

厚生労働科学研究費補助金（化学物質リスク研究事業）
分担研究報告書

Ⅱ－１．１．炭素系吸着剤の常温吸着・熱脱離特性の測定

分担研究者 大坪 泰文 千葉大学 工学部 教授
内山 茂久 千葉大学 工学部 非常勤講師
協力研究者 松島江里香 国立医薬品食品衛生研究所
環境衛生化学部 協力研究員
浅井 佳祐 千葉大学大学院 自然科学研究科

研究要旨 空气中化学物質の定性、定量分析のために、捕集剤として多くの種類の炭素系吸着剤が利用されている。しかし、個々の吸着剤に関して、測定対象物質による吸着や脱離などの基礎特性は明らかにされていない。本研究では、各種炭素系吸着剤の化学物質ごとの破過曲線を測定することにより吸着特性を検討した。また、吸着した化学物質の熱脱離による挙動も測定した。 α -ピネンとトルエンのカーボンモレキュラーシープ類に対する破過曲線では、カーボシープ SIII の α -ピネンに対する破過容量が 0.19 mg/g (0.035 ml/g) と非常に小さく、他の吸着剤に比べてほとんど吸着していないことが明らかになった。カーボシープ SIII とカーボシープ G の破過容量は、それぞれ 290, 270 mg/g (53, 49 ml/g) と比較的近い値を示した。これは、表面積やポアサイズが近似しているためと考えられる。トルエンの場合では、 α -ピネンと比べて吸着剤の種類による破過容量の差異が小さかった。中でもカーボシープ SIII の破過容量は 290 mg/g (78 ml/g) となり、カーボシープ S□ の破過容量 320 mg/g (87 ml/g) に近い値となった。また、グラファイトカーボン類の場合には、トルエンに比べて α -ピネンの破過容量が全体的に大きい値を示した。一方、熱脱離特性では、表面積の大きい吸着剤ほど脱離には高い温度と多くのパージガスを要することが明らかになった。したがって、空气中の化学物質を分析する際には、測定対象成分の吸脱着特性を予め測定しておく必要がある。

A 研究目的

大気試料の捕集は、吸着剤を用いる固体捕集法とキャニスターを用いる容器法に大別することができる。そして、吸着剤としては合成樹脂系吸着剤や炭素系合成吸着剤など多種類使用されている。

合成樹脂系吸着剤は GC あるいは LC 用の吸着剤を転用、または、捕集剤とし

て改良されたものが多く使用されている。テナックス樹脂は耐熱性の 2,6-ジフェニレンオキサイド重合体で、大気中の中～高沸点物質常温吸着/熱脱離用として、従来より使用されている。分類としては多孔性樹脂に区分されるが、ポリマーの一次粒子が集合した形態であり、正確な意味での多孔性樹脂ではない。現在大気捕

集にはテナックス TA が広く使用されているが、化学的な構造はフェニル基が疎水性吸着、酸素部位が極性吸着、さらに高分子末端の水酸基が水素結合由来の相互作用を行うといった複合的な保持構造を持つ。無機系吸着剤としては、珪酸マグネシウムであるフロリジルや活性アルミナなどが使用されることがあるが、現在求められている微量有機物質測定の捕集剤としては多くの制限がある。シリカゲルは各種の表面積、細孔、表面状態の異なるタイプが市販されている。作業環境大気捕集等で高極性物質捕集/溶媒脱離に用いられ、非常に高い極性を持つが低極性物質に対しての保持力はそれほど大きくない。また、200℃以上の加熱により結晶の転移を起こし不可逆な特性変化を生じるため、熱脱離法には向かない。

炭素系吸着剤は一般に疎水性で広い表面積を持ち、分子間引力によって分子を吸着する。炭素系吸着剤は天然物あるいは合成樹脂の加熱分解によって得られた炭素原子からなるが、加熱条件によって炭素原子の基本骨格が異なる。炭素原子は加熱温度が高くなるに従い、原子間の距離が長くなり結晶化する。同一原料であれば、焼成温度が高まるにつれ水素原子の残存量が減少し、疎水性が高まり、結晶化が進むことで残存表面積は減少する。グラファイト化した炭素は活性炭とは大きく異なる表面積や特性を持つため、活性炭とは区別しグラファイトカーボンブラックと呼ばれている。合成系の炭素系吸着剤は天然物を原料とした活性炭とは大きく異なり、合成樹脂の加熱によって生産された不純物を含まない均質の高純度炭素からなる。また、出発原料、加熱条件等により表面積、炭素原子の状態、細孔等が制御されている。これらの表面積や細孔を制御した炭素系吸着剤はカー

ボンモレキュラーシブと呼ばれている。

本研究では、これらの吸着剤の様々な化学物質に対する常温吸着特性、熱脱離特性を測定することにより、大気試料の最善の捕集・分析方法を検討した。

B. 研究方法

1. 吸着剤

本研究で使用した吸着剤は、ポーラス・カーボンモレキュラーシブ類 11 種、グラファイトカーボン類 6 種、ポーラス・ポリマー類 2 種の計 19 種類（全てスペルコ社製）である。各吸着剤の特性を Table 1 に示す。各吸着剤 100 mg を ATD-tube（パーキンエルマー社製）に充填し、両端に石英ウールを詰めた後、純ヘリウムガスを 20 ml/min の流速で流しながら、310℃で 8 時間コンディショニングを行った。

2. 吸着特性の測定

吸着特性測定装置の概要を Fig. 1 に示す。30℃に設定した GC の恒温槽内に、100 mg の吸着剤を充填した ATD-tube を設置する。100 ppm の標準ガスを一定の流速(100 ml/min)で通過させ、通過ガスの一部をキャピラリーカラム（素管）により MS に導入する構成である。キャピラリーカラムは内径 0.1 mm、長さ 6 m で、内面をシラン処理してあるものを使用し、一端を MS、もう一端を ATD-tube の出口に接続した。MS の真空度により、キャピラリーカラム流速は 0.5 ml/min 程度に制御された。吸着剤を通過したガスのほとんどは活性炭でトラップされた後大気に放出されるが、ごく一部が MS に導入され検出される。標準ガスとしては、 α -ピネン、トルエン、CFC-114 を使用し、気化装置（ATIS、スペルコ社製）を用いて 100 ppm に調整

した。

測定を終えた吸着剤（標準ガスで飽和した状態）は、二硫化炭素 2 ml を加えて振盪し、遠心分離した後、上澄みを GC/MS で分析した。

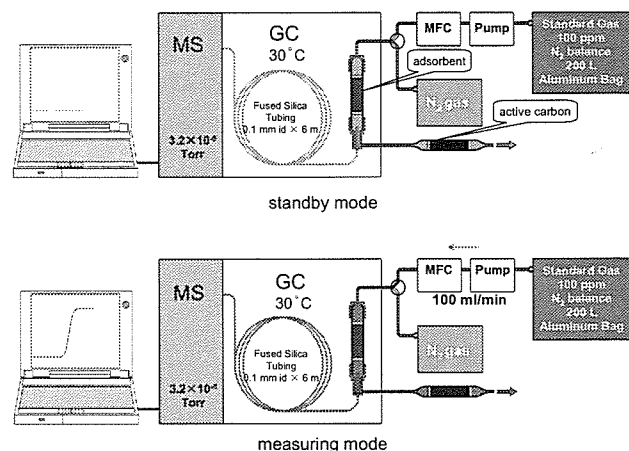


Fig. 1. Schematic drawing of the apparatus for measurement of breakthrough and desorption curves.

Table 1. Physical characteristics of carbon adsorbents used in this study.

adsorbent	surface area (m ² /g)	density (g/mL)	porosity			micropore diameter (Å)	mesh size mesh
			micro- (cc/g)	meso- (cc/g)	macro- (cc/g)		
Carbon Molecular Sieve							
Carbosieve S II	1059		0.45	0.01	Λ	6~15	60/80
Carbosieve S III	820	0.61	0.35	0.04	Λ	4~11	60/80
Carbosieve G	1160		0.49	0.02	Λ	6~15	60/80
Carboxen 563	510	0.53	0.24	0.15	0.24	7~10	20/40
Carboxen 564	400	0.6	0.24	0.13	0.14	6~9	20/45
Carboxen 569	485	0.58	0.20	0.14	0.10	5~8	60/80
Carboxen 1000	1200	0.48	0.44	0.16	0.25	10~12	60/80
Carboxen 1001	500	0.61	0.22	0.13	0.11	5~8	40/60
Carboxen 1002	1100	0.43	0.36	0.28	0.30	10~12	40/60
Carboxen 1003	1000	0.46	0.38	0.26	0.28	5~8	60/80
Carboxen 1016	75	0.52	Λ	0.34	Λ	Λ	
Graphitized Carbon Black							
Carbopack B	100	0.35	Λ	Λ	Λ	N/A	60/80
Carbopack C	10	0.68	Λ	Λ	Λ	N/A	60/80
Carbopack F	5	0.64	Λ	Λ	Λ	N/A	60/80
Carbopack X	240	0.41	Λ	0.62	Λ	100	60/80
Carbopack Y	24	0.42	Λ	Λ	Λ	N/A	60/80
Carbopack Z	220	0.18	Λ	1.73	Λ	255	60/80
Resin							
Tenax TA	24	0.18	Λ	0.007	0.046	N/A	60/80
Tenax GR	22	0.19	Λ	0.005	0.060	N/A	20/35

N/A: not applicable

Λ: pores do not exist in this region

3. 熱脱離特性の測定

吸着剤を 100 mg 充填した ATD-tube をコンディショニングした後、100 ppm

の標準ガスを 50 ml/min の流速で、吸着量が 0.1mg になるまで通過させる。ATD-tube を Fig. 1 の吸脱着特性測定装

置に設置した後，窒素ガスを 50 ml/min の流速で流しながら 30→300℃まで昇温した。通過ガスの一部を MS に導入することにより脱離曲線を求めた。

C. 研究結果および考察

1. カーボンモレキュラーシープ類の吸着特性

カーボシープ SIII (CS-III)，カーボシープ SII (CS-II)，カーボシープ G (CS-G) のトルエン， α -ピネン，CFC-114 に対する破過曲線を Fig. 2 に示す。

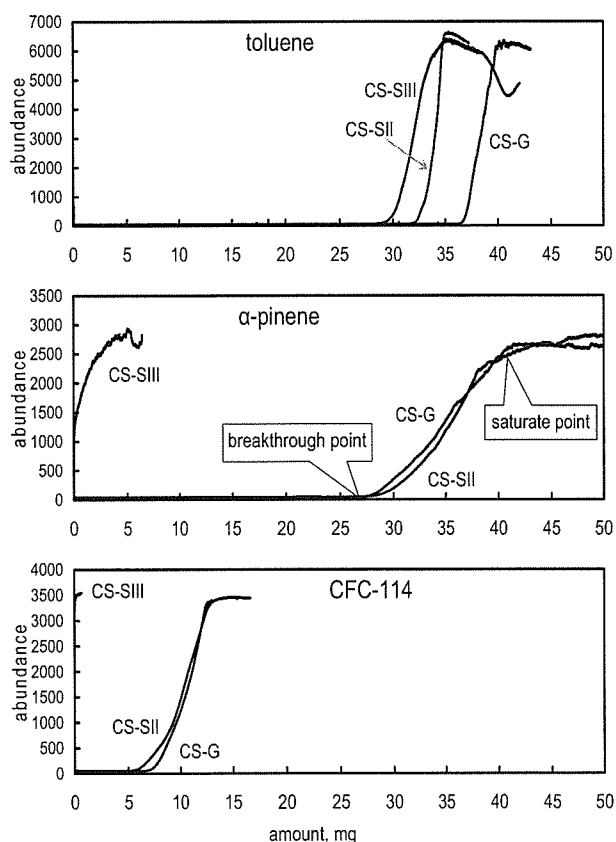


Fig. 2. Breakthrough curves of toluene, α -pinene and CFC-114 for **Carbosievs** at 30°C.

