

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-232009

(P2005-232009A)

(43) 公開日 平成17年9月2日(2005.9.2)

(51) Int.Cl.⁷

C07C 255/53

C07C 45/79

C07C 47/058

C07C 47/09

C07C 47/22

F I

C07C 255/53

C07C 45/79

C07C 47/058

C07C 47/09

C07C 47/22

テーマコード (参考)

2G042

2G052

4H006

A

K

審査請求 有 請求項の数 9 O L (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2004-30416 (P2004-30416)

(22) 出願日 平成16年2月6日 (2004.2.6)

(31) 優先権主張番号 特願2004-11991 (P2004-11991)

(32) 優先日 平成16年1月20日 (2004.1.20)

(33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 390000686

株式会社住化分析センター

大阪府大阪市此花区春日出中3丁目1番1
35号

(74) 代理人 100093285

弁理士 久保山 隆

(74) 代理人 100113000

弁理士 中山 亨

(74) 代理人 100119471

弁理士 榎本 雅之

(72) 発明者 北坂 和也

大阪府大阪市此花区春日出中3丁目1番1
35号 株式会社住化分析センター内

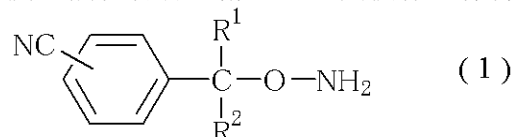
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シアノ基含有ベンジルヒドロキシアミン化合物、および該化合物を有効成分とするカルボニル化合物捕集材

(57) 【要約】

【課題】 カルボニル化合物の微量分析が可能になるとともに、さらに簡便な分析方法であるUV検出器を具備する液体クロマトグラフィによってカルボニル化合物の定量が可能なカルボニル捕集材及び該捕集材に好適な有効成分を提供する。

【解決手段】 式(1)で表されるシアノ基含有ベンジルヒドロキシアミン化合物及び該化合物を陽イオン交換体に保持してなるカルボニル化合物捕集材である。



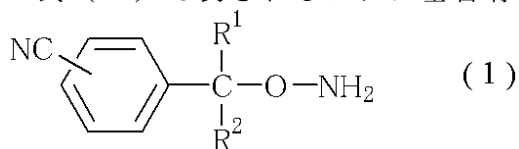
[式中、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に、水素原子又はアルキル基を表す。芳香族基の水素原子は、アルキル基、ハロゲン原子、ハロアルキル基、アルコキシ基、ハロアルコキシ基、アリール基、ニトロ基、又はシアノ基で置換されていてもよい。]

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 (1) で表されるシアノ基含有ベンジルヒドロキシアミン化合物。



[式中、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に、水素原子又はアルキル基を表す。芳香族基の水素原子は、アルキル基、ハロゲン原子、ハロアルキル基、アルコキシ基、ハロアルコキシ基、アリール基、ニトロ基、又はシアノ基で置換されていてもよい。]

10

【請求項 2】

シアノ基含有ベンジルヒドロキシアミン化合物が、 $\text{O}-(4\text{-シアノベンジル})$ ヒドロキシルアミン、 $\text{O}-(4\text{-シアノ}-2\text{-ニトロベンジル})$ ヒドロキシルアミン、 $\text{O}-(4\text{-シアノ}-2\text{-メトキシベンジル})$ ヒドロキシルアミン、 $\text{O}-(4\text{-シアノ}-2\text{-エトキシベンジル})$ ヒドロキシルアミン、及び $\text{O}-(4\text{-シアノ}-2\text{-イソプロポキシベンジル})$ ヒドロキシルアミンからなる群から選ばれる少なくとも 1 種の化合物である請求項 1 に記載のシアノ基含有ベンジルヒドロキシアミン化合物。

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 に記載のシアノ基含有ベンジルヒドロキシアミン化合物を陽イオン交換体に保持してなるカルボニル化合物捕集材。

20

【請求項 4】

陽イオン交換体が、スルホン酸型陽イオン交換樹脂、スルホエチル基の導入されたセルロースまたはベンゼンスルホン酸基の導入されたシリカゲルである請求項 3 に記載のカルボニル化合物捕集材。

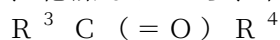
【請求項 5】

通気性を有する容器に、請求項 3 又は 4 に記載のカルボニル化合物捕集材を充填してなる捕集管。

【請求項 6】

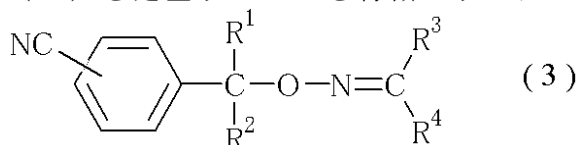
請求項 3 又は 4 に記載の捕集材を、低級脂肪族ニトリル、低級アルコール、低級脂肪族エーテル及び低級環状エーテルからなる群から選ばれる少なくとも 1 種の親水性溶媒で洗浄し、乾燥したのち、得られた捕集管に、

30



[式中、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数 1～8 のアルキル基又は炭素数 1～8 のアルケニル基を表す。]

で表されるカルボニル化合物を含有する試料を通過させてカルボニル化合物を式 (3) で表される誘導体として吸着し、続いて親水性溶媒で洗浄して、得られる洗浄液中の誘導体 (3) を定量することを特徴とするカルボニル化合物の定量方法。



40

[式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は前記と同じ意味を表す。芳香族基の水素原子は、アルキル基、ハロゲン原子、ハロアルキル基、アルコキシ基、ハロアルコキシ基、アリール基、ニトロ基、又はシアノ基で置換されていてもよい。]

