未同定ヘキサクロロナフタレン異性体の合成と 溶出位置の特定

今川 隆

工業技術院 資源環境技術総合研究所
(〒305 茨城県つくば市小野川16-3)

[平成6年7月11日受理]

Synthesis of Unidentified Hexachloronaphthalene Isomers and their Retention Characteristics

Takashi IMAGAWA

National Institute for Resources and Environment
(16-3, Onogawa, Tsukuba, Ibaraki 305)

[Received July, 11, 1994]

Summary

Recent studies on polychloronaphthalenes are focused on the strongly bioaccumulating isomers of hexachloronaphthalenes (HxCN), i. e. 1,2,3,4,6,7- and 1,2,3,5,6,7-HxCN. However, not all of HxCN isomers are identified yet. In this study, three of the four unidentified HxCN isomers are synthesized as follows:

1,2,3,4,5,8-HxCN was obtained by heating 2,3-dichloro-5,8-dihydroxy-1,4-naphthoquinone with phosphorous pentachloride. 1,2,3,4,5,7-HxCN was obtained by chlorination of 1,2,3,4-tetrachloronaphthalene together with three separable isomers. 1,2,3,5,6,8-HxCN was obtained by heating 2,5,6,7-tetrachloro-1,4-naphthoquinone, which was derived from 1,2,3,6-tetrachloronaphthalene. All peaks of HxCN in Halowax 1014 and municipal fly ash samples were identified and the strongly bioaccumulating HxCNs were dominant isomers in most of the fly ash samples.

Key words: Hexachloronaphthalene, Synthesis, Isomer specific analysis

1. はじめに

ポリ塩素化ナフタレン (PCN) は、一部の異性体が強い生物濃縮性を有し、ダイオキシンやコプラナ PCB と同様の毒性を持つことが疑われている¹⁾。PCN は、過去に電気絶縁物などの用途で工業的に生産されたが、有害性が明らかになったため、国内では製造が禁止されている。しかし、ダイオキシン類同様に廃棄物焼却に伴って副生することが知られており²⁾、その安全性を評価する必要がある。このため、著者らは、ポリ塩素化ナフタレ

ンの各異性体の五塩素化物までの全異性体の同定を行った³⁾。毒性の点で非常に注目される六塩素化物、ヘキサクロロナフタレン (HxCN) については、まだ全異性体の同定はなされていない。最も生物濃縮性の高いと考えられる HxCN の異性体について、Asplund ら⁴⁾ は、1,2,3,5,6,7-HxCN の可能性が高いとしていたが、その後、Auger ら⁵⁾、Williams ら⁶⁾ は、GC で分離できない 1,2,3,4,6,7-HxCN も含まれていることを指摘している。他にも一部の異性体が同定されている^{6),7)} が、1,2,3,4,5,7-, 1,2,3,4,5,8-, 1,2,3,5,6,8-, 1,2,3,5,

7,8-の4種類の異性体が未同定のまま残っている。未同定の異性体がある場合、それがどのピークに重なっているかわからないため、既知のHxCN異性体の定量上も問題が残る。このため、著者らは、それらを可能な限り合成することにより、未知ピークの同定を試みた。

2 実験

2.1 四置換ナフタレンからのHxCNの合成

四置換ナフタレンを既報³⁾の方法で塩素置換した時に副生するHxCNは、たいいていの場合種類が多すぎて同定には使えない。ただし対象性が良い1,4,5,8-置換体と2,3,6,7-置換体の場合は例外的に生成するHxCNの種類が限られて来る。すなわち、前者からは1,2,3,4,5,8-/1,2,4,5,6,8-/1,2,4,5,7,8-の3種類、後者からは1,2,3,4,6,7-/1,2,3,5,6,7-/1,2,3,6,7,8-の3種類しか生成しない。これらのうち1,2,3,4,5,8-異性体以外は既に同定されている異性体であるが、確認用混合試料として用いるために合成した。原料にはそれぞれ5,8-ジヒドロキシ-1,4-ナフトキノン、3,6-ジヒドロキシ-2,7-ナフタレンジルスルホン酸ナトリウム塩を用いた。合成操作は既報と同じく以下のようにした。

