

ダイオキシンおよび関連化合物の解析法の開発 ならびに国際共同観測

Analysis of Dioxins and Related Compounds; Detection of Occurrence of Dioxin Compounds in the World.

第2報 高分子液晶化合物の合成, 液晶充填カラムガスクロマトグラフィー
・質量分析法の開発およびダイオキシン異性体の分離

Synthesis of Liquid Crystals and Gas Chromatography-Mass
Spectrometric Analysis of Dioxin Isomers with
Polymeric Liquid-crystal Capillary Columns

波多野 博 行, 藤 原 努, 倉 田 茂 昭
根 岸 秀 幸, 花 井 俊 彦*, F. W. Karasek**,
K. P. Naikwadi**, I. D. Albrecht**

1. 序 論

ダイオキシンおよび関連化合物とは多塩素化ジベンゾパラダイオキシンおよび多塩素化ジベンゾフランならびにそれらに関連した多ハロゲン化芳香族化合物をいう。本研究報告第1部¹⁾に述べたように, 多塩素化ジベンゾパラダイオキシンには75種の, また, 多塩素化ジベンゾフランには135種の異性体が存在し, さらに, これらにフッ素化, 臭素化, 沃素化も含めて多ハロゲン化芳香族化合物には同族体, 異性体を数えると夥しい数の類縁化合物が存在する。

一方, それらの化合物の生理活性とか毒性については, 極めて強い毒性を示すもの, 毒性の弱いもの, 全く無毒のものから薬物活性のあるものなど, その構造や存在状態によってそれぞれ著しい特性を示す化学種が知られている。本国際共同研究の成果については, 既に, ダイオキシンおよび関連化合物などの猛毒物質の取扱い法, 異性体の分析法, 焼却炉中で生成するダイオキシン化合物

の分析結果の一部などについて報告し, ダイオキシンの生成機構について考察した。¹⁾

本報告はそれに続いて, 新しく高分子液晶化合物を合成し, それをカラム充填剤とする高分解能ガスクロマトグラフィーによるダイオキシン異性体および関連化合物の分離分析法を開発し, これに直結した高性能質量分析法による解析法について述べ, この新しく開発された方法を用いてダイオキシン異性体を分離した結果について報告する。

2. 高分子の液晶の合成・構造・性質

2.1 液晶の特性

液晶はサーモトロピック*** な化合物でその分子構造が温度に敏感に対応して伸長したり強固になったり, その存在状態が変化する特性をもっている。ふつう, 融点(melting point) T_m 以下の温度では結晶状態で存在し, 透明点 (clearing point) T_c 以上の温度では等方性 (isotropic) の澄明な液状を呈する。これら両温度の間 T_m -

文部省科学研究費補助金に基づく国際共同研究報告, 第2部, 神奈川歯科大学化学教室, * (財) 体質研究会国際解析研究所, **カナダ・ウォータール大学化学教室, *** thermotropic ; 温度屈熱性. 熱熔融性などと訳されることがある。

Tc では混融状態の液晶という相で存在し、中間相 (mesomorphic phase) と呼ばれる。すなわち、液晶は物質の存在状態から云えば相転移の中間の状態であって、分子が動き得るといふ点からみれば液体であり、分子の配列という点からみれば、液体であり分子の配列という点からみれば異方性 (anisotropic) の固体である。このような特性をガスクロマトグラフカラムの充填剤として利用する場合には使用温度に制限があるけれども、従来のカラム充填剤による分離は試料の沸点とか極性とかに依存していたが、それらに加えて分子の形や構造にも依存するという要素を考慮に入れなければならない。すなわち、立体異性体とか位置異性体とかの試料の保持溶出の挙動が分子の長さや幅の比や平面性の順序に並ぶのである。このことは長くて固くて平面性のよい分子は液晶の配列構造にうまく適合して保持されるので保持時間が長いという理由に由来するものである。

液晶の低分子量のものをカラム充填剤として用いると液晶温度範囲が狭く、カラムの使用温度限界が低いために適用できる試料に限りがあり、試料が洩れ出ることがあって再現性に乏しい。また、カラムを高温度で使用すると固定相液晶分子が揮発し、カラムの寿命が短くなるという欠点がある。この欠点を避けるために高分子の骨格にメチレン連鎖のような動き易い架橋状態を介して液晶中間物質メソゲン (mesogen) をもつ構造とした。これによって高分子骨格が熱により不規則に動いてもメソゲン基の配向が崩れることなく液晶の特性を示す構造を維持することができる。