【請求項 7】

誘導体 (3) を UV 検出器が具備された液体クロマトグラフィを用いて定量することを特徴とする請求項 6 に記載の定量方法。

【請求項 8】

請求項 5 に記載の捕集管を非通気性材料で密封してなるカルボニル化合物定量キット。

【請求項 9】

50

前記式(3)で表されるイミン化合物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、アルデヒド類及びケトン類のカルボニル化合物の捕集に用いられるカルボニル化合物捕集材、及び該材の有効成分であるシアノ基含有ベンジルヒドロキシアミン化合物に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、水中や大気中のホルムアルデヒド、アセトアルデヒドなどのアルデヒド類及びアセトン、アクロレインなどのケトン類のカルボニル化合物による環境への影響等が社会問題となっている。例えば住居の気密化に伴って建材や家具などから放散するカルボニル化合物による住環境や作業環境への影響等が社会問題となっている。このような問題の対策を検討するためには先ず大気中のカルボニル化合物の量を測定する必要があり、従って、室内その他の大気中におけるカルボニル化合物の量を簡便に測定できる方法の開発が望まれている。

本発明者らは、有効成分としてO-(ハロアルコキシベンジル)ヒドロキシアミン系化合物を用い、該化合物を陽イオン交換体に保持してなるカルボニル化合物捕集材を提案し、該捕集材が微量のカルボニル化合物を定量できることを報告している(特許文献1)。

具体的には、該捕集材がカルボニル化合物を捕集したのち該捕集材を有機溶媒で洗浄すると、O-(ハロアルコキシベンジル)ヒドロキシアミン系化合物とカルボニル化合物とがイミン化合物を形成し、該イミン化合物を含む有機溶媒をガスクロマトグラフィー質量分析計(GC/MS)で定量する方法を報告した。

【0003】

【特許文献1】特開2002-195990号公報(公開日 平成14年 7月10日)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

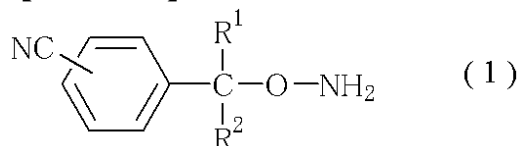
本発明の目的は、上記公報に記載のO-(ハロアルコキシベンジル)ヒドロキシアミン系化合物と同等程度にカルボニル化合物の微量分析が可能になるとともに、さらに簡便な分析方法であるUV検出器を具備する液体クロマトグラフィーによってカルボニル化合物の定量が可能なカルボニル化合物捕集材及び該捕集材に好適な有効成分を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明は、式(1)で表されるシアノ基含有ベンジルヒドロキシアミン化合物及び該化合物を陽イオン交換体に保持してなるカルボニル化合物捕集材である。

【0006】



[式中、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に、水素原子又はアルキル基を表す。芳香族基の水素原子は、アルキル基、ハロゲン原子、ハロアルキル基、アルコキシ基、ハロアルコキシ基、アリール基、ニトロ基、又はシアノ基で置換されていてもよい。]

【発明の効果】

【0007】

カルボニル化合物を捕集する前に本発明のカルボニル化合物捕集材をアセトニトリルなど親水性溶媒で洗浄すると、測定前に反応したカルボニル化合物の誘導体が溶出され、未反応の有効成分であるシアノ基含有ベンジルヒドロキシアミン化合物は、強く陽イオン交

10

20

30

40

50

換体に保持されており、測定前のカルボニル化合物を排除して試料中の低濃度（微量）カルボニル化合物のみが有効成分と反応することから、結果として、試料中の低濃度（微量）カルボニル化合物を正確に定量することができる。

また、本発明の有効成分とカルボニル化合物とから誘導されるイミン化合物は、紫外光に対して吸光するという特性を有することから、微量分析が可能であり、さらに簡便な分析方法であるUV検出器を具備した液体クロマトグラフィを用いて定量することができ、結果として、試料中の低濃度（微量）カルボニル化合物を正確に定量することができる。

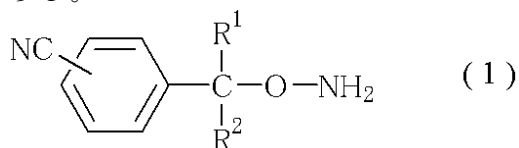
【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

以下、本発明を詳細に説明する。

10

本発明のシアノ基含有ベンジルヒドロキシアミン化合物は式（1）で表される化合物である。



【0009】

式中、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～8程度のアルキル基を表し、中でも、いずれも水素原子であることが好ましい。また、芳香族基の水素原子は、炭素数1～8程度、好ましくは炭素数1～4程度のアルキル基；塩素、フッ素などのハロゲン原子、好ましくはフッ素原子；ハロゲン原子と炭素数1～4程度のアルキル基とからなるハロアルキル基、好ましくはトルフルオロメチル基；炭素数1～4程度のアルコキシ基；炭素数6～10程度のアルキル基がさらに結合していてもよいアリール基；ニトロ基；又はシアノ基で置換されていてもよい。

20

【0010】

中でも、 $\text{O}-(4\text{-シアノベンジル})$ ヒドロキシルアミン、 $\text{O}-(4\text{-シアノ-2-ニトロベンジル})$ ヒドロキシルアミン、 $\text{O}-(4\text{-シアノ-2-メトキシベンジル})$ ヒドロキシルアミン、 $\text{O}-(4\text{-シアノ-2-エトキシベンジル})$ ヒドロキシルアミン、 $\text{O}-(4\text{-シアノ-2-イソプロポキシベンジル})$ ヒドロキシルアミンなどが取扱いの容易さから好ましく、とりわけ合成の容易さから、アルコキシ基を有する化合物が好ましく、中でもとりわけ、 $\text{O}-(4\text{-シアノ-2-メトキシベンジル})$ ヒドロキシアミン、 $\text{O}-(4\text{-シアノ-2-エトキシベンジル})$ ヒドロキシアミンが好適である。