Fig. 2 において，曲線が立ち上がる点が試験ガスを破過し始める量（破過点）であり，吸着剤が試験物質を損失なく捕集可能な量を示している。破過点を越えると急激に応答が増加し，飽和点に達する。カーボンモレキュラーシープ類に対するトルエンの破過曲線は，破過点が吸

着剤 100 mg あたり 29~37 mg で，ほぼ同程度の破過曲線を示したが， α -ピネン，CFC-114 に対する破過曲線は全く異なっていた。すなわち，カーボシープ SIII は α -ピネン，CFC-114 をほとんど吸着せず，破過点は 0 であった。これらのカーボンモレキュラーシープ類は表面積，空孔率，マイクロ孔の直径などの物理特性がほとんど同じであるにもかかわらず，カーボシープ SIII だけ特異な特性を示した。カーボキセン 1000 (CX-1000)，カーボキセン 1001 (CX-1001)，カーボキセン 1002 (CX-1002)，カーボキセン 1003 (CX-1003)，カーボキセン 1016 (CX-1016) のトルエン， α -ピネン，CFC-114 に対する破過曲線を Fig. 3a に，カーボキセン 563 (CX-563)，カーボキセン 564 (CX-564)，カーボキセン 569 (CX-569)，のトルエン， α -ピネン，CFC-114 に対する破過曲線を Fig. 3b に示す。

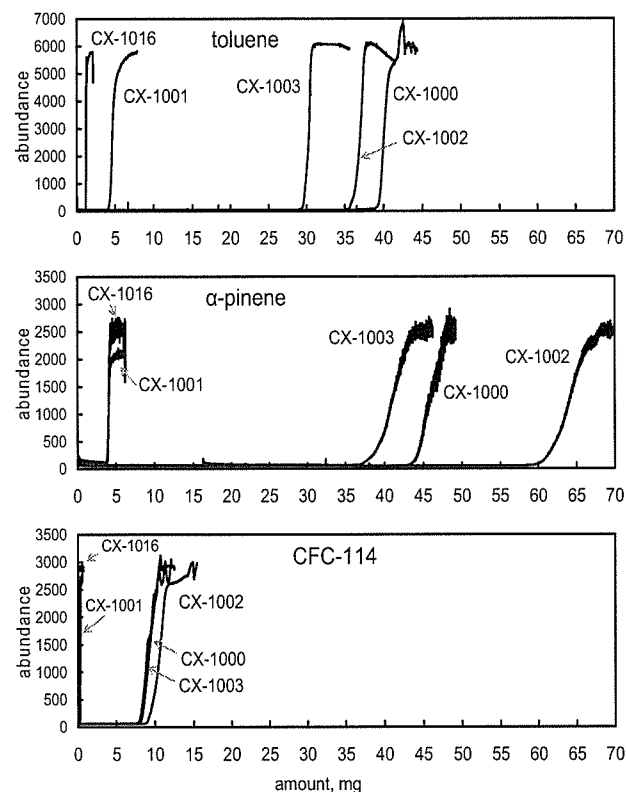


Fig. 3a. Breakthrough curves of toluene, α -pinene and CFC-114 for **Carboxens** at 30°C.

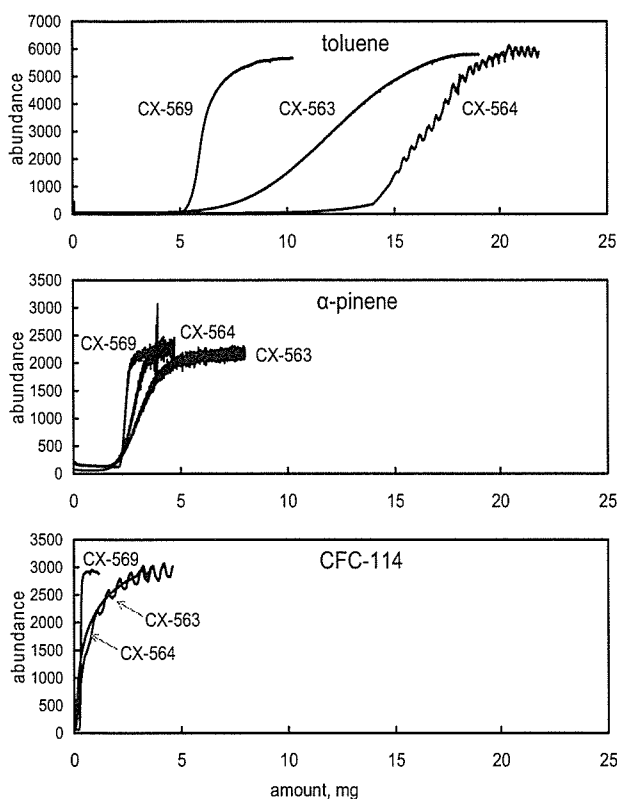


Fig. 3b. Breakthrough curves of toluene, α -pinene and CFC-114 for Carboxens at 30°C.

トルエン、 α -ピネン、CFC-114に対して、カーボキセン 1002 は全ての吸着剤の中で最も大きい破過容量を示した。また、カーボキセン 1000、カーボキセン 1002、カーボキセン 1003 は表面積がそれぞれ、1200、1100、1000 m^2/g と非常に大きく CFC-114 のような非常に融点 (-94°C) や沸点 (3.77°C) が低い物質に対する破過容量も比較的大きな値を示した。

カーボキセン 563、カーボキセン 564、カーボキセン 569 はトルエン、 α -ピネン、CFC-114 のいずれの場合でもほぼ同じ破過点を示したが、飽和点に達するまでの挙動が異なった。すなわち、カーボキセン 569 はトルエンに対して破過点を過ぎると急激に応答が上昇し少ない量で飽和点に達した。しかし、カーボキセン 563 は 569 と同じ破過点を示したが、なだらかに応答が上昇するため飽和点に達する

まで 569 の 5 倍程度の量を必要とした。また、カーボキセン 564 は破過点を過ぎてから 2 段階の上昇を示した。

カーボンモレキュラーシーブ類は、無酸素雰囲気中で多孔性合成樹脂を焼成することによってつくられるが、条件を制御することで、様々な細孔分布、表面積、表面状態等の炭素系多孔質吸着剤が得られる。細孔形状はカーボンモレキュラーシーブ類の吸着特性を決定する重要な要因であり、分子吸着には 20 Å 以下 (マイクロ孔) の細孔 (吸着分子径とほぼ同じサイズの 8 Å 以下のサブマイクロ孔を含む) が大きく関与する。しかし、マイクロ孔のみでは被吸着分子の効率のよい吸着は行えない。試料分子は吸着剤の表面だけでなく、細孔内部表面においても吸着されるが、細孔内部へ被吸着分子が運動性を阻害されること無く、移動、拡散するためには 500 Å 以上のマクロ孔が有効に働く。また、500~20 Å のメソ孔は被吸着分子の移動と吸着の両方に関与する。このように、カーボンモレキュラーシーブ類の構造は複雑であり、単に表面積、空孔率、マイクロ孔の直径等の物理特性だけでは被吸着物質に対する吸着を予測できない。

2. グラファイトカーボン類の吸着特性

カーボパック B (CP-B)、カーボパック C (CP-C)、カーボパック F (CP-F)、カーボパック X (CP-X)、カーボパック Y (CP-Y)、カーボパック Z (CP-Z) のトルエン、 α -ピネン、CFC-114 に対する破過曲線を Fig. 2 に示す。

トルエンと α -ピネンに対するグラファイトカーボン類の破過点はカーボパック Z, X, B, Y, F, C の順で小さくなった。この順序は、概ね表面積に対応しているが、Z と X が逆転している。Z と X は他のグラファイトカーボン類と異なり、

細孔（メソ孔）を有している。Zの方がXより細孔が多いので、破過容量が大きくなったことが推測される。

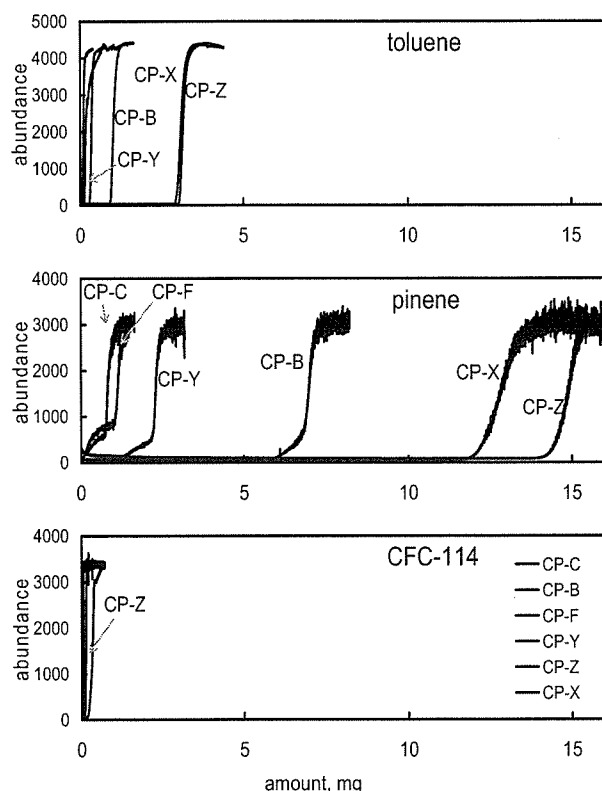


Fig. 4. Breakthrough curves of toluene, α -pinene and CFC-114 for **Carbopacks** at 30°C.

