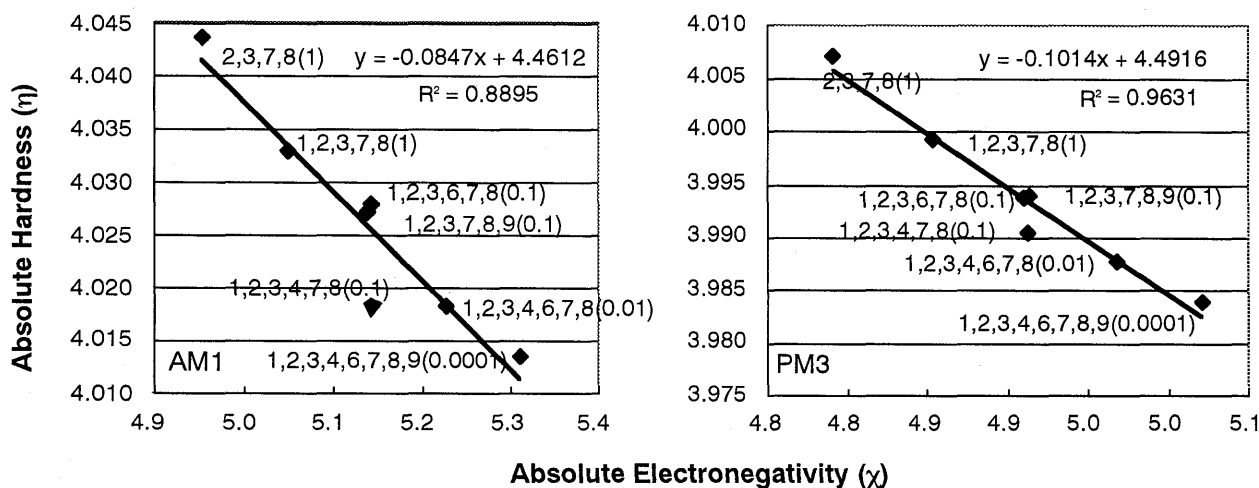


Figure 7 : Activity Diagrams between Absolute Hardness(η) and Absolute Electronegativity(χ) Calculated by AM1 and PM3 for Selected PCDDs.

Table 2. Calculated relative energies of tetrachlorodibenzo-p-dioxins (TCDDs).^{a)}

Chlorination	B3LYP/6-31G*	MP2/6-31G*	HF/6-31G*	HF/STO-3G	AM1	PM3
1,3,6,8	0.00	0.00	0.00	0.00	2.85	1.03
1,3,7,9	0.30	0.19	0.33	0.48	2.98	1.05
1,3,7,8	0.42	0.36	0.70	0.76	1.44	0.51
2,3,7,8	0.83	0.71	1.38	1.56	0.00	0.00
1,3,6,9	1.81	1.14	2.10	1.72	5.20	2.38
1,4,7,8	1.93	1.45	2.48	2.01	3.68	1.84
1,2,6,8	2.14	1.47	2.70	2.16	3.81	1.82
1,2,4,7	2.42	1.66	3.06	2.77	4.07	1.85
1,2,4,8	2.44	1.67	3.08	2.78	4.07	1.85
1,2,7,9	2.49	1.70	3.11	2.75	3.98	1.85
1,2,7,8	2.60	1.87	3.46	2.99	2.43	1.31
1,2,3,7	3.22	2.30	4.29	3.80	2.84	1.34
1,2,3,8	3.25	2.35	4.35	3.88	2.86	1.35
1,4,6,9	3.65	2.56	4.22	3.62	7.54	3.73
1,2,6,9	3.97	2.60	4.83	3.93	6.18	3.17
1,2,6,7	4.24	2.92	5.38	4.30	4.76	2.61
1,2,4,6	4.46	3.11	5.42	4.82	6.54	3.29
1,2,4,9	4.51	3.13	5.47	4.88	6.57	3.30
1,2,8,9	4.74	3.25	5.93	5.05	5.00	2.66
1,2,3,6	4.96	3.47	6.32	5.39	5.20	2.76
1,2,3,9	5.33	3.81	6.75	5.99	5.39	2.80
1,2,3,4	8.74	6.22	11.13	10.11	7.30	3.77

a) kcal/mol

Table 3. Calculated relative energies of pentachlorodibenzo-p-dioxins (PeCDDs).^{a)}