30

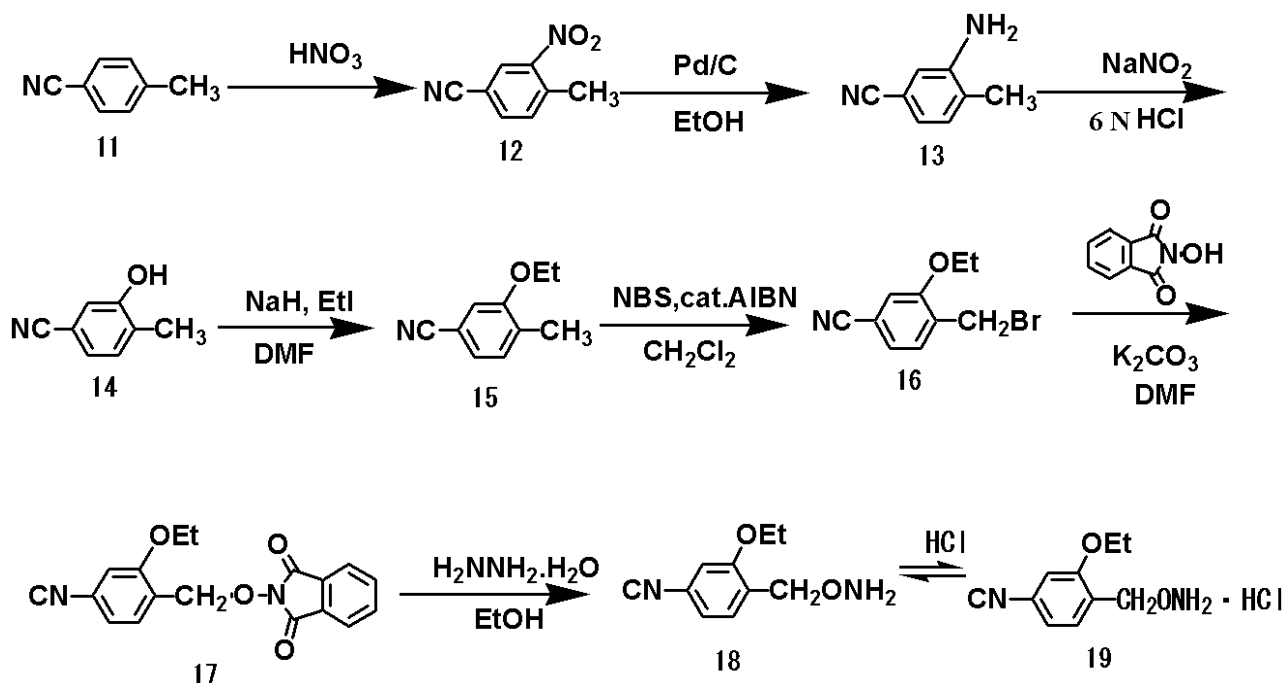
【0011】

シアノ基含有ベンジルヒドロキシアミン化合物（1）の製造方法を $\text{O}-(4\text{-シアノ-2-エトキシベンジル})$ ヒドロキシアミンを例にすると、下記反応式のように、シアノトルエンから相当するアルコキシ基を導入するのに容易なシアノクレゾール（14）などを経て合成する方法などを挙げることができる。

また、式（18）に、さらに、塩酸、硫酸、リン酸などの鉱酸を反応させた鉱酸塩（例えば、式（19）は、 $\text{O}-(4\text{-シアノ-2-エトキシベンジル})$ ヒドロキシアミンの塩酸塩を表す。）を用いると、再結晶により容易に精製できる。従って、式（18）のようなシアノ基含有ベンジルヒドロキシアミン化合物（1）を製造後、ただちに用いるよりも、シアノ基含有ベンジルヒドロキシアミン化合物（1）の鉱酸塩として精製したのち、アンモニア水などで中和して、シアノ基含有ベンジルヒドロキシアミン化合物（1）として用いる方法が推奨される。

40

【0012】



10

【0013】

本発明において用いられる陽イオン交換体とは、樹脂、セルロース、シリカゲル等の高分子基体に陽イオン交換基、即ち対イオンが陽イオンである基を導入したものを意味する。該高分子基体が樹脂の場合、即ち、陽イオン交換体が陽イオン交換樹脂である場合の陽イオン交換基としては、例えばスルホン酸やカルボン酸等の基が挙げられるが、スルホン酸基が好ましい。高分子基体としては、架橋ポリスチレンのようなスチレン系の樹脂が好ましいが、アクリル酸系、メタクリル酸系等の樹脂であってもよい。また、高分子基体がセルロースの場合、即ち、セルロースに陽イオン交換基を導入した陽イオン交換体の場合、陽イオン交換基としては、スルホエチル基、ホスホメチル基、リン酸基、カルボキシメチル基等の基が挙げられるが、スルホエチル基の導入された強酸性交換体が好ましい。さらに、高分子基体がシリカゲルの場合、陽イオン交換基としては、ベンゼンスルホン酸、プロピルスルホン酸、カルボン酸等の基が挙げられるが、ベンゼンスルホン酸基の導入されたものが好ましい。陽イオン交換体としては、スルホン酸型の陽イオン交換体をシリカゲルと化学結合したものが特に好ましい。

20

30

【0014】

シアノ基含有ベンジルヒドロキシアミン化合物（1）は、取扱いの容易さから、通常、親水性溶媒及び水と混合し、化合物（1）の濃度が1～30wt%である溶液として用いる。該溶液が1wt%以上であれば混合が容易である傾向があることから好ましく、30wt%以下であれば化合物（1）の溶解性が優れる傾向があることから好ましい。