グラファイトカーボン類は、多環芳香族炭化水素のように炭素原子が6個連なった平面結晶の積層構造を持ち、カーボパックZとカーボパックX以外は非多孔性である。したがって、試料分子の吸着・脱離速度は細孔内での拡散速度の影響を受けることがなく、速い速度で吸着・脱離が行われる。表面は均質であり、表面試料分子は分散力により保持される。吸着に関与する機構が単一であることは、被吸着分子の種類に依らず、破過容量はカーボパックZ, X, B, Y, F, Cの順になることが予測される。また、脱離の際に保持されていた物質が、一定以上のエネルギーで速やかに脱離する要因にもなると推測される。

3. 炭素系吸着剤の吸着特性と溶媒脱離特性

破過曲線の測定から得られた破過容量 (BV, ml/g), 破過点 (BP, mg) および、飽和状態の吸着剤から二硫化炭素で抽出したときの抽出量 (EA, mg) を Table 2

Table 2. Characteristics of carbon adsorbents obtained from experimental data.

adsorbent	SA m ² /	α -pinene				Toluene				CFC-114	
		BV ml/g	BP mg	EA mg	RR %	BV ml/g	BP mg	EA mg	RR %	BV ml/	BP mg
Carbosieve	105	53	29	1.7	5.8	86	32	26	80	8.3	5.7
Carbosieve	820	0.0	0.0	0.0	—	78	29	20	69	0.0	0.0
Carbosieve	116	49	27	1.4	5.2	97	36	30	83	9.6	6.6
Carboxen	510	2.0	1.1	1.1	97	11	4.2	9.2	220	0.1	0.1
Carboxen	400	2.9	1.6	1.8	110	24	9.0	13	150	0.1	0.1
Carboxen	485	3.8	2.1	1.5	73	14	5.0	5.2	110	0.0	0.0
Carboxen	120	78	43	25	59	100	37	27	73	11	7.8
Carboxen	500	6.7	3.7	1.9	50	11	4.0	3.8	95	0.3	0.2
Carboxen	110	110	59	32	55	94	35	32	92	13	8.6
Carboxen	100	68	37	24	66	78	29	28	96	11	7.5
Carboxen	75	7.1	3.9	3.1	79	3.2	1.2	0.8	68	0.0	0.0
Carbopack B	100	11	5.9	4.0	68	2.4	0.9	0.7	79	0.0	0.0
Carbopack C	10	0.3	0.2	0.4	200	0.1	0.0	0.1	130	0.0	0.0
Carbopack F	5	0.1	0.1	0.3	410	0.4	0.1	0.0	32	0.0	0.0
Carbopack X	240	22	12	8.3	69	7.8	2.9	2.0	69	0.3	0.2
Carbopack Y	24	2.4	1.3	1.6	130	0.8	0.3	0.2	87	0.1	0.1
Carbopack Z	220	26	14	10	71	8.1	3.0	1.7	58	0.2	0.1

SA: surface area, BV: breakthrough volume, BP: breakthrough point, EA: extract amount with solvent (CS₂)
RR: recovery rate (EA/BP)

に示す。BP は言い換えれば吸着剤 100 mg あたりの破過量(g)を表しているの、飽和量より小さい値である。EA を BP で除した値を回収率 (RR, %) で表示した。BP は吸着量ではないので、この回収率は真の値を表してはいない。カーボキセン 563, 564, 569 を除く吸着剤の破過点と飽和点の差はあまりないので、破過容量は実際に吸着した量にほぼ等しい。トルエンを飽和させた吸着剤を二硫化炭素で抽出させた場合、カーボキセン 563, 564, 569 を除く吸着剤に関しては、回収率が 68~96%を示しほぼ完全に抽出された。特にカーボキセン 1001, 1002, 1003 は回収率が 92~96%を示し、良好な溶媒脱離が確認された。カーボキセン 563, 564, 569 の場合は、破過点と飽和点の差が大きいので、破過量 (g) より多い回収率 (110~220%) を示したことが考えられる。一方、 α -ピネンに関しては、カーボンモレキュラーシブ類がトルエンに比べ全体的に低い回収率を示した。カーボキセン 1001, 1002, 1003 は回収率が 50~66%を示し、トルエンより劣るものの安定した溶媒脱離が確認された。また、カーボシブ SIII は α -ピネンを全く吸着しなかったため、回収率を求めることはできなかった。

4. 吸着剤の破過量と表面積の関係

トルエン、 α -ピネン、CFC-114 に対する各吸着剤の表面積と破過量の関係を Fig. 5 に示す。カーボンモレキュラーシブ類の場合、概ね表面積の増加に伴い破過量は大きくなるが、明確な相関関係は認められなかった。特に α -ピネンは変動が大きく、特定の吸着剤に対し特異な挙動を示した。一方、グラファイトカーボン類の場合は、吸着剤の表面積と破過量の間に明確な相関関係が認められた。

例えば、トルエン、 α -ピネンに対する表面積と破過量の相関係数は、それぞれ 0.979, 0.973 であった。

グラファイトカーボン類はカーボンモレキュラーシブ類と異なり非多孔性であるため、吸着分子の分散力により保持する単一な吸着機構である。そのため、吸着剤の種類による破過量の差が認められず、単純に吸着剤表面積と吸着破過量が比例したことが推測される。

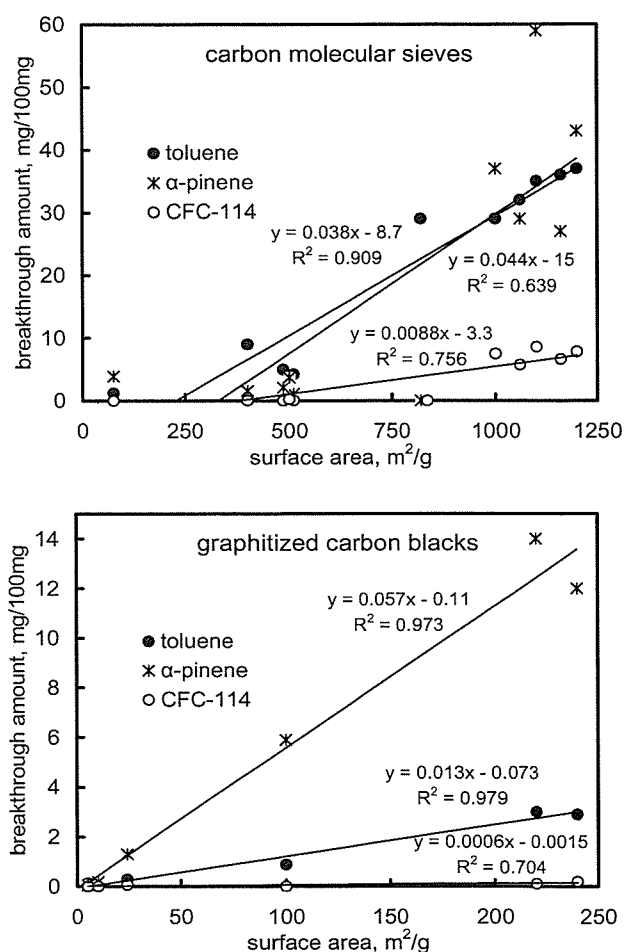


Fig. 5. Relationship between the surface area and the breakthrough volume for carbon molecular sieves and graphitized carbon blacks.

5. カーボンモレキュラーシブ類の熱脱離特性

カーボシブ G, カーボシブ SII, カーボシブ SIII の熱脱離曲線を Fig. 5 に、カーボキセン 1000, カーボキセン

1001, カーボキセン 1002, カーボキセン 1003, カーボキセン 1016 の熱脱離曲線を Fig. 6a に, カーボキセン 563, カーボキセン 564, カーボキセン 569 の熱脱離曲線を Fig. 6b に示す。

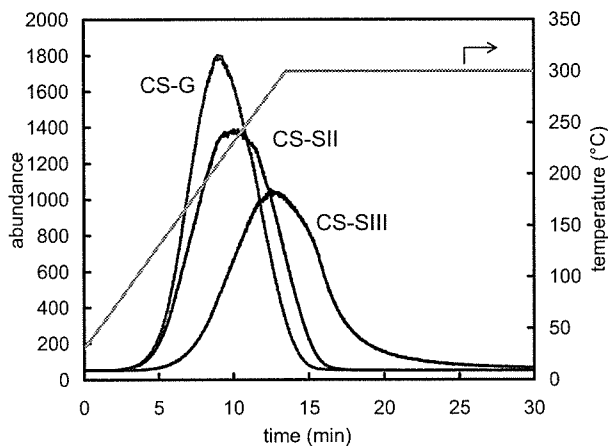


Fig. 5. Thermal desorption curves of toluene for **Carbosieves**.

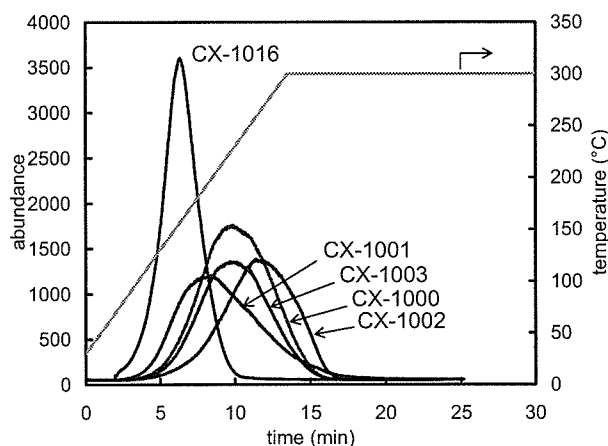


Fig. 6a. Thermal desorption curves of toluene for **Carboxens**.

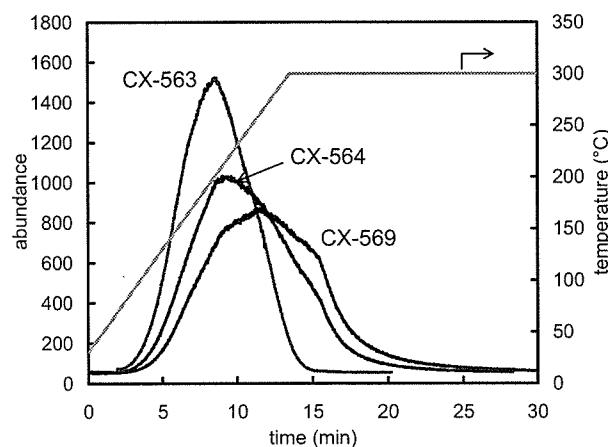


Fig. 6b. Thermal desorption curves of toluene for **Carboxens**.