ガスクロマトグラフカラム充填剤のための高分子骨格として適当なものは熱に安定で、しかもし

なやかに曲り易い性質をもつシロキサンである。

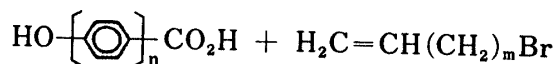
2.2 液晶の合成

いろいろな側鎖をもつ液晶のポリシロキサンの合成するには、まず、架橋して吊り下げるメソゲンの合成から始める。

メソゲン化合物を合成するには(1)式で示すように、パラヒドロキシ芳香族カルボン酸を出発物質として当量のブロモアルケンをアルカリ性の条件下反応させ酸分解してビニル基をもつカルボン酸を得る。これをさらに過剰のチオニルクロライドと反応させて酸クロライドに変え、パラ置換のフェノールと縮合させ最終生成物としてビニル置換メソゲンモノマーを得る。

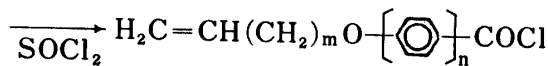
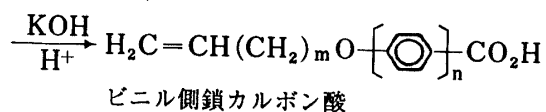
側鎖型高分子液晶ポリシロキサンの合成は(2)式

メソゲンの合成 (1)



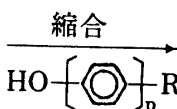
出発物質
パラヒドロキシ芳香族
カルボン酸
(n=1~2)

ブロモアルケン

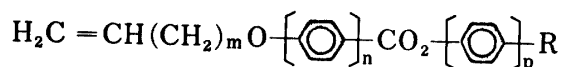


チオニル
クロライド

ビニル側鎖カルボン酸クロライド

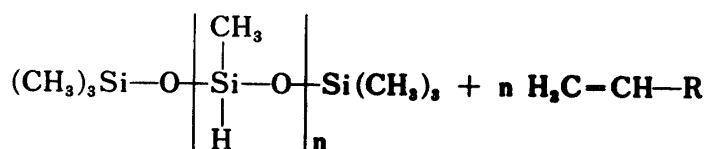


パラ置換フェノール



ビニル側鎖メソゲンモノマー

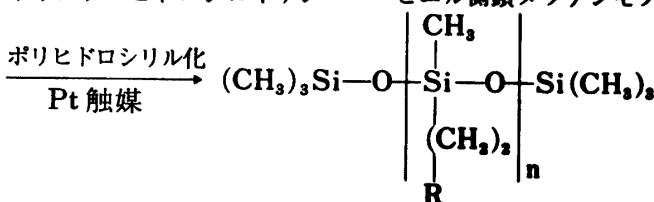
側鎖型液晶ポリシロキサンの合成 (2)



ポリメチルヒドロシロキサン

ビニル側鎖メソゲンモノマー

ポリヒドロシリル化
Pt 触媒



側鎖型液晶ポリシロキサン

で示すようにポリメチルヒドロシロキサンのヒドロシル基 ($\equiv\text{Si-H}$) にビニル置換メソゲンモノマーを付加させるポリヒドロシル化反応によって行う。この反応は白金触媒を用いて不活性雰囲気中で行い、約24時間で完結する。この合成反応の完結および得られた液晶化合物の構造はプロトン核磁気共鳴分光法によって確認する。図1にその一例を示す。ポリメチルヒドロシロキサン、

メソゲン、液晶ポリマーの $^1\text{H-NMR}$ スペクトルが示すように各官能基と構造が同定された。得られた液晶ポリシロキサンにおいて、ポリヒドロメチルシロキサン由来の 4.75 ppm の $\equiv\text{Si-H}$ のピーク、およびメソゲンモノマー由来のビニル基のピークの消失により、ヒドロシル化反応が完結したことを示す。ここでは、 0 ppm の大きなピークは参照に用いたテトラメチルシランで、