また、親水性溶媒と水との混合比率としては、通常、親水性溶媒100容量部に対し、水20～50容量部程度である。

【0015】

ここで、親水性溶媒としては、低級脂肪族ニトリル、低級アルコール、低級脂肪族エーテル又は低級環状エーテルが例示される。本明細書において、低級脂肪族ニトリルとは炭素数が約6以下の脂肪族ニトリル例えばアセトニトリル等を、低級アルコールとは炭素数が約5以下のアルコール例えばメチルアルコールやエチルアルコール等を、低級脂肪族エーテルとは炭素数が約10以下の脂肪族エーテルを、また低級環状エーテルとは炭素数が約6以下の環状エーテル例えばテトラヒドロフラン等を意味する。これらの親水性溶媒の中では、アセトニトリル、メチルアルコール等が好ましく、特にアセトニトリルが好ましい。

40

【0016】

本発明のカルボニル化合物捕集材とは、前記シアノ基含有ベンジルヒドロキシアミン化

50

合物（１）を陽イオン交換体に保持してなるものである。

カルボニル化合物捕集材の製造方法としては、例えば、（ア）予め、親水性溶媒で洗浄、乾燥した陽イオン交換体に、前記化合物（１）を含む溶液を混合して０．５～１２０分程度、好ましくは５～６０分程度攪拌し、濾過、乾燥する方法。（イ）カラムなどに充填された陽イオン交換体を親水性溶媒で洗浄したのち、前記化合物（１）を含む水溶液を該カラムに循環させる方法などが挙げられる。中でも（ア）の方法が、大量のカルボニル化合物捕集材を簡便かつ短時間に処理することができることから好ましい。

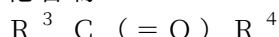
【００１７】

シアノ基含有ベンジルヒドロキシアミン化合物（１）の使用量としては、陽イオン交換体１００重量部に対し、通常、０．０１～５重量部程度、好ましくは０．２～２．５重量部程度である。０．０１重量部以上であるとカルボニル化合物を十分に捕集できる傾向があることから好ましく、５重量部以下であるとブランク値を低く維持できる傾向があることから好ましい。

10

【００１８】

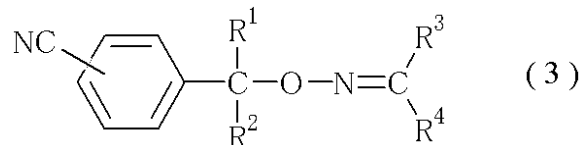
カルボニル化合物の定量方法としては、まず、カルボニル化合物捕集材を親水性溶媒で洗浄し、減圧下などの清浄な状態で乾燥したのち、空気試料中又は水中試料の下記カルボニル化合物



〔式中、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数１～８程度のアシル基又は炭素数１～８程度のアリール基を表す。〕

20

をカルボニル化合物捕集材に接触させ、式（３）



〔式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は前記と同じ意味を表す。芳香族基の水素原子は、アシル基、ハロゲン原子、ハロアシル基、アルコキシ基、ハロアルコキシ基、アリール基、ニトロ基、又はシアノ基で置換されていてもよい。〕

で表される誘導体（３）を得て、該誘導体を含むカルボニル化合物捕集材から親水性溶媒で洗浄して誘導体（３）を溶出させ、得られた誘導体（３）を含む洗浄液をキャピラリー GC/MS などのガスクロマトグラフィ、液体クロマトグラフィなどで定量する方法などが挙げられる。

30

【００１９】

ここで、カルボニル化合物を捕集する前に捕集材を洗浄することにより、捕集材の製造時等に反応したカルボニル化合物を溶出させることができることから、測定値のばらつきを著しく低減させることができ、結果として、測定時には低濃度（微量）のカルボニル化合物を正確に定量することができる。そして、未反応のシアノ基含有ベンジルヒドロキシアミン化合物（１）は、親水性溶媒では溶出することなく、定量に供することができることから好適である。尚、上記洗浄及び乾燥は、測定直前に実施してもよいが、例えば、カルボニル化合物捕集材を捕集管に充填する場合、捕集管を製造した後に洗浄及び乾燥を実施し、その後、アルミラミネート袋、缶などの非通気性材料で密封して得られるカルボニル化合物定量キットとして用いると、取扱いが容易な上、測定値のばらつきが問題になるほど汚染されることがないことから好ましい。

40

捕集材の洗浄は、通常、カルボニル化合物捕集材１重量部に対し、５～２０重量部程度の親水性溶媒を１～２回程度用いる。上記程度の量や回数により、測定値のばらつきの少ない捕集管を得ることができる。

【００２０】

また、 $[R^3-C(=O)-R^4]$ で表されるカルボニル化合物、すなわち、本発明で定量し得るカルボニル化合物の具体例としては、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、アセトン、アクロレイン、ブタノン、バレルアルデヒド、ベンジルアルデヒド、ヘプタアルデ

50

ヒドなどが挙げられる。

【0021】

また、 $[R^3 C(=O)R^4]$ で表されるカルボニル化合物、すなわち、本発明で定量し得るカルボニル化合物の具体例としては、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、アセトン、アクロレイン、ブタノン、バレルアルデヒド、ベンジルアルデヒド、ヘプタアルデヒドなどが挙げられる。

【0022】

カルボニル化合物 $[R^3 C(=O)R^4]$ の具体的な定量方法としては、例えば、通気性を有する容器に、カルボニル化合物捕集材を充填してなる捕集管を用いて、空気試料からカルボニル化合物を捕集したのち、該捕集管から誘導体 (3) を取り出して、定量する方法などが挙げられる。具体的には、捕集管がアクティブサンプラーによる定量方法を代表例として以下に説明する。まず、内径 3 ~ 15 mm、長さ 1 ~ 10 cm 程度の管状容器である捕集管に、空気試料が十分に流通する程度にカルボニル化合物捕集材を充填し、カルボニル化合物捕集材が保持することのできるフィルターで栓をする。次に、得られたものを親水性溶媒で洗浄し乾燥して、カルボニル化合物捕集管を調製する。該捕集管は、通常、密封下で保存する。次いで、空気試料雰囲気下で密封を解き、ポンプを接続し、ポンプの吸引速度は 0.01 ~ 1.5 l/min 程度で空気試料を採取する。続いて、該捕集管を親水性溶媒で洗浄して誘導体 (3) と親水性溶媒とを含む溶液を得る。最後に該溶液を液体クロマトグラフィ、ガスクロマトグラフィ等により分析する。