脱離曲線のピークが鋭いほど, 脱離能力が優れていることになるが, カーボキセン 1016 はピークが鋭く 10 分 (230°C) で脱離が完了した。カーボキセン 1016 は表面積が小さく, ミクロ孔を持たないので吸着したトルエンを熱脱離させやすいと思われる。一方, カーボシブ SIII の熱脱離曲線は, なだらかなピークとなり, 吸着したトルエンを完全に脱離させるのに 30 分間要した。カーボシブ G, カーボシブ SII, カーボシブ SIII を比較すると, 表面積が大きいほど熱脱離能力が優れている結果になった。

6. グラファイトカーボン類の熱脱離特性

カーボパック B, カーボパック C, カーボパック F, カーボパック X, カーボパック Y, カーボパック Z, の熱脱離曲線を Fig. 7 に示す。

いずれの吸着剤も, カーボンモレキュラーシブ類より低い温度で脱離した。また, 熱脱離が完了する時間は吸着剤の表面積に依存し, 表面積の大きい吸着剤ほど脱離に時間を要した。

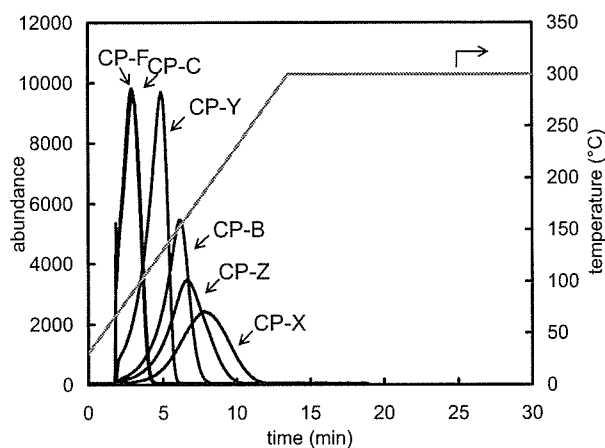


Fig. 7. Thermal desorption curves of toluene for **Carbopacks**.

7. 吸着後の放置時間が熱脱離に与える影響

カーボキセン 1000 に 0.1 mg のトルエンを吸着させ、直ちに熱脱離した場合と、24 時間室温で放置後熱脱離した場合を比較した (Fig. 8)。標準ガス (トルエン) 吸着させた後、直ちに熱脱離すると 30°C で一部が脱離してしまった。吸着後 24 時間放置することにより、この現象 (漏れ) は無くなり、約 100°C から脱離が始まった。カーボキセン 1000 のようにミクロ孔を持つカーボンモレキュラーシーブ類に吸着した分子は、吸着剤の表面だけでなく、細孔内部においても吸着されるが、20 Å 以下の細孔に移動、拡散するには時間がかかることが推測される。したがって、大気試料を測定するときには、捕集後 24 時間放置してから、熱脱離分析を行うことが必要である。

なお、本研究においては、全ての実験で、試料気体を吸着させた吸着管は室温で 24 時間放置してから、熱脱離曲線を測定した。

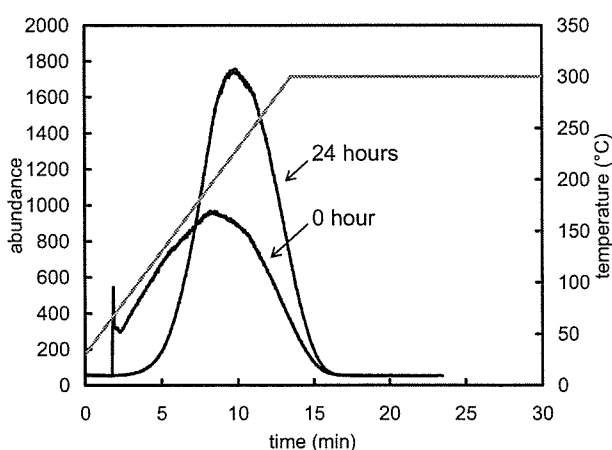


Fig. 9. The effects of the different standing times on thermal desorption.

8. カーボシーブ SIII とカーボトラップ B によるテルペン類の実測定

全国 148 戸の住宅で、カーボシーブ S III を吸着剤とした捕集管とカーボトラップ B を吸着剤とした捕集管で室内空気を捕集し、二硫化炭素抽出で分析を行った。捕集時間は全て 24 時間である。両者による比較を Fig. 10 に示す。なお、カーボトラップはカーボパック B のメッシュサイズを 20/40 にしたグラファイトカーボン類である。

3-カレン、カンフェン、カンフル、 α -ピネン、 β -ピネンはカーボシーブ S III による測定値が極端に低く、ほとんど吸着していないことが明らかになった。特に α -ピネンの吸着量が著しく低かった。これらの物質は全て 2 環式化合物である。単環式化合物であるリモネンではそれほどの差が認められなかったことから、2 環式化合物の立体構造がカーボシーブ S III による吸着を阻害していることが推測される。

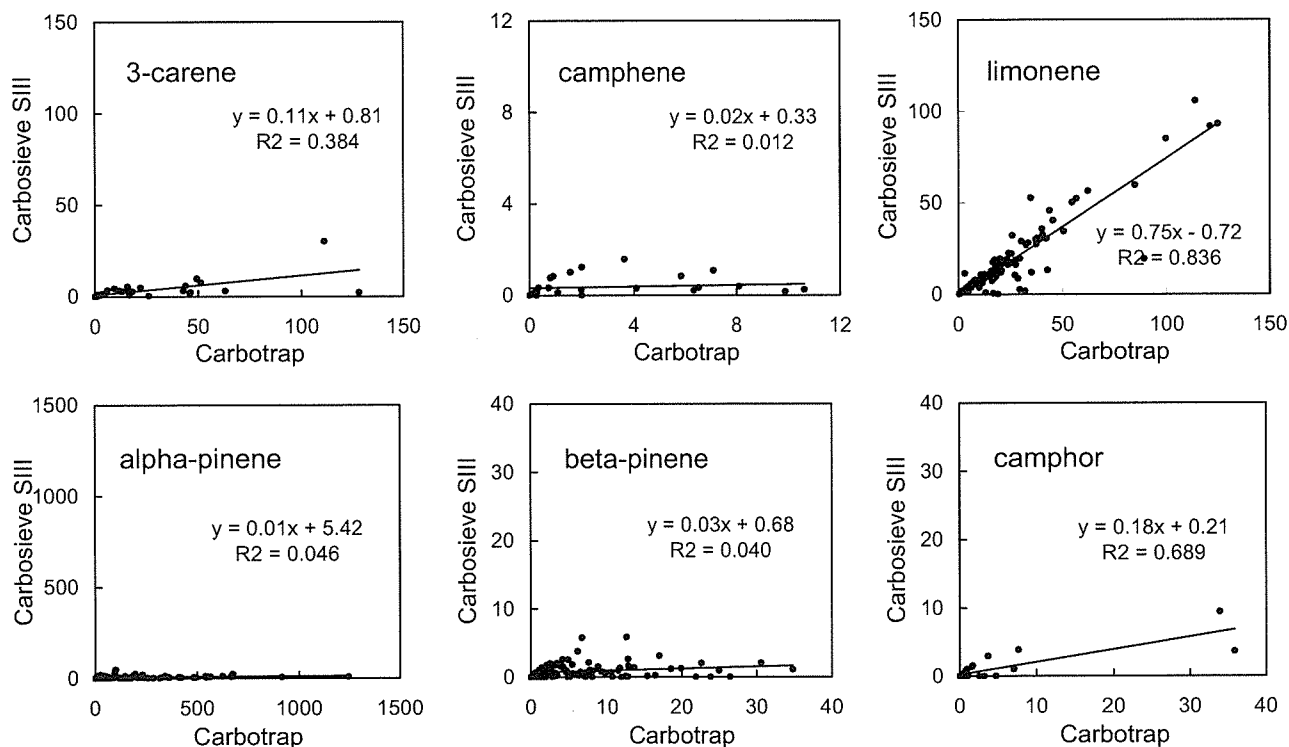


Fig. 10. Relationship between Carbotrap B and Carbosieve SIII in case of terpenes in indoor

C. 結 論

大気汚染物質の測定に使用される吸着剤は、現在様々な種類のもので使用されているが、吸着剤の吸着・脱離特性などの基礎情報が測定されておらず、適切な吸着剤や捕集管の選定を困難にしている。本研究で開発された、GC/MSを利用した吸脱着特性測定装置は、これらの基礎情報を得るのに最適な装置であった。そして、この装置により以下のことが明らかになった。

- 1)カーボシーブ SIIIは表面積が大きく強力な吸着剤であるが、 α -ピネンな

どの2環式構造のテルペン類をほとんど吸着することができない。2)カーボシーブ SII,カーボシーブ SIII,カーボシーブ Gに吸着した α -ピネンは、溶媒脱離による回収率が低い。グラファイトカーボン類では表面積と破過容量が比例する。4)標準ガスを吸着した直後は低い温度で熱脱離してしまうので、大気を捕集した後、24時間程度放置してから分析すべきである。5)テナックスTAの場合、吸着剤の粒子径による熱脱離の差は認められない。

厚生労働科学研究費補助金（化学物質リスク研究事業）
分担研究報告書

Ⅱ－１．２．アルデヒド-2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン誘導体の異性化

分担研究者 大坪 泰文 千葉大学 工学部 教授

内山 茂久 千葉大学 工学部 非常勤講師

協力研究者 松島江里香 国立医薬品食品衛生研究所

環境衛生化学部 協力研究員

研究要旨 現在広く利用されているアルデヒド類、ケトン類の分析法は 2,4-ジニトロフェニルヒドラジン (DNPH) を用いた誘導体化法である。しかし、ホルムアルデヒド以外の非対称アルデヒド類やケトン類の DNPH 誘導体は幾何異性体 (*E*, *Z*) を有するので、HPLC 分析時に問題が生じる。そこで、これら DNPH 誘導体の酸や光による異性化反応を定量的に追究し、最良の分析条件を検討した。また、二重結合を有するアルデヒドの異性化についても検討した。

合成直後のアルデヒド-DNPH 誘導体は全て *E*-体のみであった。この溶液に少量のリン酸溶液を添加すると、瞬時に異性化反応を起こし *Z*-体を生成した。この異性化反応は比較的速く平衡状態になり、一定の異性体比に収束する。アセトアルデヒド誘導体の異性体比 (*Z/E*) は 0.32 と大きく、他のアルデヒドの場合は 0.14~0.16 であった。また、共役二重結合を有するアルケナールの場合は、アクロレイン誘導体が 0.018、他は 0.035~0.036 であった。共役二重結合を有しないアルケナールは 0.14~0.21 のアルカナール誘導体と同程度の値を示した。また、3-アルケナールは DNPH と反応する時、対応する 2-アルケナール誘導体に異性化するため DNPH で個別に分析することは不可能であった。一方、364 nm の紫外光を照射すると、酸添加と同様に異性化し *Z*-体を生成した。しかし、異性体比はヒドラゾンの初期濃度によって異なる。たとえば初期濃度 100 $\mu\text{mol/l}$ の時、アセトアルデヒド誘導体の異性体比 (*Z/E*) は 400 分で平衡状態になり 0.55 を示した。