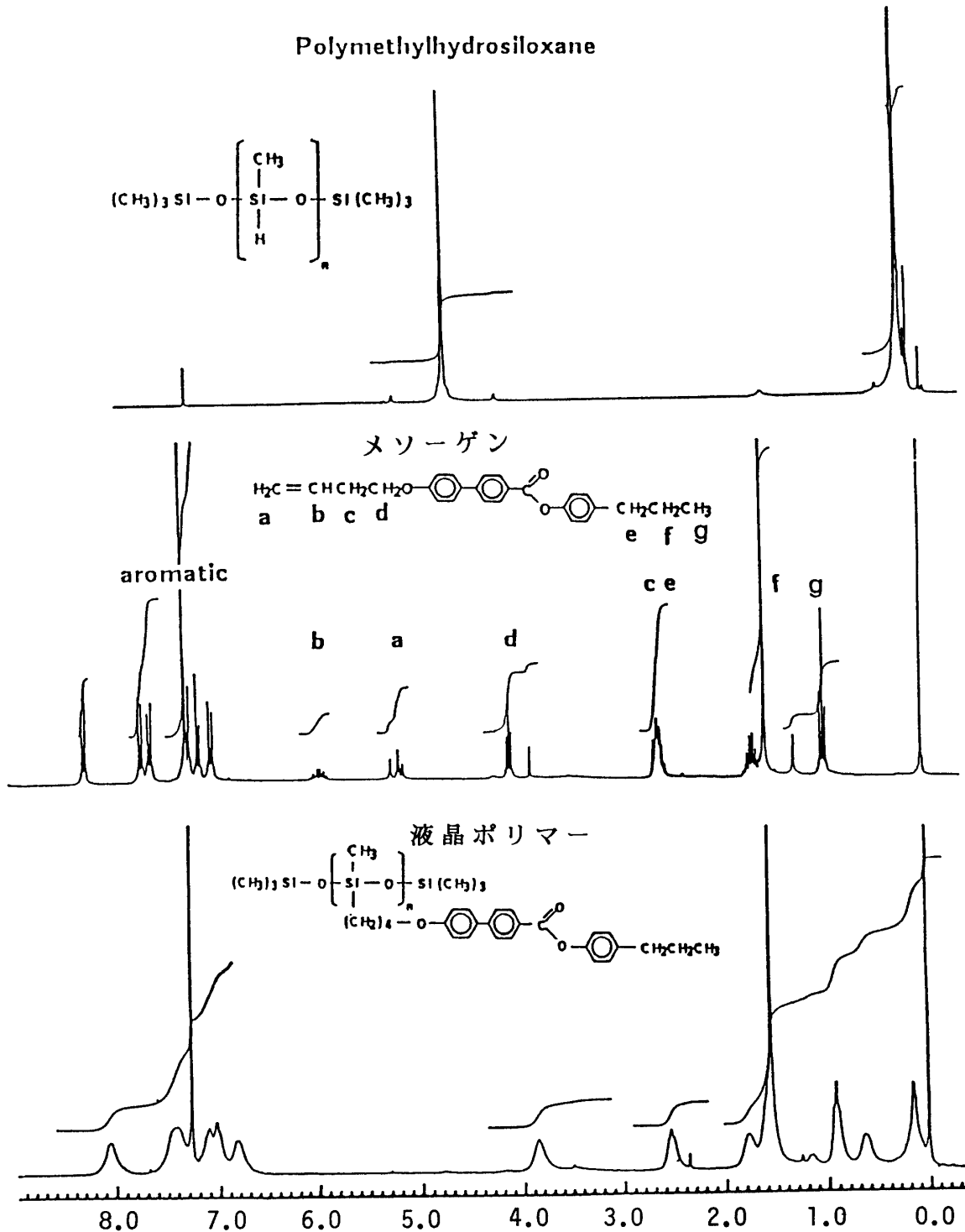
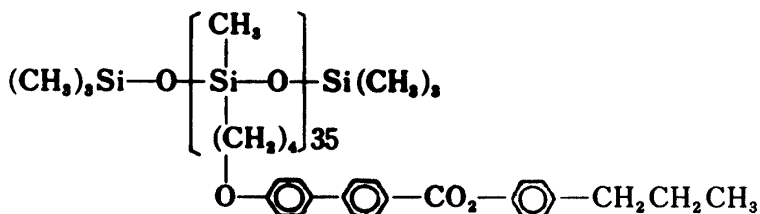


図1 $^1\text{H-NMR}$ による側鎖型液晶ポリシロキサンの構造解析

1.5 ppm のピークは混入した水, 7.3 ppm のピークは重水素置換していない溶媒のクロホルムに由来するものである。

決定された液晶ポリマーの構造の一例を次に示す。

液晶化合物の構造 (1)式のn=2, p=1, (2)式のn=35の場合



この液晶ポリマーの液晶相温度範囲 T_m — T_c は示差走査熱量計 (DSC: Differential Scanning Colorimeter, Dupont Instr. 910) により測定した結果をDSCカーブによって図2に示す。

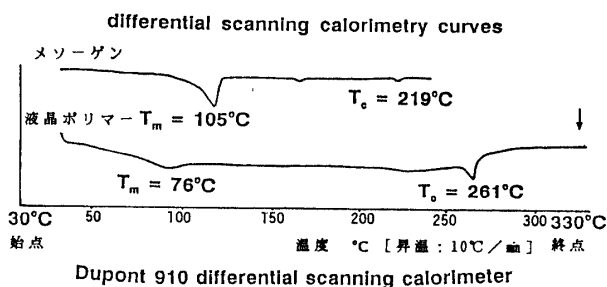


図2 DSCによる相転移温度の測定

メソゲン基をポリマーに吊り下げることによって T_m — T_c 温度範囲が広がるのが解る。これはクロマトグラフィーを行う場合に昇温法を採るのに都合のよい性質であり, それによってよい分離結果がえられる。