上記方法の如く、ポンプで空気試料を採取するアクティブサンプラーによる定量方法のほか、多孔室管などのように全体又は主要部分が通気性を有する容器にカルボニル化合物捕集材を充填してなる捕集管を調製し、該捕集管を空気試料に静置することにより採取したのち、同様に定量する方法、すなわち、パッシブサンプラーによる定量方法などが例示される。

【0023】

本発明の誘導体 (3) は、キャピラリー GC/MS などのガスクロマトグラフィでも定量可能であるが、紫外光を吸収するという誘導体 (3) の特性により、分析方法としては、キャピラリー GC/MS と同等程度に微量分析が可能であり、さらに取扱いが簡便である UV 検出器を具備した液体クロマトグラフィで分析することができる。

なお、カルボニル化合物の定量は、予め、カルボニル化合物とシアノ基含有ベンジルヒドロキシアミン化合物 (1) とが反応して得られる誘導体 (3) を別途調製し、上記クロマトグラフを絶対検量線法、内部標準法などによって定量すればよい。

【実施例】

【0024】

以下、本発明を実施例にてより具体的に説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。

＜シアノ基含有ベンジルヒドロキシアミン化合物 (1) の製造例＞

(4-シアノ-2-ニトロトルエン (12) の合成例)

反応器に、発煙硝酸 (300 ml、7.2 mol) を入れ、氷点下にて 4-シアノトルエン (11) (120.0 g、1.02 mol) を滴下し、そのまま、1 時間攪拌した。反応液に氷水を加え析出した淡黄色固形物を濾取した。このものを風乾し、含水の 4-シアノ-2-ニトロトルエン (12) (300 g) を得た。

1H -NMR (δ , ppm, $CDCl_3$) ... 2.70(3H, s)、7.52(1H, d)、7.79(1H, dd)、8.28(1H, d)

【0025】

(4-シアノ-2-アミノトルエン (13) の合成例)

反応器に 4-シアノ-2-ニトロトルエン (12) (300 g) 及びエタノールを入れ、10%パラジウム/カーボン (9.5 g) を加えて室温にて水素接触還元反応を行った。水素の吸引がなくなると濾過にてパラジウム/カーボンを取除いたのち、濾液から溶媒を留去し、4-シアノ-2-アミノトルエン (13) (132.5 g、(11) からの収率 98%) を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (δ , ppm, CDCl_3) $\cdots$ 2.00(3H, s)、3.81(2H, brs)、6.89(1H, d)、6.97(1H, d)、7.10(1H, d)

【0026】

(4-シアノ-2-ヒドロキシトルエン(14)の合成例)

反応器に4-シアノ-2-アミノトルエン(13)(132.0g、1.0mol)及び6N塩酸水溶液(800ml)を入れ、氷冷された亜硝酸ナトリウム(76.0g、1.1mol)を水(320ml)に溶解した水溶液を1.5時間かけて滴下したのち、さらに還流下にて約20時間攪拌した。反応液にトルエンを加えて抽出した後、トルエン層に酸化ナトリウム水溶液を加えて、水層をアルカリ性にした。得られた水層を濃塩酸にて酸性としたのち酢酸エチルにて抽出した。得られた酢酸エチル層を飽和食塩水にて洗浄し、乾燥、減圧下溶媒を留去して、4-シアノ-2-ヒドロキシトルエン(14)(91.6g、(13)からの収率69%)を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (δ , ppm, CDCl_3) $\cdots$ 2.31(3H, s)、6.25(1H, s)、7.05~7.22(3H, m)

【0027】

(4-シアノ-2-エトキシトルエン(15)の合成例)

反応器に60%水素化ナトリウム(4.8g、0.12mol)及びN,N'-ジメチルホルムアミド(40ml)を仕込み、氷浴にて4-シアノ-2-ヒドロキシトルエン(14)(13.3g、0.1mol)をN,N'-ジメチルホルムアミド(40ml)で溶解した溶液を滴下し、室温で1.0時間攪拌した。続いて、氷浴にてヨウ化エチル(18.7g、0.12mol)を滴下し、室温で1.5時間攪拌した。反応液に水を加えて酢酸エチルにて抽出後、飽和食塩水で洗浄し、乾燥したのち減圧下溶媒を留去して、4-シアノ-2-エトキシトルエン(15)(16.1g、(14)からの収率99%)を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (δ , ppm, CDCl_3) $\cdots$ 1.45(3H, t)、2.26(3H, s)、4.04(2H, q)、7.00(1H, s)、7.14(1H, d)、7.19(1H, d)

【0028】

(4-シアノ-2-エトキシ- α -ブロモトルエン(16)の合成例)

反応器に4-シアノ-2-エトキシトルエン(15)(16.0g、0.1mol)及び1,2-ジクロロエタン(160ml)を仕込み、室温にて2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)(800mg)及びN-ブロモコハク酸イミド(19.4g、0.11mol)を加えて、80℃~90℃にて1時間攪拌した。反応液にヘキサンを加えて析出した固形物を濾取した。得られた濾液を濃縮し4-シアノ-2-エトキシ- α -ブロモトルエン(16)(20.3g、(15)からの収率85%)を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (δ , ppm, CDCl_3) $\cdots$ 1.50(3H, t)、4.12(2H, q)、4.52(2H, s)、7.09(1H, d)、7.21(1H, dd)、7.42(1H, d)

【0029】

(4-シアノ-2-エトキシ- α -ヒドロキシフタルイミドトルエン(17)の合成例)