DNPH 誘導体の実試料には必然的に酸が含まれ、異性化が起こる。標準試料にも酸を添加し、試料溶液と異性対比を同一にすることが最良の HPLC 分析方法である。

A 研究目的

空気中のカルボニル化合物の分析方法として、最も広く使用されているのは 2,4-ジニトロフェニルヒドラジン (DNPH) による誘導体化法である。これは、DNPH がアルデヒド類やケトン類と選択的に反応し、

対応するアルデヒド-2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン誘導体を生成することを利用して、DNPH 誘導体化法は Allen¹⁾ と Brady²⁾により最初に報告された。この方法の特徴は、様々なアルデヒド類、ケトン類を同時に分析できることである。測定

方法は DNPH の酸性溶液を用いたインピンジャー法³⁾と、DNPH と酸を固体の担体に保持させたカートリッジを用いる固体捕集方法に大別することができる。気体の分析には、大量の試料を導入できる利点から固体捕集方法が多く使用されている。DNPH と酸の担体には XAD-2^{4,5)}、シリカゲル^{6,7)}、ガラスビーズ⁸⁾、ODS⁹⁾、フロリジル¹⁰⁾、グラスファイバー¹¹⁾が報告されている。最近では、DNPH と酸を含浸させたシリカゲルをカートリッジに充填した「DNPH-カートリッジ」が主流になり、アクティブサンプリング¹²⁾、拡散サンプリング^{13,28)}として広く使用され、環境省、厚生労働省をはじめ多くの公定法にも採用されている。この方法の問題点としては、大気中に共存するオゾン¹⁴⁻¹⁶⁾や二酸化窒素¹⁷⁾による DNPH やアルデヒド-2,4-ジニトロフェニルヒドラゾンの分解が報告されている。これらの問題点は、オゾンスクラバーの使用やカラム分離能の改良などで対処している。

非対称のアルデヒド類、ケトン類から生成した 2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン誘導体は、その分子構造から幾何異性体の存在が考えられる。Behforouz ら¹⁹⁾や Tayyari ら²⁰⁾はアルデヒド-2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン誘導体の融点が、極少量の酸が残留することによって異なることを発見し、この現象が *E*、*Z*異性体の物性の差によると報告している。しかし、現在まで、これら異性体の、空気中のアルデヒド類、ケトン類の分析に与える影響は全く報告されていない。通常、捕集を終えた DNPH-カートリッジは、溶媒でヒドラゾン誘導体を溶出し、高速液体クロマトグラフィーで分離定量する。したがって、溶出液には必然的に酸が含まれるので異性化が起こり、HPLC 分析に影響を与える恐れがある。そこで、本研究では、アルデヒド-2,4-

ジニトロフェニルヒドラゾン誘導体の異性化に及ぼす紫外光、酸の影響を明らかにし、HPLC 分析に最も適した条件を検討した。

B. 研究方法

装置：LC-10ADvp 送液ポンプ，SIL-10ADvp オートサンプラー，SPD-10Avp 紫外検出器，SPD-M10Avp フォトダイオードアレイ検出器（島津製作所製）から構成される高速液体クロマトグラフを使用した。分析カラムは ZORBAX Bonus-RP (250 mm × 4.6 mm i.d., 5 μm)，Discovery RP-Amide C16 (250 mm × 4.6 mm i.d., 5 μm)，Discovery C18 (250 mm × 4.6 mm i.d., 5 μm) を使用した。移動相はアセトニトリル / 水を使用し、2液グラジエントで分析を行った。グラジエントのプログラムは以下の通りである。

time (min)	0	5	25	40	60
acetonitrile (%)	40	40	58	70	70

移動相の流速は 1.5 ml/min，カラム温度は 40℃，試料注入量は 20 μl である。

この他、紫外線照射装置は 365 nm に設定した UVP 社製 TFL-40 UV トランスイルミネーター，LC/MS はサーモクエスト社製 Finnigan AQA を使用した。

1. 紫外光によるアルデヒド類の異性化 (*E*→*Z*)

100, 10, 1 μmol のアセトアルデヒド-DNPH，プロピオンアルデヒド-DNPH 誘導体を 100ml のアセトニトリルに溶かし試験溶液とした。これらの溶液を、光路長 20mm の円筒状石英セル(セル容量 35ml,

ジーエルサイエンス社製)に満たした後、UV トランスイルミネーターの表面に設置した。365nm の光を照射しながら 30 分ごとに試料を分取し、HPLC で分析した。異性体比はそれぞれのピーク面積の比から算出した。

2. リン酸によるアルデヒド類の異性化 (E→Z)

5ml の 100 $\mu\text{mol/l}$ アセトアルデヒド-DNPH, プロピオンアルデヒド-DNPH 誘導体アセトニトリル溶液を 10ml のメスフラスコに入れる。リン酸のアセトニトリル溶液 (0.01~10 % v/v) を 10~1000 μl 添加し、直ちに 10 ml に定容する。0.5, 9, 18, 27 時間後に試料を分取し、HPLC で分析した。異性体比はそれぞれのピーク面積の比から算出した。

3. 大気試料の分析

空気中のアルデヒド類の測定はアクティブサンプリング TO-11¹²⁾に準じて行った。DNPH-カートリッジに室内空気を 100 ml/min の流速で 24 時間通気した後、5ml のアセトニトリルで抽出した。抽出液の 20 μl を分取し HPLC で分析した。

C. 結果と考察

1. アルカナルの異性化

1. 1. HPLC による Z/E 異性体の分離

アセトアルデヒド-2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン誘導体の 3 種類のカラムによる分離を Fig. 1 に示す。

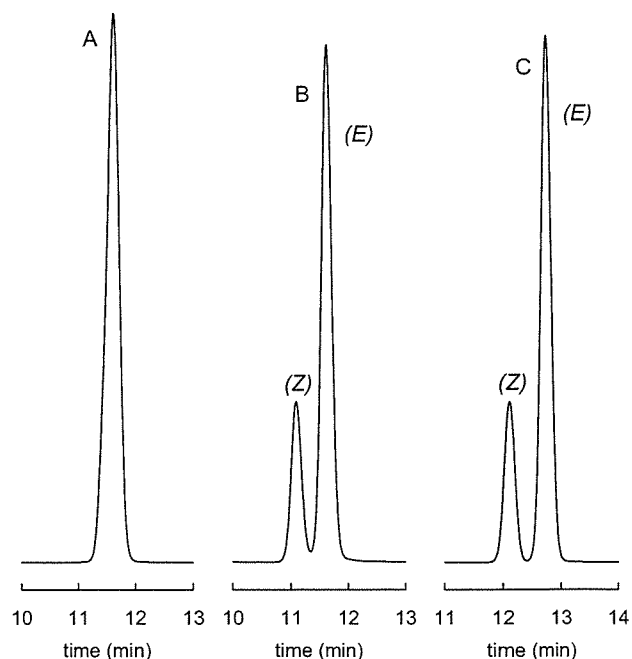
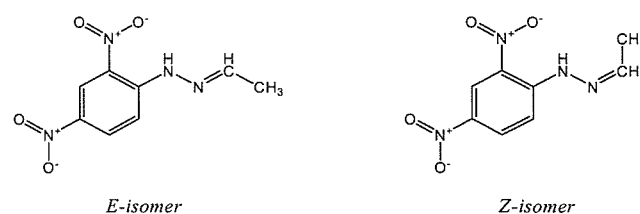


Fig. 1. Chromatographic profiles of acetaldehyde-2,4-dinitrophenylhydrazone on three columns (A: C18, B: Amide C16, C: Bonus)

C18 カラムでは 1 つのピークしか現れないが、Bonus RP や RP-Amide カラムでは 2 つのピークが現れた。LC/MS で分析したところ、これらのピークは全く同じスペクトルであった。従って、それぞれ、アセトアルデヒド-2,4-ジニトロフェニルヒドラゾンの幾何異性体 (E,Z) であることが推測される。



アセトアルデヒド-2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン誘導体の異性体は、従来の ODS カラムでは分離不可能であった。Bonus-RP や RP-Amide などのアミドカラムを用いて、初めて分離が可能になった。

これらのアミドカラムは高純度シリカをベースにしたアルキルアミド逆相カラムである。アルキルアミド基は、ODS のアルキル基による疎水性親和力に比べ異なった選

択性を持つ²³⁾。アミドカラムのアルキル基とアルキルアミド基の両方が存在することにより、アルデヒド-2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン誘導体の極性基とアミド基の間の相互作用、およびアルキル基による疎水性親和力の2つの保持機構が存在する。それゆえ、アミドカラムは ODS と異なった特有の選択性を持ち、従来、分離が困難であったアセトアルデヒド-2,4-ジニトロフェニルヒドラゾンの異性体の完全分離が可能になったと思われる。C₂以上のアルデヒド-2,4-ジニトロフェニルヒドラゾンの場合は、ODS でも必然的に幾何異性体を分離した。そして、分離させずにシングルピークにすることは不可能であった。

1. 2. 異性体の紫外吸収スペクトル

アセトアルデヒド-2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン誘導体の *E*-異性体、*Z*-異性体の紫外吸収スペクトルを Fig. 1 に示す。*E*-、*Z*-異性体のスペクトルプロファイルは異なり、極大吸収波長はそれぞれ 365 nm, 360 nm を示した。

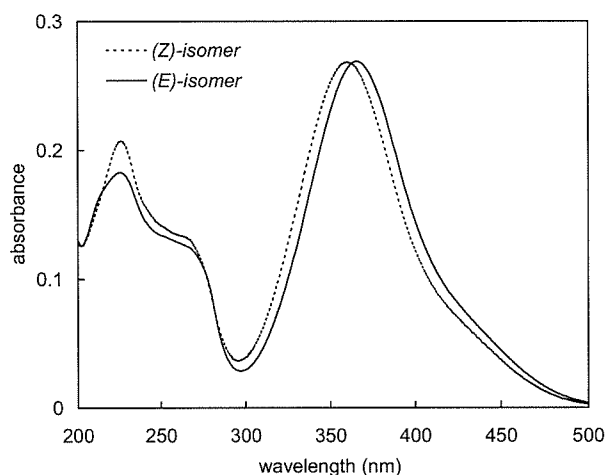


Fig. 2. UV spectra of (Z)- and (E)-acetaldehyde 2,4-dinitrophenylhydrazone.