3. 液晶カラムを用いる高分解能ガスクロマトグラフィー

液晶物質3種を固定相として用い, 内径0.25 mm, 長さ20mのシリカチューブに厚さ0.2 μm に被覆して3種のカラム#1~3を調製した。液晶温度範囲はそれぞれ, #1 T_m — T_c =86—295 $^{\circ}\text{C}$, #2 T_m — T_c =77—281 $^{\circ}\text{C}$, #3 T_m — T_c =80—260 $^{\circ}\text{C}$ である。昇温条件は120 $^{\circ}\text{C}$ (1分) より毎分1 $^{\circ}\text{C}$ で, はじめの#1, #2のカラムでは210 $^{\circ}\text{C}$ まで, 3番目のカラム#3では T_c が低いので毎分2 $^{\circ}\text{C}$ の昇温で250 $^{\circ}\text{C}$ まで昇温した。装置はHewlett Packard HP 5880型ガスクロマトグラ

フを用い, 移動相にはヘリウム (圧力 16 psi), オンカラム注入方式を採って, フレームイオン化検出器を用いてクロマトグラフィーを行った。

1番目の液晶カラム#1について, 多環芳香族の既知試料を用いて, その選択性, 分離性能を検討した。比較のため, 環境試料の分析によく用いられるDB-5の30mカラムによる分析も行い, それらの結果を図3に示す。

液晶カラムの分離性能は極めて優れており特にフェナントレン, アントラセン, トリフェニレン, クリセンなどの異性体がよく分離され, ベンゾ(e)

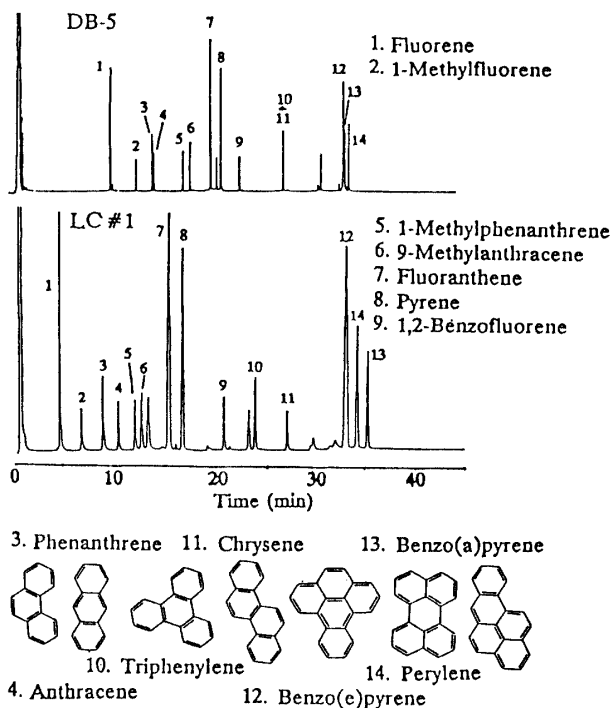


図3 多環芳香族化合物のGC-FLIDクロマトグラム液晶(#1)カラムとDB-5カラムとの選択性の比較

ピレンとベンゾ(a)ピレンの分離は極めて優れていることが示された。これらの溶出順序は構造の伸長の長さが長くなるにつれて溶出時間も長くなることが確かめられた。従来のDB-5カラムでは分離できなかったトリフェニレンとクリセンが液晶カラムでは分離し得ることが確かめられ, ベンゾ(e)ピレン, ベンゾ(a)ピレン, ベリレン溶出順序が両カラムでは異なることも解った。

4. 液晶カラムガスクロマトグラフ・質量分析計連結システムによるダイオキシン関連化合物の解析

新しく合成した液晶ポリマーを充填したカラムを装備したヒュレットパッカード社製の HP 5880 /5970 ガスクロマトグラフ・質量分析計連結システムを用い、液晶ポリマーのネマティック相の温度下限 120°C で 1 分間保持後、毎分 5°C で 210°C まで、さらに最終は毎分 2°C で 250°C まで、上限 250~265°C まで昇温法で全 80 分間にわたり分離を行った。質量分析のイオン化は電子衝撃法を採り、各関連同族体に対して 2 つの特異イオンを検出した。