Chlorination	B3LYP/6-31G*	MP2/6-31G*	HF/6-31G*	HF/STO-3G	AM1	PM3
1,2,4,6,8	0.00	0.00	0.00	0.00	2.72	1.04
1,2,4,7,9	0.03	0.01	0.03	0.05	2.73	1.04
1,2,4,7,8	0.13	0.18	0.41	0.31	1.22	0.50
1,2,3,6,8	0.48	0.45	0.92	0.59	1.39	0.52
1,2,3,7,9	0.80	0.64	1.27	1.09	1.54	0.54
1,2,3,7,8	0.90	0.81	1.63	1.34	0.00	0.00
1,2,4,6,9	1.83	1.27	2.10	1.72	5.03	2.39
1,2,4,6,7	2.11	1.44	2.69	2.17	3.68	1.83
1,2,4,8,9	2.16	1.47	2.75	2.23	3.70	1.83
1,2,3,6,9	2.30	1.71	3.02	2.31	3.74	1.85
1,2,3,6,7	2.60	1.89	3.59	2.71	2.34	1.30
1,2,3,8,9	2.96	2.14	4.04	3.34	2.54	1.33
1,2,3,4,7	3.59	2.60	4.94	4.14	3.06	1.35
1,2,3,4,6	5.63	4.03	7.29	6.20	5.53	2.79

a) kcal/mol

関が認められ、PCDD類の毒性をこれらの値を用いることにより推定することが十分可能であることがわかった。また、PCDD類の塩素の位置はその電子構造を変化させ、PCDD類と結合するレセプターと複合体を形成するとき、安定化エネルギーを変化させるものと考えられる。

3-2 PCDD類の相対エネルギー比較

PCDD類の構造とエネルギーの計算は数多くの報告があり、その内4個の塩素を有するTCDD類については半経験的MO法のAM1とPM3の計算結果では最も毒性の強い2,3,7,8-TCDDが最も安定であったと報告

されている⁹⁻¹⁰⁾。また、MNDOによる計算結果では、3個の最も安定な異性体は1,3,7,8-, 1,3,6,8-, と1,3,7,9-TCDDであった¹¹⁾。最近、Z.Y.Wangら¹²⁾はab initioとDFTを用いた22個のTCDD類の相対エネルギーを算出した結果、HF/6-311G**とB3LYP/6-311G**での計算では最も安定な異性体は最も毒性の大きい2,3,7,8-TCDDではなく、1,3,6,8-TCDDであり、次いで、1,3,7,9-, 1,3,7,8-TCDDの順であった。

本研究では、上記75種類のダイオキシン類の η - χ 活性ダイアグラムの作成時に各計算方法によって得られた相対エネルギーを表2、表3、及び表4にまとめた。

Table 4. Calculated relative energies of hexachlorodibenzo-p-dioxins(HxCDDs).^{a)}

Chlorination	B3LYP/6-31G*	MP2/6-31G*	HF/6-31G*	HF/STO-3G	AM1	PM3
1,2,4,6,7,9	0.00	0.00	0.00	0.00	2.61	1.05
1,2,4,6,8,9	0.00	0.01	0.01	0.01	2.61	1.06
1,2,3,6,7,9	0.46	0.64	0.91	0.56	1.32	0.53
1,2,4,7,8,9	0.47	0.66	0.95	0.61	1.34	0.53
1,2,3,6,7,8	0.92	1.09	1.81	1.12	0.00	0.00
1,2,3,4,6,8	1.14	1.15	1.88	1.38	1.77	0.55
1,2,3,7,8,9	1.22	1.28	2.19	1.65	0.16	0.02
1,2,3,4,7,8	1.26	1.33	2.28	1.66	0.28	0.01
1,2,3,4,6,9	2.95	2.39	3.94	3.07	4.67	1.88
1,2,3,4,6,7	3.24	2.57	4.55	3.53	2.73	1.33

a) kcal/mol

表2は4個の塩素を有する22個のTCDD類の結果を示している。B3LYP/6-31G*, MP2/6-31G*, HF/6-31G*, HF/STO-3Gの計算ではWangらの結果と同様に、最も安定な異性体は1,3,6,8-TCDDであり、次いで、1,3,7,9-, 1,3,7,8-TCDDの順であった。また、AM1とPM3の計算では2,3,7,8-TCDDが最も安定な異性体であり、他の文献結果と一致した。

表3の5個塩素置換数を有する14個のPeCDD類の場合は、B3LYP/6-31G*, MP2/6-31G*, HF/6-31G*, HF/STO-3Gの計算では、最も安定な異性体は1,2,4,6,8-PeCDDであり、次いで、1,2,4,7,9-, 1,2,4,7,8-PeCDDの順であった。この結果は表2の結果と類似性を示し、TCDD類では1,3-の位置、PeCDD類では1,2,4-の位置に塩素がある誘導体が安定構造の骨格をなしているものと思われる。また、AM1とPM3の計算では1,2,3,7,8-PeCDDが最安定結果を示した。

次に、表4の6個塩素置換数を有する10個のHxCDD類の場合は、B3LYP/6-31G*, MP2/6-31G*, HF/6-31G*, HF/STO-3Gの計算では、最も安定な異性体は1,2,4,6,7,9-HxCDDであり、次いで、1,2,4,6,8,9-, 1,2,3,6,7,9-HxCDDの順であり、少し異なった結果を示した。また、AM1とPM3の計算では1,2,3,6,7,8-HxCDDが最安定で2,3,7,8-骨格を有する異性体の4,5,6個の塩素を有する異性体に共通の結果を示した。