原料を約20mgパイレックス製試験管にとり、五塩化リン約100mgと良く混合し、ガスバーナーの弱火で五塩化リンが融解し壁面に昇華するまで加熱する。冷却後、水5ml、水酸化ナトリウム約300mgで中和し、n-ヘキサン2mlと振り混ぜて抽出する。生成物からシリカゲルクロマトグラフィーでPCN画分を分取する。

2.2 未同定異性体の合成

2.2.1 1,2,3,4,5,8-HxCNの合成

この化合物は、2,3-ジクロロ-5,8-ジヒドロキシ-1,4-ナフトキノンを前項と同様に五塩化リンと加熱する方法で合成した。

2.2.2 1,2,3,4,5,7-HxCNの合成

1,2,3,4,5,7-HxCNの合成方法はNikiforovら⁸⁾により提案されているが、その方法で単一の異性体を得られる保証はない。1,2,3,4-位がすべて置換された異性体は4種類あるが、1,2,3,4,5,7-以外の3種類は1,2,3,4,5,6-, 1,2,3,4,6,7-HxCNは文献データより、1,2,3,4,5,8-HxCNは前項の合成により同定可能である。従って、1,2,3,4-テトラクロロナフタレンの塩素化合物4種類を同時に合成し、既知の3異性体を同定後、残る1つが区別できれば良い。1,2,3,4-テトラクロロナフタレンを塩化スルフル(1%二塩化イオウ含有)、塩化アルミニウムとともに加熱還流する方法により塩素化し、この反応で得られたHxCNのうち、既知の異性体以外のものを1,2,3,4,5,7-HxCNとして同定することとし

た。合成操作は以下の通りである。

1,2,3,4-テトラクロロナフタレンの結晶約2mgを塩化スルフル(二塩化イオウ1%含有)10mlに溶かし、無水塩化アルミニウム2gを加えて30分間加熱還流した。その後、水酸化ナトリウム水溶液を加えて塩化スルフルを分解し、n-ヘキサン10mlで生成物を抽出した。

2.2.3 1,2,3,5,6,8-HxCNの合成

1,2,3,5,6,8-HxCNのように両方の環に非対称に3個づつ塩素が結合している異性体は非常に合成が難しい。そこで、1,2,3,6-位が置換されているβ-ナフトールバイオレット(1-(4-ニトロフェニル)ジアゾ-2-ヒドロキシ-3,6-ナフタレンジルスルホン酸ナトリウム塩)を出発物質に用いて、図1のような合成経路を考えた。副反応生成物はシリカゲルクロマトグラフィー等を用いて除去し、2,5,6,7-テトラクロロ-1,4-ナフトキノンが得られれば、それを五塩化リンと加熱して1,2,3,5,6,8-HxCNが得られる。

2.3 試薬

PCNsの合成および試料の精製には、以下の市販試薬を用いた。

- ・1,2,3,4-テトラクロロナフタレン：1,2,3,4-テトラクロロナフタレン・ビス(ヘキサクロロシクロペンタジエン)(Aldrich)を減圧蒸留して得た。
- ・2,3-ジクロロ-5,8-ジヒドロキシ-1,4-ナフトキノン：Aldrich
- ・β-ナフトールバイオレット：東京化成EP
- ・n-ヘキサン、ジクロロメタン：和光残留農薬試験用、1000倍濃縮試験品
- ・酢酸、酸化クロム(VI)：試薬特級
- シリカゲル：ワコーゲルC-200(粒径74~149μm, 和光純薬)
- ・活性炭埋蔵シリカゲル：和光純薬製
- ・ハロワックス1014：lot No.D038A (Foxboro)

2.4 機器分析

分析装置として、ガスクロマトグラフ質量分析計、日立M-80B型を用いた。

ヘキサクロロナフタレンおよびその合成中間体の確認のために、スキャンモードで質量数1~600を走査しマススペクトルを測定した。ハロワックス溶液やフライング抽出液などの試料については、分子イオンに対する選択イオン検出により分析した。その際、文献データとの照合のため2通りのGC条件を用いた。その条件をTable 1に示す。

Fig. 1 Synthesis scheme for 1,2,3,5,6,8-hexachloronaphthalene

Table 1 Operating condition of GC / MS

Instrument: Hitachi M-80B

GC conditions:

(1) Column: OV-1701 i.d. 0.25mm, length 25 m
film thickness 0.25 μ mTemperature: 140-280 $^{\circ}$ C, 4 $^{\circ}$ C /min.(2) Column: DB-5 i.d. 0.25mm, length 60 m
film thickness 0.25 μ mTemperature: 160-300 $^{\circ}$ C, 4 $^{\circ}$ C /min.