四塩化ジベンゾパラダイオキシンの結果は図 4 に示す。比較のため慣用の DB-5 カラムによる

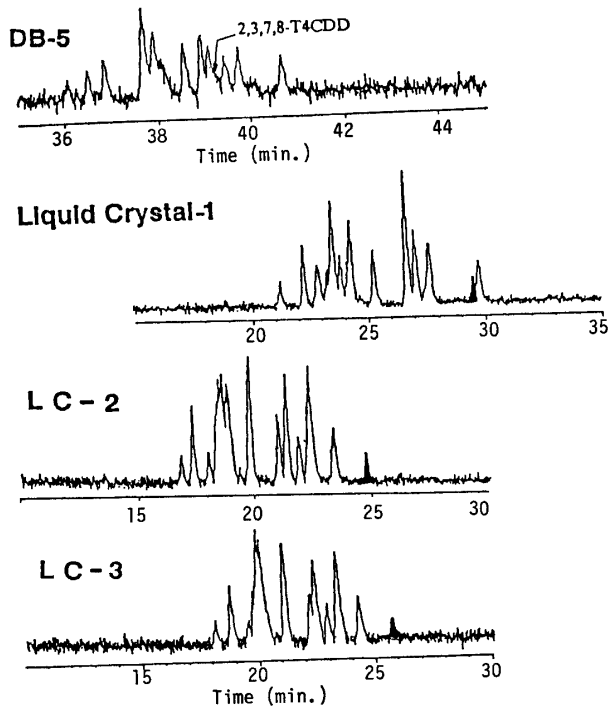


図 4 T4CDD (Ion 321.9 amu) 異性体の分離

結果では 2, 3, 7, 8-異性体の分離が良くないのに、液晶ポリマー 3 種のカラムでは、スメクティック相液晶カラムで良好な分離が得られ、2 種のカラム共最後のピークが溶出されて後いづれも 2 分後に 2, 3, 7, 8-P₄CDD が溶出された。ネマティック相が混った液晶カラムではこの分離は良くない。

五塩化ジベンゾパラダイオキシンの異性体は図 5 に示すように、DB-5 で分離できなかったも

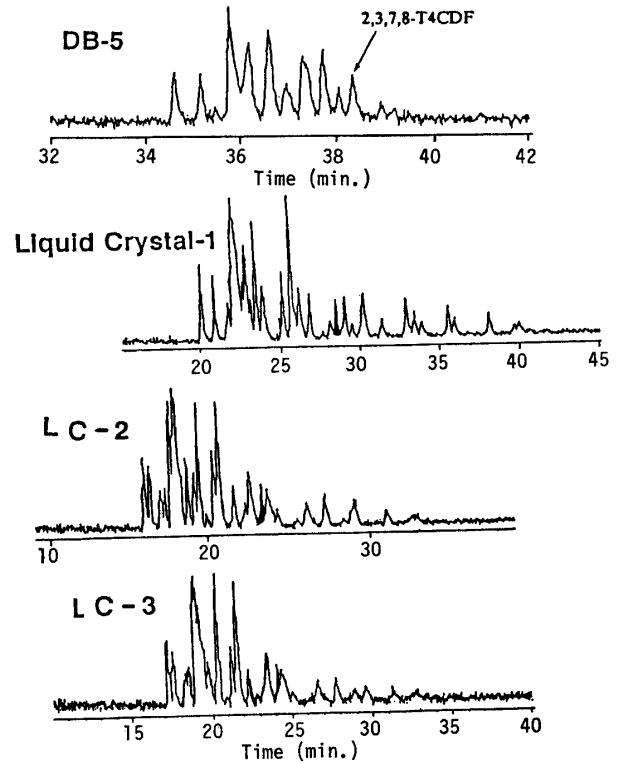


図 5 P5CDD (Ion 355.9 amu) 異性体の分離

のが、液晶ポリマー 3 種のカラム共いづれもよい分離が得られた。六塩化ジベンゾパラダイオキシンの異性体は図 6 に示すように 1, 2, 3, 4, 7, 8-と 1, 2, 3, 6, 7, 8-異性体が同時に溶出した。スメクティック相にある液晶のカラムの

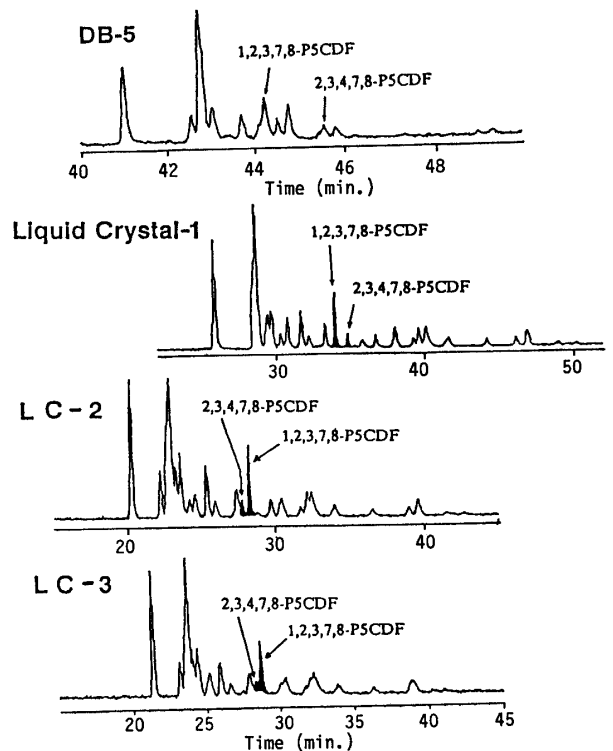


図 6 H6CDD (Ion 389.9 amu) 異性体の分離

場合に比較的良好な分離がえられた。七塩化ジベンゾパラダイオキシンの場合は図7に示すように明瞭な分離結果が得られた。図8に示す八塩化ジベンゾダイオキシンの場合は昇温開始後約1時間で溶出された。全く同様にジベンゾフラン異性体の分離を図9～13に掲げる。