アセトアルデヒド-2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン誘導体と同様に、他のアルデヒド-2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン誘導体のスペクトルプロファイルは、*E*

-異性体の方が *Z*-異性体より 5~8 nm 長波長側に偏った。(Table 1)

正確な異性体比 (*Z*/*E*) は、それぞれの濃度から求めるべきであるが、*Z*-異性体だけの標準物質を得ることが非常に困難なので、*Z*-異性体の濃度を求めることは出来ない。そのため、異性体比は *E*-、*Z*-異性体の中間の極大吸収波長 (362 nm) で検出し、それぞれのピーク面積から計算した。

Table 1. The wavelengths of maximum absorption of *E*- and *Z*-isomers

derivatives	(Z)-isomer λ_{max} , nm	(E)-isomer λ_{max} , nm
(formaldehyde-DNP H)		(356)
acetaldehyde-DNPH	360	365
propanal-DNPH	358	366
butanal-DNPH	358	365
pentanal -DNPH	358	365
hexanal-DNPH	358	365
heptanal -DNPH	358	365
octanal -DNPH	358	364
nonanal-DNPH	358	364
decanal-DNPH	358	364

1. 3. 紫外光照射による *E* → *Z* 異性化

純粋なアルデヒド-2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン誘導体は *E*-異性体しか存在しない。しかし、この溶液に紫外光を照射すると、*Z*-異性体が生成した。アセトアルデヒド-2,4-ジニトロフェニルヒドラゾンとプロピオンアルデヒド-2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン誘導体に波長 365 nm の光を照射したときの *Z*/*E* 異性体比の変化を Fig. 3 に示す。

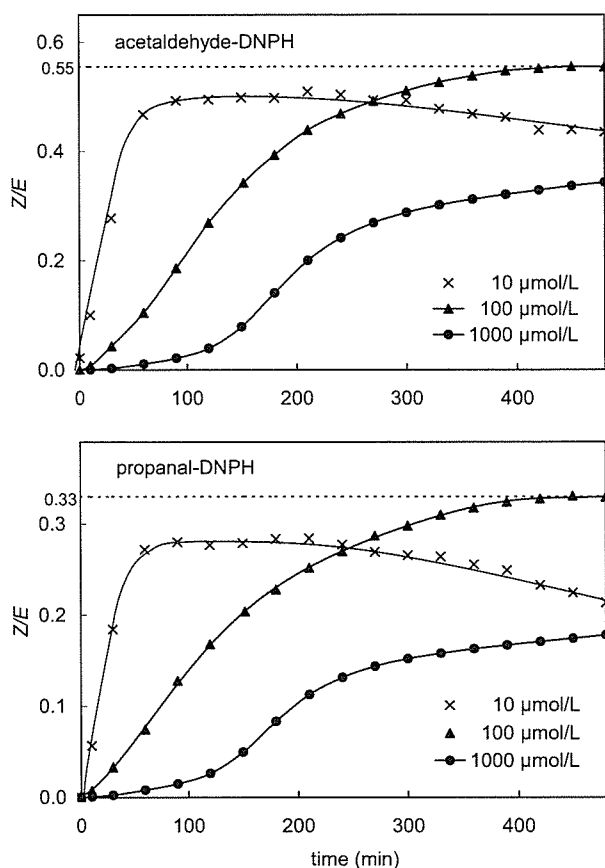


Fig. 3. The changes in the isomer ratios with UV ($\lambda = 364 \text{ nm}$) irradiation time

アセトアルデヒド-2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン誘導体の場合、初期濃度 $1000 \mu\text{mol/l}$ のとき、照射時間とともに異性体比は増加し、480分で0.35に達した。初期濃度 $100 \mu\text{mol/l}$ のとき、異性化速度は $1000 \mu\text{mol/l}$ のときより速く、最大の異性体比0.55で平衡状態になった。初期濃度 $10 \mu\text{mol/l}$ のとき、異性化速度は $100 \mu\text{mol/l}$ のときよりさらに速く、60分で異性体比0.51に達したが、その後、徐々に異性体比が減少した。プロピオンアルデヒド-2,4-ジニトロフェニルヒドラゾンは相対的にアセトアルデヒド誘導体と同じ挙動を示したが、 $1000 \mu\text{mol/l}$ のとき、0.18、 $100 \mu\text{mol/l}$ のとき0.33の低い異性体比(平衡時)を示した。

$350 \text{ nm} \sim 390 \text{ nm}$ の強い紫外線吸収帯はXで示される共鳴励起による電子移動によるとされている¹⁸⁾。紫外光によるアルデヒ

ド-2,4-ジニトロフェニルヒドラゾンの異性化は次の反応が推測される。

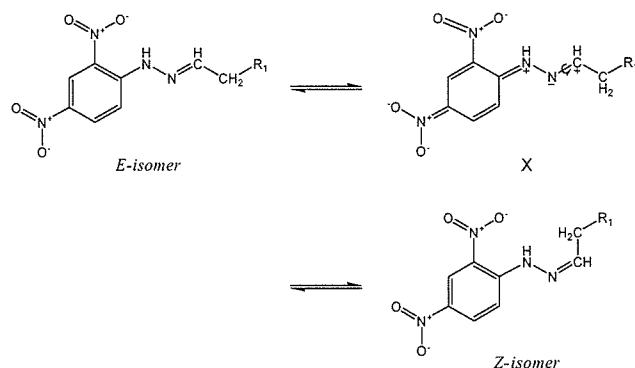


Fig. 3におけるアセトアルデヒドとプロピオンアルデヒド-2,4-ジニトロフェニルヒドラゾンの異性体比の差は、 sp^2 炭素原子に結合したアルキル基の立体障害によるものと考えられる。

364 nm の光を照射したとき、アルデヒド誘導体の減少が観測されたが、アセトアルデヒドとプロピオンアルデヒド誘導体は0次の減少であった。すなわち、減少速度は初期濃度に依存しなかった。例えば、初期濃度が $1000, 100, 10 \mu\text{mol/l}$ のアセトアルデヒド-2,4-ジニトロフェニルヒドラゾンの減少速度は、それぞれ $-0.020, -0.019, -0.013 \mu\text{mol/l/min}$ であった。同様に、初期濃度が $1000, 100, 10 \mu\text{mol/l}$ のプロピオンアルデヒド-2,4-ジニトロフェニルヒドラゾンの減少速度は、それぞれ $-0.017, -0.018, -0.013 \mu\text{mol/l/min}$ であった。一方、ホルムアルデヒドの場合、 $1000, 100 \mu\text{mol/l}$ の初期濃度のときは、0次の減少が観測され、減少速度は $-0.051 \mu\text{mol/l/min}$ であった。波長 365 nm の光を照射したときのアルデヒド-2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン誘導体の濃度変化を Fig. 4 に示す。初期濃度が $10 \mu\text{mol/l}$ のとき、ホルムアルデヒド-2,4-ジニトロフェニルヒドラゾンの減少は0次ではなく、一次の減少を

示し、480 分間照射すると 0.72 $\mu\text{mol/l}$ まで減少した。

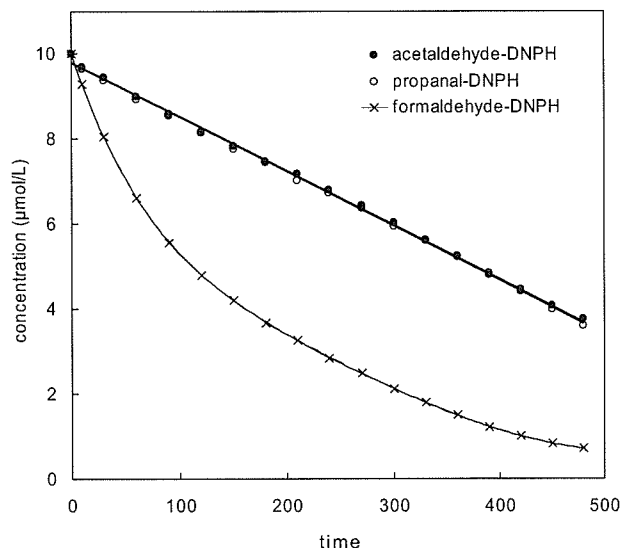


Fig. 4. The decreases of aldehydes-2,4-dinitrophenylhydrazone derivatives dependent on the UV irradiation at 364 nm.

1. 4. 酸（リン酸）による $E \rightarrow Z$ 異性化

前述したように、純粋なアルデヒド-2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン誘導体には E -異性体しか存在しないが、紫外光を照射すると異性化が起こり、 Z -異性体が生成した。異性化はこの他に少量の酸（リン酸）を添加すると起こり、 Z -異性体が生成した。アセトアルデヒド-2,4-ジニトロフェニルヒドラゾンとプロピオンアルデヒド-2,4-ジニトロフェニルヒドラゾンの、リン酸濃度による異性体比の変化を Fig. 5 に示す。非常に低濃度のリン酸（0.0001%）によって僅かな異性化が観測され、続いて 0.005% のリン酸濃度で異性体比が激増し、約 0.32 で平衡状態に達した。より低いリン酸濃度でも、反応時間が長くなると、この平衡異性体比（0.32）に達した。18 時間以上の反応時間では、同様の曲線が描かれ、0.0001~1% の幅広いリン酸濃度範囲において平衡状態に達した。プロピオンアルデヒドおよび他の C_4 以上のアルデヒドの 2,4-

ジニトロフェニルヒドラゾン誘導体も同様な挙動を示した。これらの結果を含め、リン酸を使用した全ての実験で、アルデヒド-2,4-ジニトロフェニルヒドラゾンの分解による濃度減少は観測されなかった。

酸性溶液において、プロトネートしたアルデヒド-2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン誘導体は、次の反応により異性化が起こると考えられる。すなわち、プロトネートした E -異性体にリン酸等の求核試薬が付加することにより、異性化が起こり Z -異性体が生成する²⁴⁾。

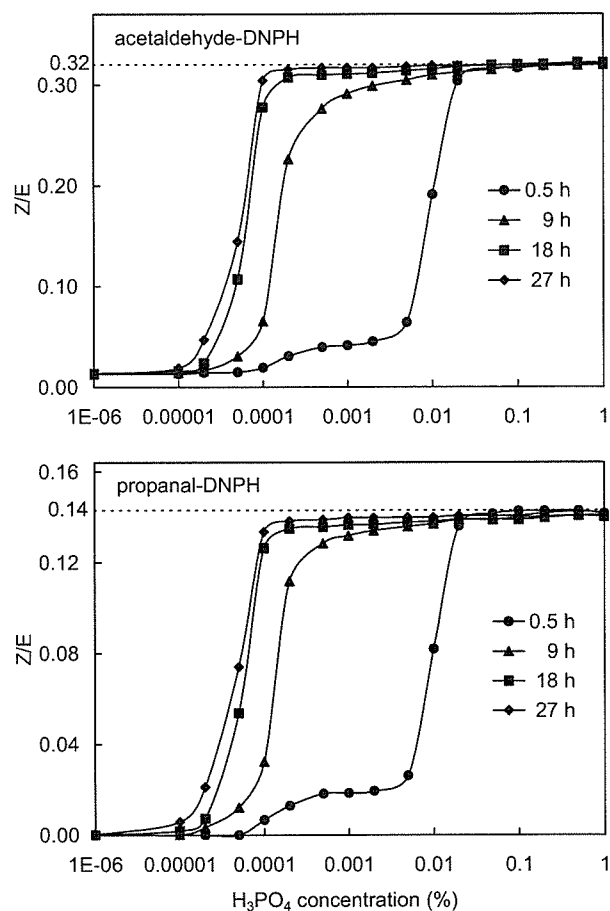


Fig. 5. The changes in the isomer ratios with phosphoric acid.