MS conditions:

Ion source temp.: 180 $^{\circ}$ C

Ionization: EI 70eV

Selected ion monitoring:

m/z 300,302 for pentachloronaphthalene

m/z 334,336 for hexachloronaphthalene

出・精製したものを0.5~10mlとして機器分析に供した。

3 結果と考察

3. 1 HxCN異性体のGC分離

HxCNの異性体のうち、1,2,3,4,5,6-, 1,2,3,4,6,7-, 1,2,3,5,6,7-, 1,2,4,5,6,8-, 1,2,4,5,7,8-, 1,2,3,6,7,8-の6種類については、文献^{6),7)}によりGC溶出順序が明らかにされている。

Fig. 2にTable 1(1)の条件で測定したハロワックスおよびフライアッシュ抽出液中のHxCNのSIMクロマトグラムを示す。

2.1で合成した1,2,3,4,6,7-/1,2,3,5,6,7-/1,2,3,6,7,8-HxCN混合試料からは、aとgのピークが現れた。1,2,3,4,5,8-/1,2,4,5,6,8-/1,2,4,5,7,8-HxCN混合試料からはdとfのピークが現れた。文献データとの比較から、まず次の3ピークが同定される。

a: 1,2,3,4,6,7-/1,2,3,5,6,7-HxCN

d: 1,2,4,5,6,8-/1,2,4,5,7,8-HxCN

g: 1,2,3,6,7,8-HxCN

文献⁶⁾よりOV-1701カラムによる相対保持時間はa: 0.865, g: 0.980であり、1,2,3,4,5,6-HxCNは0.942である。それぞれの実測保持時間から1,2,3,4,5,6-HxCN

2. 5 実試料の分析

ハロワックス1014は1.73mg/lに希釈して用いた。フライアッシュは、10~20gの風乾試料を常法により抽

Fig. 2 GC/SIM chromatograms of hexachloronaphthalenes found in Halowax 1014 and a fly ash sample

の保持時間を計算すると24.3分となる。これはちょうどeのピークに対応しているため、e:1,2,3,4,5,6-HxCNであることがわかる。fは、混合試料より1,2,3,4,5,8-HxCNである可能性が高いが、ピークが小さかったため、別途合成した試料により不純物でないことを確認する必要がある。

3. 2 1,2,3,4,5,8-HxCNの合成と同定

生成物のマスペクトルでは、分子イオンと考えられるピーク（最大強度質量数336）が認められた。 ^{35}Cl と ^{37}Cl による安定同位体ピークの強度比は塩素数6のパターンを示し、HxCNが生成していることが確認された。

生成した異性体は一種類であり、Fig. 2と同条件で分析すると、fの位置にピークが現れ、fは1,2,3,4,5,8-HxCNと同定された。

3. 3 1,2,3,4,5,7-HxCNの合成と同定

粗生成物は、未反応テトラクロロナフタレンに加え、六塩素化物までのPCNと塩素が付加したと考えられる副生成物が認められた。活性炭埋蔵シリカゲルカラムでPCNの画分を分取しGC/MS分析したところ、HxCNのマスペクトルを示すピークは4本あった。これらは、a, b, e, fに対応した。1,2,3,4,6,7-HxCNはa, 1,2,3,4,5,6-HxCNはe, 1,2,3,4,5,8-HxCNはfのピー