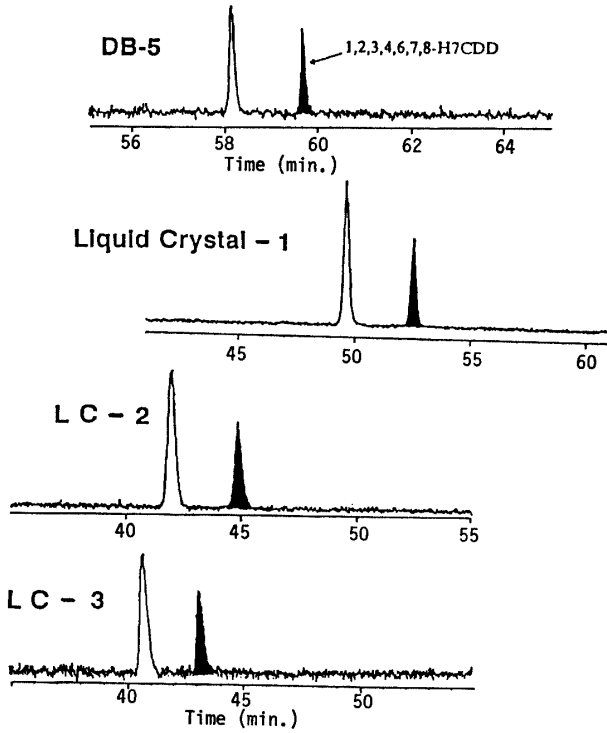


図7 H7CDD (Ion 423.8 amu) 異性体の分離

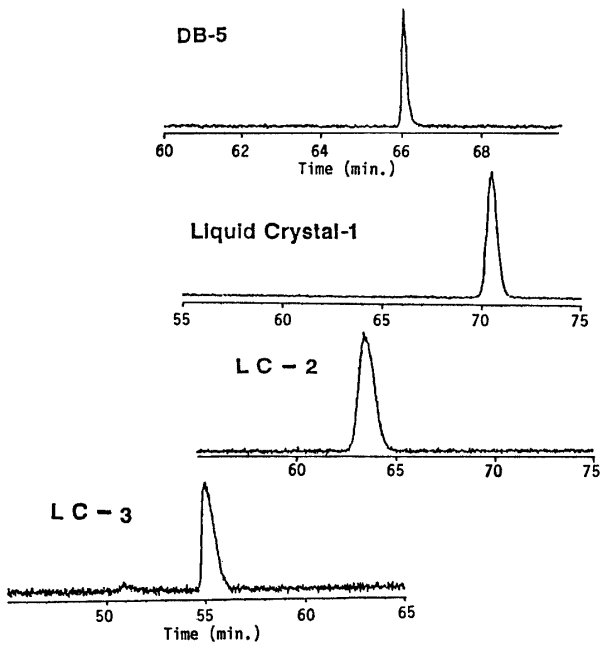


図8 OCDD (Ion 459.7 amu) 異性体の分離

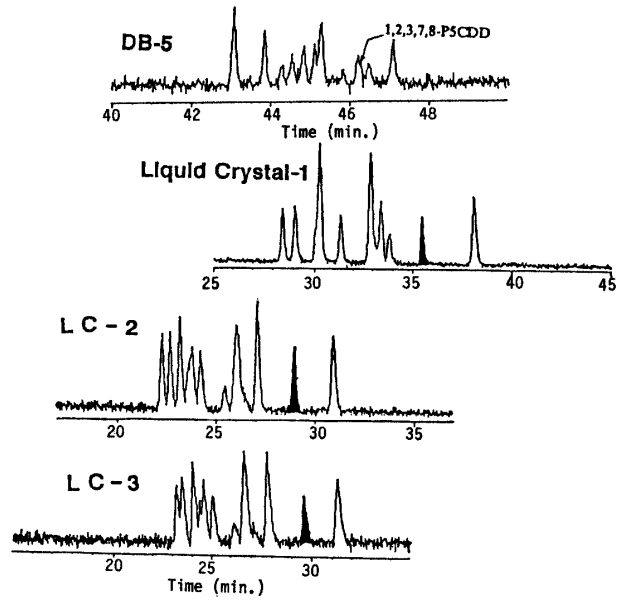


図9 T4CDF (Ion 305.9 amu) 異性体の分離

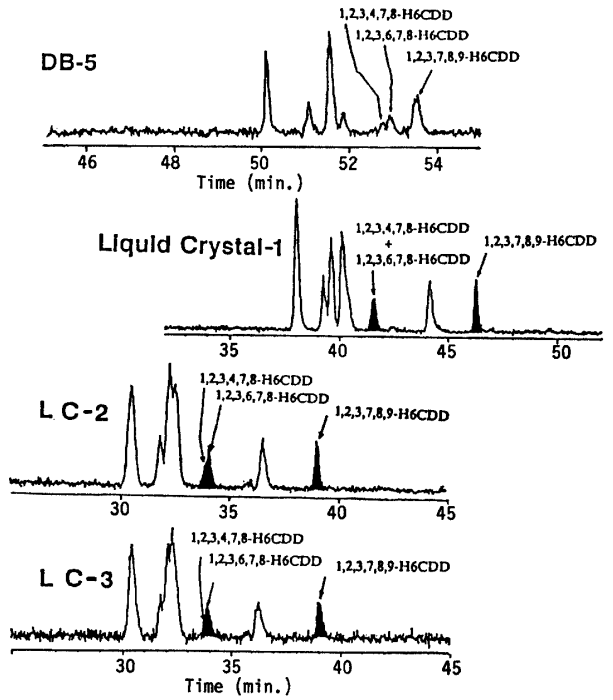


図10 P5CDF (Ion 339.9 amu) 異性体の分離

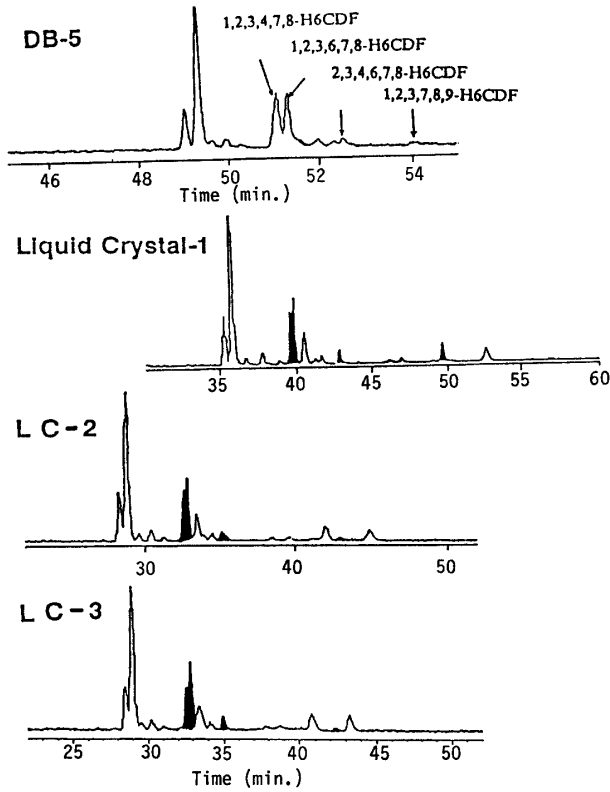


図11 H6CDF (Ion 373.9 amu) 異性体の分離

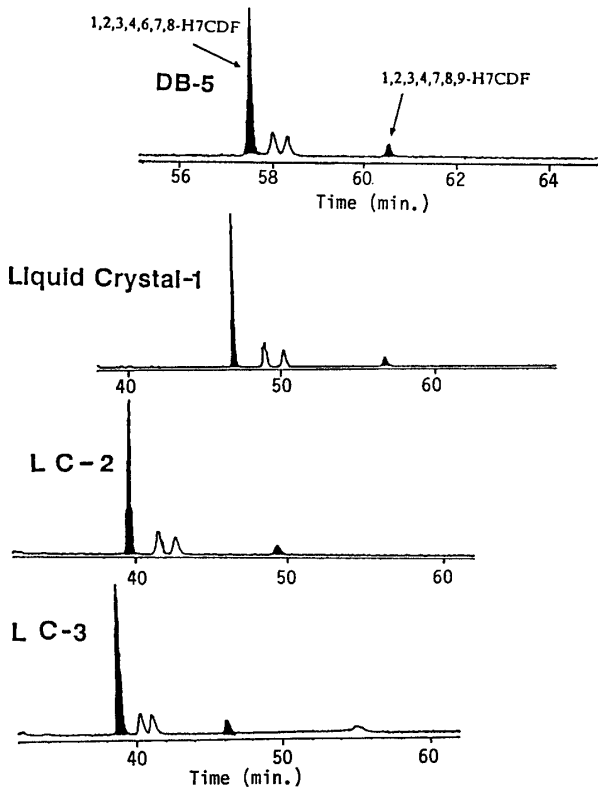