反応器に4-シアノ-2-エトキシ- α -ブロモトルエン(16)(20.2g、0.084mol)及びN,N'-ジメチルホルムアミド(200ml)を仕込み、N-ヒドロキシフタルイミド(14.4g、0.088mol)及び無水炭酸カリウム(12.2g、0.088mol)を加えて、約80℃にて2時間攪拌した。反応液に水を加えて、析出した固形物を濾取した。このものを乾燥し、4-シアノ-2-エトキシ- α -ヒドロキシフタルイミドトルエン(17)(27.0g、(16)からの収率99%)を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (δ , ppm, CDCl_3) $\cdots$ 1.39(3H, t)、4.02(2H, q)、5.31(2H, s)、7.07(1H, s)、7.27(1H, d)、7.65(1H, d)、7.72~7.84(4H, m)

【0030】

(O-(4-シアノ-2-エトキシベンジル)ヒドロキシアミン(18)の合成例)

反応器に4-シアノ-2-エトキシ- α -ヒドロキシフタルイミドトルエン(17)(27.0g、0.084mol)及びエタノール(270ml)を仕込み、ヒドラジン・一水和物(4.6g、0.091mol)を加えて、約80℃にて2時間攪拌した。析

出した白色固形物を濾過にて除去し、得られた濾液を減圧下に溶媒を留去した。次に、酢酸エチルを加え希炭酸ナトリウム水溶液で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧下溶媒を留去し、O-(4-シアノ-2-エトキシベンジル)ヒドロキシアミン(18)(13.4g、(17)からの収率83%)を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (δ , ppm, CDCl_3) $\cdots$ 1.45(3H, t)、4.06(2H, q)、4.79(2H, s)、5.54(2H, brs)、7.07(1H, d)、7.26(1H, dd)、7.45(1H, d)

【0031】

(O-(4-シアノ-2-エトキシベンジル)ヒドロキシアミン塩酸塩(19)の合成例)

反応器に、O-(4-シアノ-2-エトキシベンジル)ヒドロキシアミン(18)(13.4g、0.042mol)及びジエチルエーテル(260ml)を仕込み、塩酸ガスを吹き込み、0.5時間攪拌した。析出した白色固形物を濾取し、濾取物をジエチルエーテルにて洗浄後、乾燥した。水とアセトニトリルの混合溶媒より再結晶を行い、白色針状結晶のO-(4-シアノ-2-エトキシベンジル)ヒドロキシアミン塩酸塩(19)(11.3g、(18)からの収率71%)を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (δ , ppm, D_2O) $\cdots$ 1.42(3H, t)、4.17(2H, q)、5.15(2H, s)、7.40(1H, d)、7.42(1H, s)、7.53(1H, d)

【0032】

<カルボニル化合物捕集材の製造例>

反応器にボンデシルSCXゲル(36g、バリアン(Varian)社製化学結合型シリカゲル;ベンゼンスルホン酸型陽イオン交換体、 $120\mu\text{m}$)、アセトニトリル(70ml)及びイオン交換水(70ml)を仕込み、しばらく攪拌したのち、前記O-(4-シアノ-2-エトキシベンジル)ヒドロキシアミン塩酸塩(19)(550mg、2.41mmol)、アセトニトリル(6ml)及びイオン交換水(12ml)を含む混合溶液を滴下し、室温にて1時間攪拌した。反応液を濾過にて溶媒を除き、さらに濾上物をアセトニトリルにて洗浄した。濾上ものを回収し乾燥後、O-(4-シアノ-2-エトキシベンジル)ヒドロキシアミンと陽イオン交換体とを含むカルボニル化合物捕集材11.8gを得た。

【0033】

<カルボニル化合物捕集管の製造例>

図1に示すような内径10.5mm、長さ30mmのポリエチレン製の容器に前記のカルボニル化合物捕集材(450mg)を充填した。尚、該容器は、ポリプロピレン製フィルター(細孔径 $50\mu\text{m}$)で栓をして捕集材を保持した。このものを窒素気流下にてグローブボックス内でアセトニトリル(5ml)で洗浄し、真空ポンプで約 40°C にて4時間乾燥し、カルボニル化合物捕集管を得た。上下の吸引口に密封し、さらにアルミラミネート袋に収めて密封した。

得られた捕集管にアセトニトリル/28%アンモニア水=100/3(10ml)を通してO-(4-シアノ-2-エトキシベンジル)ヒドロキシアミン(18)を溶出させ、下記の条件にて定量した結果、4.5mgが溶出されることが観測された。

【0034】

<分析条件>

カラム : SUMIPAX ODS A-212

$5\mu\text{m}$ $6\text{mm}\phi\times 150\text{mm}$

移動相 : アセトニトリル/水=50/50

流量 : $1.0\text{mL}/\text{min}$

測定波長 : 240nm (UV)