クに現れるため、bに現れているものは1,2,3,4,5,7-HxCN以外可能性がない。従って、bは1,2,3,4,5,7-HxCNと同定された。

3. 4 1,2,3,5,6,8-HxCNの合成と同定

2.3で述べた方法での合成を行ったが、この方法にはいくつか問題点があった。まず、1,2,3,6-TeCNの収率は10%程度であった。次に、それを酸化クロム(VI)で酸化する際、目的物である2,5,6,7-テトラクロロ-1,4-ナフトキノン（分子イオン質量数294）よりも2,3,6-トリクロロ-1,4-ナフトキノンと考えられる生成物（分子イオン質量数260）の方が多く生成し、収率低下の原因となった。さらに、この両者はシリカゲルカラムクロマトグラフィーで分離したが、あまり分離は良くなく、不純物の多いフラクションは捨てる必要があった。五塩化リンによる塩素化でも、未反応のキノンが存在した。2gのβ-ナフトールバイオレットから得られたHxCNは、最終的にμgレベルにとどまった。微量ではあったが、生成物はマスペクトルよりHxCNであることが確認され、他の異性体ピークはほとんど認められなかった。この異性体はFig. 2のbのピークと同じ時間に現れた。この合成法で目的外の1,2,3,4,5,7-HxCNが選択的に生成する可能性は非常にいため、1,2,3,5,6,8-HxCNは1,2,3,4,5,7-HxCNと重なっていると判断した。

最後に同定されずに残ったピーク c は 1,2,3,5,7,8-HxCN と考えられる。

以上の同定結果をまとめて Table 2 に示す。文献⁶⁾による OV-1701 カラムでの相対保持時間を、ここで同定した異性体についても計算し、あわせて示す。

なお、1,2,3,4,6,7-/1,2,3,5,6,7- および 1,2,4,5,6,8-/1,2,4,5,7,8- の 2 組の重複ピークについては、GC による分離方法の報告が見当たらないが、ここではそれらを分離することまでは考えない。

3. 5 1,2,3,5,6,8-HxCN の確認

1,2,3,5,6,8-HxCN を意図した合成物は収率が悪く、1,2,3,4,5,7-HxCN と重なっていたこともあり、本当に目的物が得られたかどうかを以下のように確認した。合成物から未反応キノンをシリカゲルカラムで除いて得られる HxCN を紫外線分解し、生成するペンタクロロナフタレン (PnCN) を同定した。単独に同定された異性体

Table 2 Relative retention time of hexachloronaphthalene isomers on OV-1701 column

Peak No.	RRT *	Identification
a	0.865	1,2,3,4,6,7-/1,2,3,5,6,7-
b	0.887	1,2,3,4,5,7-/1,2,3,5,6,8-
c	0.898	1,2,3,5,7,8-
d	0.907	1,2,4,5,6,8-/1,2,4,5,7,8-
e	0.942	1,2,3,4,5,6-
f	0.961	1,2,3,4,5,8-
g	0.980	1,2,3,6,7,8-

* RRT: Relative retention time to 2,2',3,4,4',5,5'-heptachlorobiphenyl⁶⁾

は 1,2,4,5,7-, 1,2,3,6,8-, 1,2,3,5,8-, 1,2,4,6,8-PnCN あり、これらのうち 1,2,3,5,8-, 1,2,4,5,6-PnCN は 1,2,3,4,5,7-HxCN から生成する可能性はない。従って、1,2,3,5,6,8-HxCN は確かに合成できていたものと判断した。1,2,4,6,8-PnCN は 1,2,3,5,6,8-HxCN から生成する可能性はないが、不純物として 1,2,3,4,5,7-HxCN が存在したものと解釈した。

3. 6 実試料の分析

著者ら⁹⁾は既に原子発光検出器付きガスクロマトグラフによりハロワックスの同族体と一部の異性体組成を決定し、異性体組成については SIM クロマトグラムピーク面積に比例すると考えて大きな誤差は出ないことを示した。本研究で得られた同定結果より、ヘキサクロロナフタレンの異性体組成をハロワックス 1014 およびいくつかの都市ゴミ焼却炉フライアッシュについて GC/SIM により求めた。その結果を Table 3 に示す。ハロワックスとフライアッシュで大きく組成が異なる現象は 4～5 塩素化物の場合³⁾と同様であった都市ゴミ焼却炉フライアッシュでは、一部の流動床炉を除き、生物濃縮性の高い 1,2,3,4,6,7-/1,2,3,5,6,7-HxCN が主要な異性体であることが注目される。

以上のように、本研究により、最も保持時間の短いピークには 1,2,3,4,6,7-/1,2,3,5,6,7-HxCN 以外の異性体は重複していないことが明らかになった。しかし分離できなかった異性体が 3 組存在するため、それらの GC 分離は今後の研究課題である。1,2,3,5,6,8-HxCN の合成には問題点もあり、今後、さらに収率を上げた合成を行い、NMR での確認等が必要である。