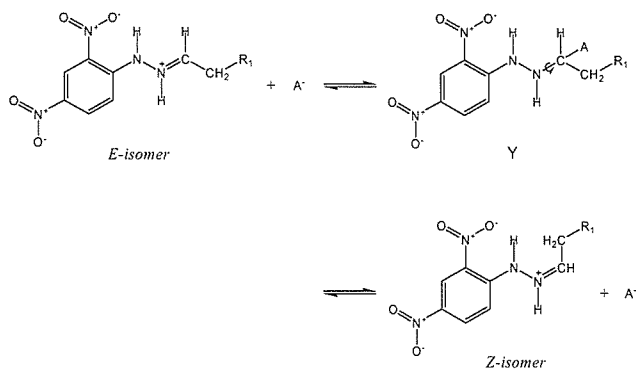


Fig. 6にC₁~C₁₀のアルデヒド-2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン誘導体 (50 μmol/l) のアセトニトリル溶液と0.1%リン酸-アセトニトリル溶液,そして,典型的な室内空気試料から得られたクロマトグラムを示す。DNPD-カートリッジには必ず触媒としてリン酸等の酸が含まれている。したがって,捕集を終えたDNPD-カートリッジをアセトニトリル等の溶媒で抽出すると,抽出液には必然的に酸が含まれる。その結果,必ず試料溶液中のアルデヒド-2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン誘導体には*E*-,*Z*-異性体の両方が存在する。HPLC分析において,酸を含まない標準溶液には*E*-異性体しか存在せず,これを標準とすると大きな測定誤差を生じる。したがって,標準試料に酸を添加し,異性体比を試料溶液と同一にすべきである。

2. アルケナールの異性化

2. 1. HPLCによる*Z/E*異性体の分離

アルカナルと同様にC=N二重結合を持つアルケナール-2,4-ジニトロフェニルヒドラゾンも幾何異性体を有する。

これらの異性体はアルカナル誘導体のHPLC分析と同様に,アミドカラムを使用することで,完全な分離が可能であった。Fig. 7に100 μmol/lのアルケナール-2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン標準溶液(0.1%リン酸含有,アセトニトリル溶液)のクロマトグラムを示す。2-アルケナ-

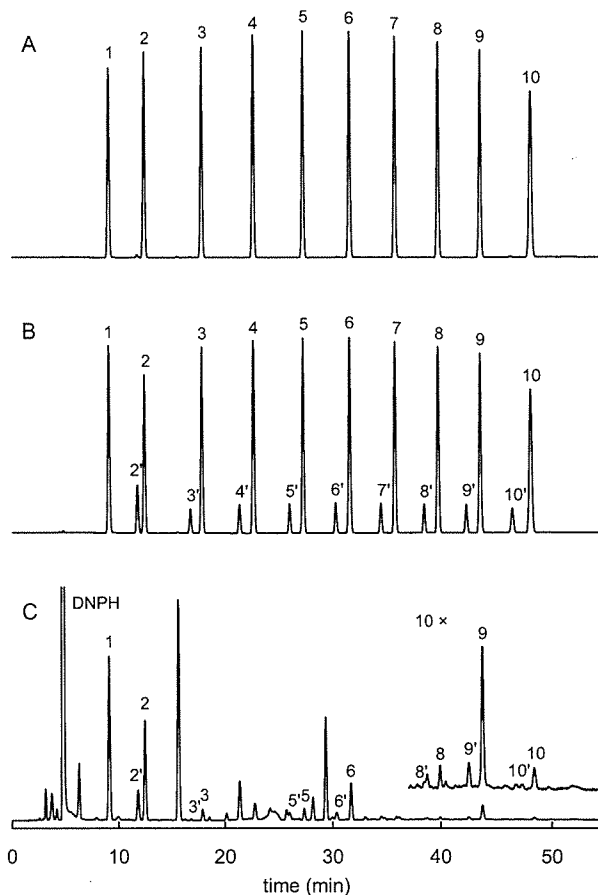
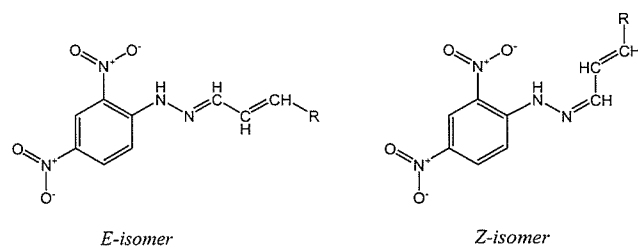


Fig. 6. Chromatograms of C₁-C₁₀ aldehyde-2,4-dinitrophenylhydrazones. (A) Standard solution. (B) Standard solution containing 0.1 % of phosphoric acid. (C) Sample solution from indoor air.

1: formaldehyde-D, 2: acetaldehyde-D, 3: propanal-D, 4: butanal-D, 5: pentanal-D, 6: hexanal-D, 7: heptanal-D, 8: octanal-D, 9: nonanal-D, 10: decanal-D



ル, 3-アルケナール, 4-アルケナール誘導体の検出波長は,*E*-,*Z*-異性体の中間値を測定しそれぞれ, 378, 378, 362 nmを使用した。図中で, T2C3は2-プロペナール(アクロレイン), T2C4はトランス-2-ブテナール(クロトンアルデヒド), T2C5はトランス-2-ペンテナール, T2C6はトランス-2-ヘキサナール, T2C7はトランス-2-ヘプ-

テナール, T2C8 はトランス-2-オクテナール, T2C9 はトランス-2-ノネナール, T2C10 はトランス-2-デセナール, 3C4 は3-ブテナール, T3C6 はトランス-3-ヘキセナール, 4C5 は4-ペンテナール, T4C10 はトランス4-デセナールを示す。

酸を含まない純粋なアルカナル-2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン誘導体は *E*-異性体だけから構成されるが, 酸が存在すると異性化し *Z*-体を生成する²⁵⁾。同様に, アルケナル-2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン誘導体も, 酸の存在により *E*-体から *Z*-体に異性化した, 3-アルケナルである T3C4 誘導体と T3C6 誘導体のクロマトグラムは, それぞれ 2-アルケナルである。T2C4 誘導体と T2C6 誘導体のクロマトグラムと完全に一致した。

2. 2. 異性体の紫外吸収スペクトル

C₄, C₅, C₆, C₁₀ アルケナル (20 μmol/l) の 紫 外

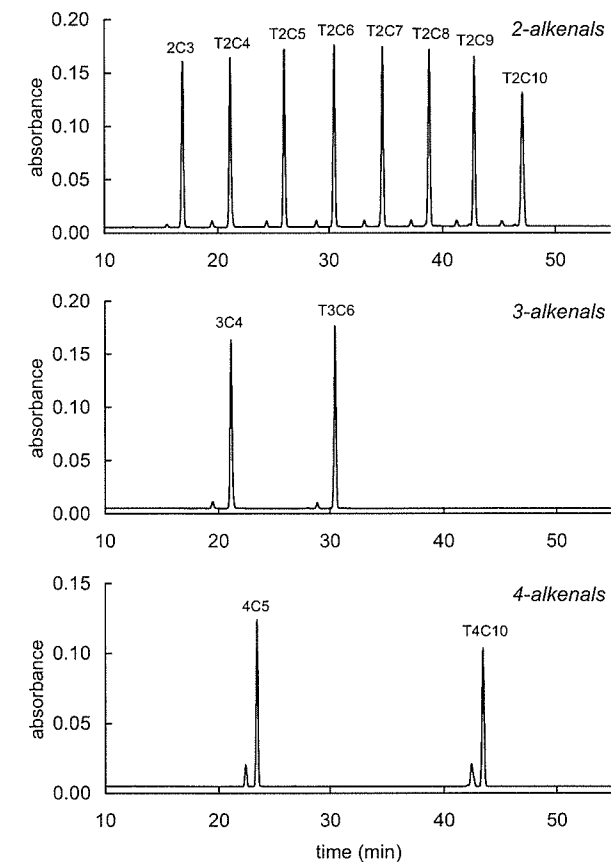
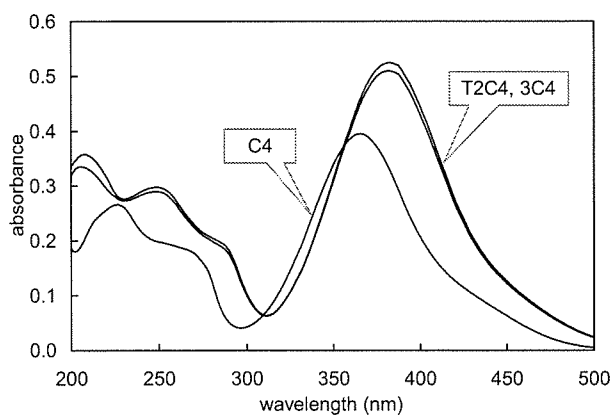


Fig. 7. Chromatograms of alkenal-2,4-dinitrophenyl- hydrazones.