温度 : 40°C

注入量 : $1\mu\text{l}$

【0035】

<誘導体(3)の製造例>

10

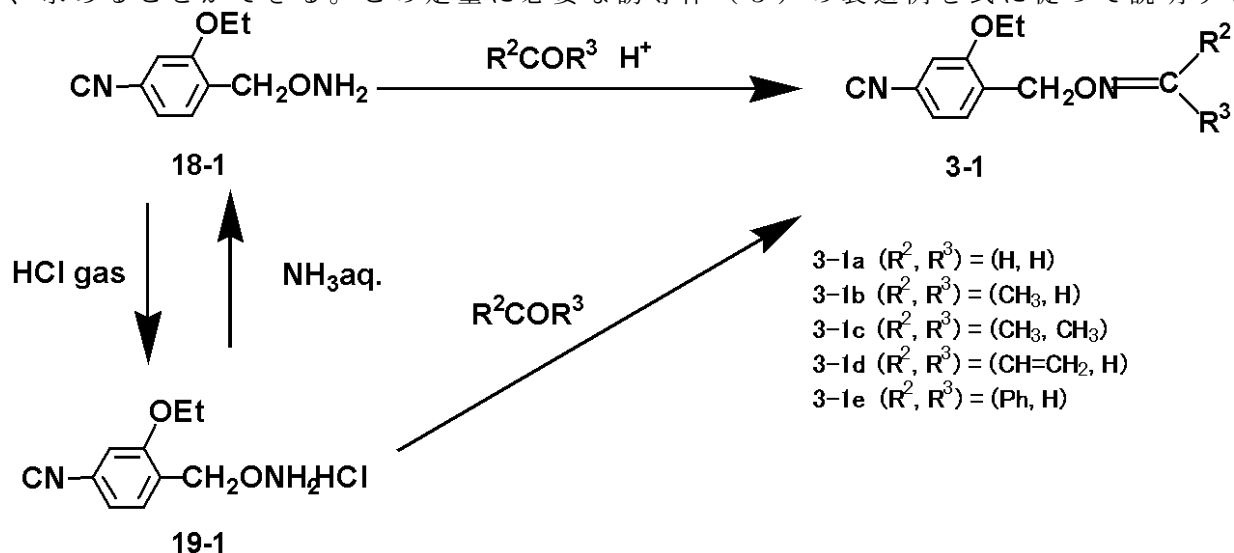
20

30

40

50

空気試料におけるカルボニル化合物の含有量は、カルボニル化合物とベンジルヒドロキシアミン系化合物（１）の鉍酸塩が反応して得られる誘導体（３）を定量することにより、求めることができる。この定量に必要な誘導体（３）の製造例を式に従って説明する。



10

【 0 0 3 6 】

< (3 - 1 a) の合成例 >

Ｏ－（４－シアノ－２－エトキシベンジル）ヒドロキシアミン塩酸塩（19-1、2.7 g、0.012 mol）、メタノール（20 ml）及び水（20 ml）を仕込み、36%ホルムアルデヒド水溶液を加えて、室温にて2.0時間攪拌した。反応混合液に水を加え酢酸エチルにて抽出し、飽和食塩水にて洗浄した。得られた酢酸エチル層を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧下溶媒を留去した。このものをヘキサン／酢酸エチル系でシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、Ｏ－（４－シアノ－２－エトキシベンジル）ヒドロキシアミンリン－ホルムアルデヒド誘導体（3-1a、2.2 g、収率96%）を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (δ , ppm, CDCl_3) ... 1.45(3H, t)、4.06(2H, q)、5.21(2H, s)、6.51(1H, q)、7.05~7.50(3H, m)

20

30

【 0 0 3 7 】

Ｏ－（４－シアノ－２－エトキシベンジル）ヒドロキシアミンリン－ホルムアルデヒド誘導体（3-1a）の紫外線吸収（UV）スペクトルを図2に示した。3-1aの化合物は240 nm周辺に比較的高い吸収波長が特徴的に存在し、後述するように、UV検出器を具備した液体クロマトグラフィーで容易に同定及び定量することができることがわかる。

参考に、特許文献1に記載されたＯ－（４－トリフルオロベンジル）ヒドロキシアミン－ホルムアルデヒド誘導体の紫外線吸収（UV）スペクトルを図3に示した。紫外線の210 nm付近はさまざまな有機化合物が吸収することが知られており、210 nm付近の波長しか認められない該誘導体は、UV検出器を具備した液体クロマトグラフィーで同定及び定量が困難であることがわかる。

40

【 0 0 3 8 】

< 誘導体（3-1b）の合成例 >

アセトアルデヒドを用いる以外は、誘導体（3-1a）の合成例と同様にして、誘導体（syn体及びanti体の混合物）（3-1b、660 mg、収率64%）を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (δ , ppm, CDCl_3) ... 1.44(3H, t)、1.86及び1.93(3H, d)、4.05(2H, q)、5.13及び5.20(2H, s)、6.83及び7.54(1H, q)、7.04~7.48(3H, m)

【 0 0 3 9 】

< (3 - 1 c) の合成例 >

アセトンを用いる以外は、誘導体（3-1a）の合成例と同様にして、誘導体（3-1c、400 mg、収率78%）を得た。

50

$^1\text{H-NMR}$ (δ , ppm, CDCl_3) $\cdots$ 1.43(3H, t)、1.89(3H, s)、1.96(3H, s)、4.05(2H, q)、5.15(2H, s)、7.04~7.43(3H, m)

【0040】

<誘導体(3-1d)の合成例>

アクロレインを用いる以外は、誘導体(3-1a)の合成例と同様にして、誘導体(syn体及びanti体の混合物)(3-1d、450mg、収率89%)を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (δ , ppm, CDCl_3) $\cdots$ 1.44(3H, t)、4.05(2H, q)、5.20及び5.23(2H, s)、5.55及び5.63(2H, dとs)、6.34~6.48(1H, m)、7.04~7.45(3H, m)、7.84(1H, d)

【0041】

<誘導体(3-1e)の合成例>

ベンズアルデヒドを用いる以外は、(3-1a)の合成例と同様にして、誘導体(syn体及びanti体の混合物)(3-1e、400mg、収率55%)を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (δ , ppm, CDCl_3) $\cdots$ 1.46(3H, t)、4.08(2H, q)、5.30及び5.35(2H, s)、7.08及び8.20(1H, s)、7.23~7.61(8H, m)

【0042】

<ホルムアルデヒド標準ガスによる捕集試験>

ガステック社製標準ガス発生装置を用いてパラホルムアルデヒドを熱分解して発生させたホルムアルデヒドを高純度の空気ボンベから一定流量で希釈しガス濃度を約50~60ppbに調整した空気試料1~2を調整した。前記カルボニル化合物捕集管を2連結して、該空気試料を500ml/minの割合で30分間捕集した。捕集後、捕集管のそれぞれにアセトニトリル(5ml)を通して、ホルムアルデヒド誘導体を溶出し、得られた液体20 μl を<カルボニル化合物捕集管の製造例>に示す分析条件と同様に液体クロマトグラフィーで分析した。別途、前記誘導体(3-1a)を標準品として絶対検量線法により定量した。