謝辞

本研究で用いたフライアッシュ試料を提供して下さい下さった方々に深謝致します。

Table 3 Isomer composition of Halowax 1014 and several fly ash samples

Isomer	Halowax 1014	A	B	C	D	E	F
1,2,3,4,6,7-/1,2,3,5,6,7-	2.7%	48.5%	74.4%	55.0%	40.6%	29.9%	13.1%
1,2,3,4,5,7-/1,2,3,5,6,8-	10.8	15.9	11.7	13.2	15.2	13.1	14.5
1,2,3,5,7,8-	19.4	11.0	4.3	9.1	11.7	14.4	22.7
1,2,4,5,6,8-/1,2,4,5,7,8-	42.4	2.9	1.2	1.9	3.5	4.9	9.4
1,2,3,4,5,6-	7.4	15.6	5.1	14.4	20.6	27.8	30.6
1,2,3,4,5,8-	17.3	0.8	0.4	0.5	1.3	1.8	3.2
1,2,3,6,7,8-	0.0	5.3	3.0	6.0	7.2	8.2	6.5

A,B,C: Fly ash samples collected from stoker incinerators

D,E,F: Fly ash samples collected from fluidized bed incinerators

要 約

ヘキサクロロナフタレン (HxCN) には、蓄積性や毒性の面で最も注目される異性体があるが、まだ全異性体が同定されていない。このため、未同定異性体4種類のうち3種類を合成することにより、文献データとあわせて全異性体の溶出順序を明らかにした。合成した異性体のうち1,2,3,4,5,8-HxCNは6置換ナフタレンを五塩化リンと加熱して得られた。1,2,3,4,5,7-HxCNは1,2,3,4-テトラクロロナフタレン (TeCN) を塩素化して得られる4種類のHxCNの中から、他の3種類の異性体以外のピークを同定した。1,2,3,5,6,8-HxCNは、1,2,3,6-TeCNを酸化して得られるテトラクロロナフトキノンを経由して合成した。1,2,3,5,7,8-HxCNは、クロマトグラム上でただ一つ不明ピークとして残ったため同定された。ここで得られた溶出順序から焼却炉フライアッシュを分析した結果、蓄積性の高い1,2,3,4,6,7-/1,2,3,5,6,7-HxCNの含有率が高い試料が多いことが分かった。

引用文献

- 1) A. Hanberg, F. Waern, L. Asplund, E. Haglund and F. Safe: Swedish Dioxin Survey: Determination of 2,3,7,8-TCDD Toxic Equivalent Factors for Some Polychlorinated Biphenyls and Naphthalenes using Biological Tests, *Chemosphere*, **20** (7-9), 1161-1164 (1990)
- 2) K. Ballschmiter, M. Swerev: Reaction Pathways for the Formation of PCDD and PCDF in combustion process, *Z. Anal. Chem.*, **328**, 125-127 (1987)
- 3) 今川 隆, 山下信義, 宮崎 章: フライアッシュおよびハロワックス中のテトラ~ペンタクロロナテン異性体の同定, *環境化学*, **3** (2), 221-230 (1993)
- 4) L. Asplund, B. Jansson, G. Sundström, I. Brandt and U. A. Th. Brinkman: Characterization of Strongly Bioaccumulating Hexachloronaphthalene, *Chemosphere*, **15** (5), 619-628 (1986)
- 5) P. Auger, M. Malalyandi, R. H. Wightman, C. Bensimon and D. T. Williams: Improved Synthesis and Complete Characterization of Some Polychloronaphthalenes, *Environ. Sci. Technol.*, **27**, 1673-1680 (1993)
- 6) D. T. Williams, B. Kennedy and G. L. LeBel: Chlorinated Naphthalenes in Human Adipose Tissue from Ontario Municipalities, *Chemosphere*, **27** (5), 795-806 (1993)
- 7) E. Haglund and Å. Bergman, Synthesis of Hexa- and Heptachloronaphthalene, *Chemosphere*: **19** (1-6), 195-200 (1989)
- 8) V. Nikiforov, P. Auger, R. Wightman, M. Malaiyandi and D. Williams: Synthesis and Characterization of Polychlorinated Naphthalenes., *Extended Abstract Dioxin' 92*, **8**, 123-124 (1992)
- 9) 今川 隆, 山本佳孝: 原子発光検出器によるポリ塩素化ナフタレン製剤組成の分析, *分析化学*, **43** (8), 印刷中