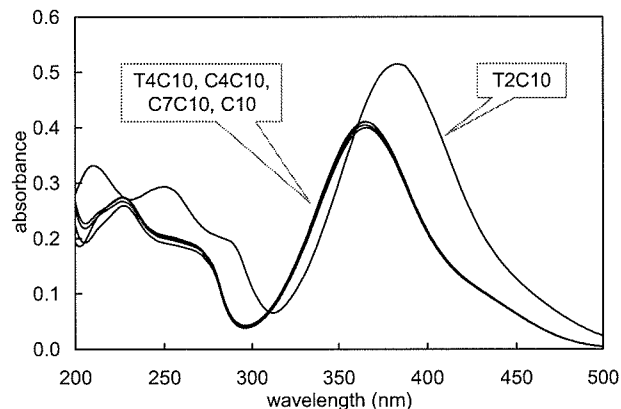
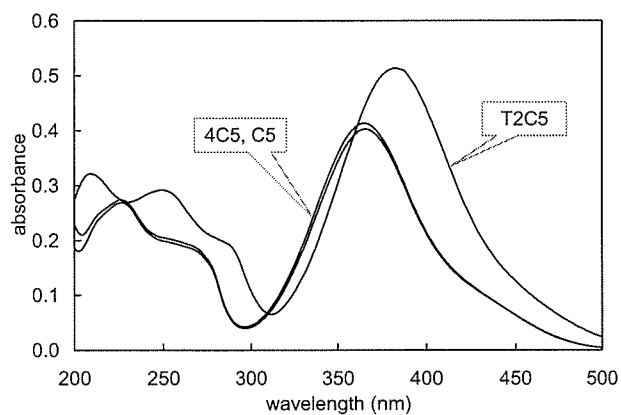
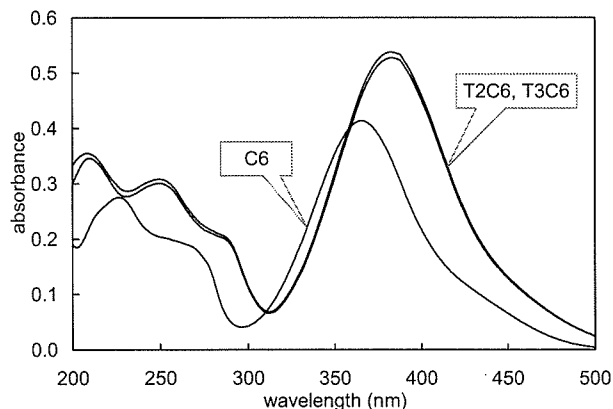


Fig. 8. UV- visible absorption spectra of alkenal-2,4-dinitrophenylhydrazones in 50/50 v/v mix solution of acetonitrile/water. (20 μmol l⁻¹)

吸収スペクトルを Fig. 8 に示す。参考として同じ炭素数のアルカナル-2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン誘導体 (C4, C5, C6, C10) の紫外吸収スペクトルも表示した。一般に、紫外吸収スペクトルは溶媒の組成で異なる。例えば T2C4 誘導体の場合、10~100 % v/v のアセトニトリル/水溶液で、極大吸収波長は 375~388 nm まで変動した。(Fig. 9)

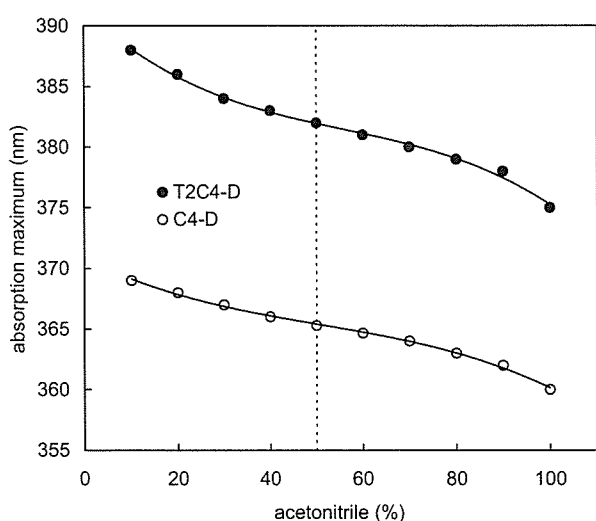
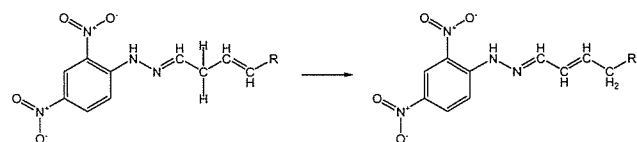


Fig. 9. The changes of the maximum absorption wavelength with water-acetonitrile ratio

Fig. 8 のスペクトルスキャンデータは 50 % v/v アセトニトリル/水で測定した結果である。

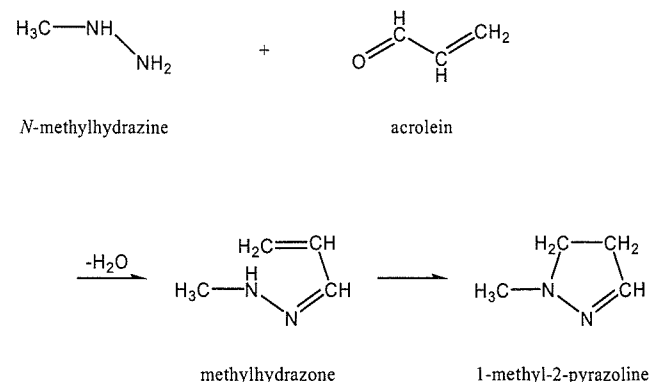
各種アルケナル-2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン誘導体のスペクトルスキャンを測定した結果、紫外吸収スペクトルは二つのグループに分けられた。383 nm 付近に極大吸収波長を持つ誘導体: T2C4-D, 3C4-D, T2C5-D, T2C6-D, T3C6-D, T2C10-D, 362 nm 付近に極大吸収を持つ誘導体: 4C5-D, T4C10-D, C4C10-D, C7C10-D。前述した HPLC の保持時間とピーク面積、紫外吸収スペクトルの測定結果から、3C4-D, T3C6-D はそれぞれ T2C4-D, T2C6-D と同一物質であることが推測される。また、NMR の分析結果でも、それぞれの物質のスペクトルは同一であった。

C=C 二重結合と C=N 二重結合が共役になる 2-アルケナル誘導体 (T2Cn-D) は非常に安定である。3C4 や T3C6 を DNPH と反応させヒドラゾン誘導体を合成する時、最初は黄色い沈殿が生成したが、数分後により長波長のオレンジ色に変色した。これらの結果から、3-アルケナル-2,4-ジニトロフェニルヒドラゾンは C=N 二重結合と共役安定するために 2-アルケナル-2,4-ジニトロフェニルヒドラゾンに二重結合の位置が移動することが推測される。



C=N 二重結合と共役ではない C=C 二重結合を有するアルケナル-2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン誘導体の紫外吸収スペクトルはアルカナル誘導体に類似した。

ヒドラジンやその誘導体はカルボニル化合物と反応してヒドラゾン誘導体を生成する。N-メチルヒドラジンは 2-アルケナル (2-プロペナル, 2-ブテナール, 2-ヘキセナル, 2-ノネナル) と反応し、環状の 1-メチル-2-ピラゾリンとメチルヒドラゾン誘導体を生成する^{26,27)}。これらの反応から、C=N 二重結合と共役な C=C 二重結合を有する 2-アルケナル-2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン誘導体は、2,4-ジニトロフェニルピラゾリン誘導体に異性化することが予測される。



しかし、NMR による 2C3-D, T2C4-D の分析結果からはピラゾリン誘導体は確認されなかった。

E-異性体と *Z*-異性体のスペクトルプロフィール、極大吸収波長はそれぞれ異なった。*Z*-異性体の極大吸収波長は *E*-異性体より 6~10 nm 短くなった。Table 2 にアルケナール-2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン誘導体における *E*-異性体と *Z*-異性体の極大吸収波長を示す。

Table 2. The maximum absorption wavelengths of (*E*)- and (*Z*)-isomers of hydrazone derivatives at 50/50 v/v acetonitrile/water.

derivatives	(<i>Z</i>)-isomer λ_{\max} , nm	(<i>E</i>)-isomer λ_{\max} , nm
<i>trans</i> -2-propenal-DNPH	367	374
<i>trans</i> -2-butenal-DNPH	373	383
<i>ttrans</i> -2-pentenal-DNPH	373	383
<i>trans</i> -2-hexenal-DNPH	373	383
<i>trans</i> -2-heptenal-DNPH	373	383
<i>trans</i> -2-octenal-DNPH	373	383
<i>trans</i> -2-nonenal-DNPH	373	383
<i>trans</i> -2-decenal-DNPH	373	383
<i>trans</i> -3-butenal-DNPH	373	383
<i>trans</i> -3-hexenal-DNPH	373	383
4-pentenal-DNPH	359	365
<i>trans</i> -4-decenal-DNPH	359	365
<i>cis</i> -4-decenal-DNPH	359	365
<i>cis</i> -7-decenal-DNPH	359	365

なお、測定は 0.1 % v/v リン酸溶液、50/50 v/v アセトニトリル/水の条件下で行った。2C3-D を除いて 2-または 3-の位置に二重結合を持つアルケナール-2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン誘導体は、同じ極大吸収波長を示した (*Z*-異性体: 373 nm, *E*-異性体: 383 nm)。4-または 7-の位置に二重結合を持つアルケナール-2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン誘導体は、2-, 3-アルケナール誘導体より短波長側に偏った (*Z*-異性体: 359 nm, *E*-異性体: 365 nm)。また、これらのスペクトルプロフィールは、C₃~C₁₀ のアルケナール-2,4-ジニトロフ

エニルヒドラゾン誘導体と類似した³³⁾。

長い共役二重結合を持つベンズアルデヒド類の 2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン誘導体は、長波長側に偏るスペクトルプロフィールを示した。例えば、ベンズアルデヒド、*o*-トルアルデヒド、*m*-トルアルデヒド、*p*-トルアルデヒド、2,5-ジメチルベンズアルデヒド-2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン誘導体の極大吸収波長は、それぞれ 384, 387, 386, 387, 388 nm であった。

2. 3. 酸 (リン酸) による *E* → *Z* 異性化

前述したように、純粋なアルデヒド-2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン誘導体には *Z*-異性体は存在しない。しかし、少量の酸が存在すると異性化が進行する。Fig. 10 に T2C5-D (*ttrans*-2-pentenal-DNPH) と 4C5-D (4-pentenal-DNPH) のリン酸濃度による異性体比の変化を示す。また、平衡状態に達したときの異性体比 (*Z/E*) を Table 3 に示す。

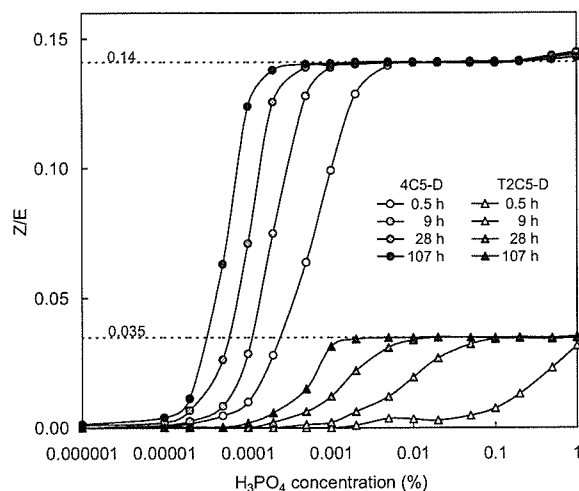


Fig. 9. The changes in the isomer ratios with phosphoric acid.