図12 H7CDF (Ion 407.8 amu) 異性体の分離

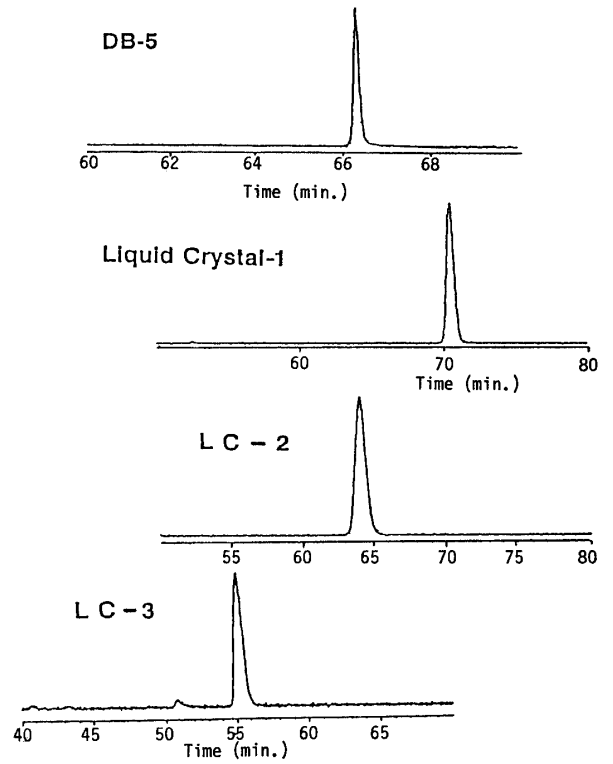


図13 OCDF (Ion 443.7 amu) 異性体の分離

5. 結論

ポリ塩化ジベンゾパラダイオキシン異性体に関しては、図14、図15にGC/MS分析とそのマスフラグメント分析を示した。2,3,7,8-T4CDD, 1,2,3,7,8-P5CDD, 1,2,3,7,8-H6CDDが隣り合ったピークで2~3分間に分離した。1,2,3,4,7,8-H6CDDと1,2,3,6,7,8-H6CDDとは一緒に溶出した。

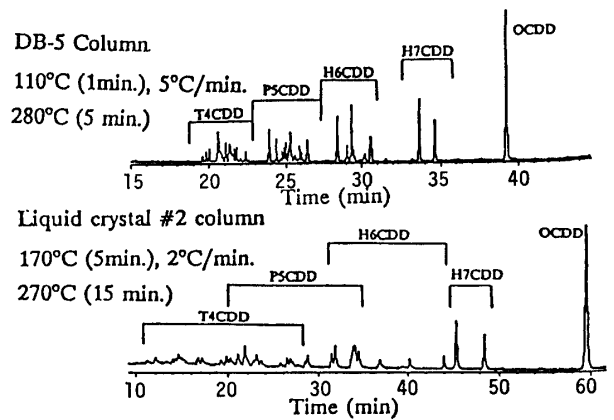


図14 多塩素化ジベンゾパラダイオキシン化合物のGC-MS TIC分析

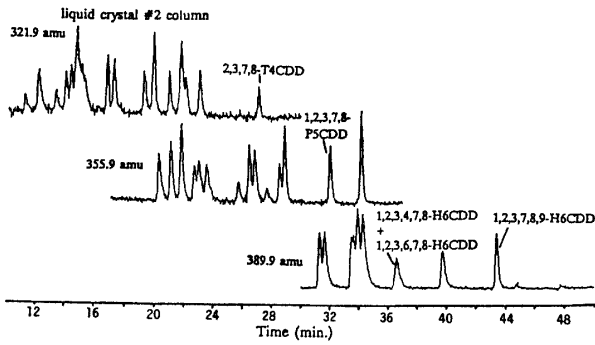
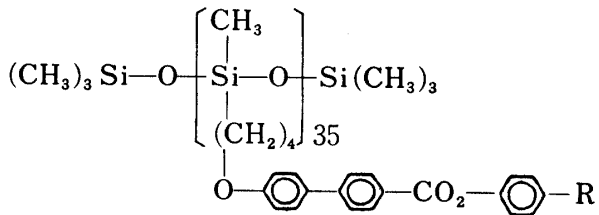


図15 四一、五一、六塩素化ダイオキシンのマスフラグメントグラム

カラムの選択性は



の R = -CH₂CH₂CH₃ のものと (80°~260°C)

R = -OCH₂CH₃ のものと (180°~265°C)

がそれぞれの間相温度範囲において優れた結果を示した。

一般に液晶の間相温度範囲は広くて、透明温度の高いものが充填剤として優れていると結論される。

文 献

- 1) 波多野博行・花井俊彦・藤原 努・倉田茂昭・根岸秀幸・F. W. Karask, 神奈川歯科大学教養課程紀要 基礎科学論集. 第8号, 68~75頁(1990)
- 2) I. D. Albrecht, K. P. Naikwadi, F. W. Karasek and H. Hatano, 12th Internatl. Symp. on Capill. Chromatogr., P. 544 (1990)