【0043】

【表1】

空気試料	発生させたHCHO濃度 ¹⁾ (ppb)	サンプラー		
		1段目のHCHO濃度 (ppb)	2段目のHCHO濃度 (ppb)	反応収率 ²⁾ (%)
1	56ppb	55.4	0	98.9
2	60ppb	60.2	0	100

1) ウォーターズ社製のDNPHサンプラーにより定量したホルムアルデヒド濃度

2) 発生させた濃度を100とした時、サンプラーの1段目と2段目の合計値の反応収率

表1のホルムアルデヒド捕集試験結果から1段目にすべてのホルムアルデヒドが捕集され、捕集効率および反応収率ともに良好な結果を得た。

【産業上の利用可能性】

【0044】

本発明のカルボニル化合物捕集材を用いることにより、家屋室内、ビル、工場、廃棄物処理場などの空間大気、自然環境下の大気、自動車の排気ガスなどの大気試料中や、上下水道、河川、海水、産業排水などの液体試料中に含まれるホルムアルデヒド、アセトアルデヒドなどのアルデヒド類及びアセトン、アクロレインなどのケトン類のカルボニル化合物が微量であっても定量することができる。

【図面の簡単な説明】

【0045】

【図1】 本発明の実施例に用いられたカルボニル化合物捕集管

【図2】 O-(4-シアノ-2-エトキシベンジル)ヒドロキシアミンリン-ホルムアル

10

20

30

40

50

デヒド誘導体のUVスペクトル

【図3】特許文献1に記載のO-(4-トリフルオロベンジル)ヒドロキシアミン-ホルムアルデヒド誘導体のUVスペクトル

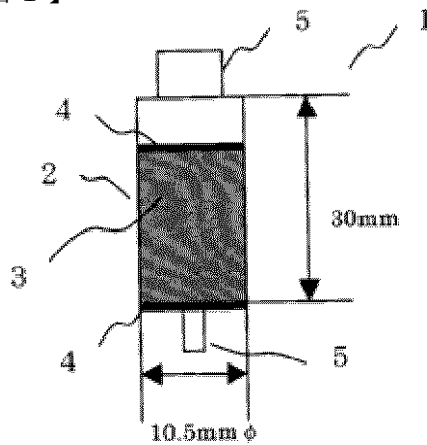
【符号の説明】

【0046】

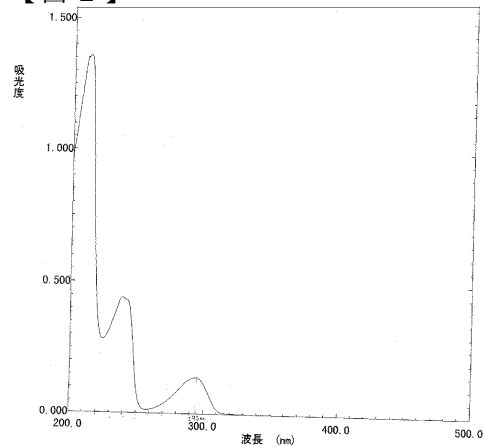
- 1：カルボニル化合物捕集管
- 2：容器（ポリエチレン製）
- 3：カルボニル化合物捕集材
- 4：ポリプロピレン製フィルター
- 5：吸引口

10

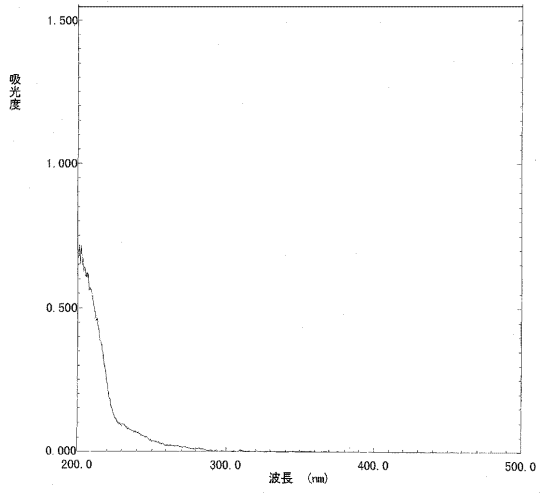
【図1】



【図2】



【図 3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C O 7 C 47/54	C O 7 C 47/54	
G O 1 N 1/10	G O 1 N 1/10	C
G O 1 N 30/00	G O 1 N 30/00	E
G O 1 N 30/26	G O 1 N 30/26	A
G O 1 N 30/48	G O 1 N 30/48	L
G O 1 N 30/50	G O 1 N 30/48	P
G O 1 N 30/60	G O 1 N 30/48	T
G O 1 N 30/74	G O 1 N 30/50	
G O 1 N 31/00	G O 1 N 30/60	A
G O 1 N 31/22	G O 1 N 30/74	E
	G O 1 N 31/00	V
	G O 1 N 31/00	Y
	G O 1 N 31/22	1 2 2

(72)発明者 島尻 はつみ

大阪府大阪市此花区春日出中 3 丁目 1 番 1 3 5 号 株式会社住化分析センター内

(72)発明者 杉原 輝一

大阪府大阪市此花区春日出中 3 丁目 1 番 1 3 5 号 株式会社住化分析センター内

F ターム(参考) 2G042 AA00 BD08 BD09 CA01 CB01 DA10 EA02 FA20 FB05 HA10
 2G052 AB11 AB27 AD03 AD23 AD43 BA14 BA21 CA03 CA12 DA22
 EA05 ED06 ED07 FC02 FC15 GA24 GA27 JA04 JA09
 4H006 AA01 AA03 AB81