さらに、表には示していないが、塩素置換数2及び3個の異性体のB3LYP/6-31G*, MP2/6-31G*, HF/6-31G*, HF/STO-3Gの計算では、2個の異性体の場合、安定化構造は2,7- > 2,8- > 1,7-置換体、3個の異性体の場合、1,3,7- > 1,3,8- > 2,3,7-置換体の順であり、また、AM1とPM3の計算では2個の異性体の場合、2,7- > 2,8- > 2,3-置換体、3個の異性体の場合、2,3,7- > 1,3,7- > 1,3,8-置換体の順であった。

3-3 結論

75種のPCDD類の電子構造及び電子状態の変化を理論的に検討した結果、次のような知見が得られた。

1) 分子軌道計算により、75種類のPCDD類のAbsolute hardness (絶対ハードネス; η) 及び、Absolute electroegativity (絶対電気陰性度; χ) を算出したところ、絶対ハードネスの尺度では、図上向きのハードで、下向きにソフトであり、負の相関が得られた。これらの結果から、PCDD類の毒性は χ 値と η 値に依存することが認められた。

2) 毒性等価係数(TEF)のわかっている代表的なPCDD類について、各計算結果から、一般的にTEF値が減少するにつれて、HOMO, LUMOも減少し、その結果、 χ 値は増加し、 η 値は減少する傾向を示した。今回の計算結果では最高のR2乗相関はB3LYP/6-31G*及びPM3の結果から得られ、また全体的に毒性の強さと η - χ 活性ダイアグラムの結果は非常に高い相関が認められ、PCDD類の毒性をこれらの値を用いることにより推定することが十分可能であることがわかった。

3) 4個の塩素を有する22個のTCDD類のab initio及びDFT法であるB3LYP/6-31G*, MP2/6-31G*, HF/6-31G*, HF/STO-3Gの計算ではWangらの結果と同様に、最も安定な異性体は1,3,6,8-TCDDであり、次いで、1,3,7,9-, 1,3,7,8-TCDDの順であった。また、AM1とPM3の計算では2,3,7,8-TCDDが最も安定な異性体であった。5個塩素置換数を有する14個のPeCDD類の場合は、ab initio及びDFT法による計算では、最も安定な異性体は1,2,4,6,8-PeCDDであり、次いで、1,2,4,7,9-, 1,2,4,7,8-PeCDDの順であった。また、AM1とPM3の計算では1,2,3,7,8-PeCDDが最安定結果を示した。6個塩素置換数を有する10個のHxCDD類の場合は、ab initio及びDFT法による計算では、最も安定な異性体は1,2,4,6,7,9-HxCDDであり、次いで、1,2,4,6,8,9-, 1,2,3,6,7,9-HxCDDの順

であり、また、AM1とPM3の計算では1,2,3,6,7,8-HxCDDが最安定で2,3,7,8-骨格を有する異性体の4,5,6個の塩素を有する異性体に共通の結果を示した。

本研究の遂行にあたり、実験に協力して下さった卒業生の下條貴子氏に深く感謝致します。本研究は平成13年度山口県立大学研究創作活動助成事業費により行なわれた。

参考文献

- 1) 吉村忠与志, コンピュータ・ケミストリー入門 pp106-116, サイエンスハウス.
- 2) 伊原靖二, 山口県立大学大学院論集, 第2号, 67 (2000).
- 3) TEFs for PCDDs and PCDFs; NATO(1988), International toxicity equivalency factor (I-TEF) method of risk assessment for complex mixtures of dioxins and related compounds. Report No.176, Brussels, Belgium.
- 4) 小林茂樹, 田中彰, 鮫島圭一郎, 化学と工業, **52**, 42 (1999).
- 5) R. G. Parr, R. G. Pearson, J. Am. Chem. Soc., **105**, 7512(1983).
- 6) S. Kobayashi, K. Sameshima, Y. Ishii, A. Tanaka Chem. Pharm. Bull., **43**, 1780(1995).
- 7) 小林茂樹, 田中彰, Eco Industry, **3**, 25(1998).
- 8) S. Kobayashi, H. Hamashima, M. Kurihara, N. Miyata, and A. Tanaka Chem. Pharm. Bull., **46**, 1108(1998).
- 9) Wehrmeier, D, Lenoir, K. W. Schramm, R. Zimmermann, K. Hahn, B. Henkelmann, and A. Kettrup, Chemosphere, **36**, 2775(1998).
- 10) N. Saito and A. Fuwa, Chemosphere, **40**, 131(2000).
- 11) J. F. Unsworth and H. Dorans, Chemosphere, **27**, 351(1993).
- 12) Z. Y. Wang, T. Watanabe and O. Kikuchi, JCPE Journal, **13**, 251(2001).