

ノート

トリメチルシリル誘導体のガスクロマトグラフ直結質量分析法によるジオール類の定性分析

前田 宏*, 入江隆夫*

1. 緒 言

ポリウレタン製造原料として、各種ジオールが、Crosslinking Agent 等の名称で輸入されている。これら薬品の輸入のさいに、そのものが化学的に単一の化合物（異性体を含む）であるか混合物であるかにより輸入税表上の取扱いを異にするので、トリメチルシリル誘導体としたのち、ガスクロマトグラフ直結質量分析計により分離定性を行なう方法を検討した。

ジオール類のトリメチルシリル化及び生成誘導体のガスクロマトグラフィについては、Crippen 及び Smith⁽¹⁾ならびに Withers⁽²⁾により検討されている。Withers は試料のトリメチルシリル誘導体の調製にピリジン、ヘキサメチルジラザン及びトリメチルクロロシランを用いているが、筆者らの検討したジオール類のうち、低分子の若干のものはピリジンとの分離が困難であったので、テトラヒドロフラン、ヘキサメチルジシラザン及びトリメチルクロロシランを用いて誘導体を調製した。

トリメチルシリル誘導体の質量スペクトルについては、Sharkey⁽³⁾らが詳細に検討しているが、ジオール類については、プロピレングリコールについてのみ記載している。また Pompeo Capella⁽⁴⁾らは、ガスクロマトグラフ直結型質量分析計を用いて、モノ不飽和脂肪酸エステルから誘導したジオールのトリメチルシリル誘導体の質量スペクトルを測定し、その開裂様式から OH の、ひいては元の二重結合の位置を決定している。

筆者らは 11 種のジオールのトリメチルシリル誘導体の質量スペクトルを測定し、それから OH の位置及び炭素数にしたがって特有の開裂様式を示すことを知り、この知見をもととして、輸入されたジオール類の分離定性を行なったので報告する。

2. 実験方法

2・1 装置及び試薬

トリメチルシリル誘導体のガスクロマトグラフ分離

条件の検討は水素炎イオン化検出器付 GCG-5DH 型ガスクロマトグラフにより行なった。

質量スペクトルの測定は、K-53 形ガスクロマトグラフを直結した RMU-6E 形質量分析計により行なった。

使用したジオール類の試薬は市販の試薬 1 級以上の純度を有する 1,2-エタンジオール、1,3-プロパンジオール、1,2-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、2,5-ヘキサンジオール、2-メチル-2,4-ペンタンジオール及び 1,10-デカンジオールである。これらのうちには、若干の不純物を含有するものもあるが、ガスクロマトグラフで分離後質量スペクトルを測定するので、別に支障はなかった。

2・2 トリメチルシリル誘導体の調製

誘導体の調製方法は、試料ジオールを同重量のテトラヒドロフランに溶解した溶液 0.4ml を密封したバイアル中に注射器でとりヘキサメチルジシラザン 1.2ml トリメチルクロロシラン 0.6ml を同様に注射器で加え、室温で反応させた。約 1 時間静置し、生成した塩化アンモニウムの沈殿を沈降させたのち上澄液をガスクロマトグラフ測定に供した。その結果、未反応ジオールの存在は認められず完全にトリメチルシリル化が行なわれていることが認められたので、ガスクロマトグラフ直結質量分析計により質量スペクトルの測定を行なった。

2・3 質量スペクトル測定条件

K-53 形ガスクロマトグラフの測定は次の条件で行なった。

カラム：Chromosorb W(80-100 メッシュ),
5% Silicone Gum SE-30, 長さ 2m
内径 3 mm

キャリアーガス：He, 入口圧 0.3 kg/cm²

試料導入部温度：250℃

* 大蔵省関税中央分析所 千葉県松戸市岩瀬 531

カラム温度：70℃より昇温(10℃/min.)し、270℃にいたる間に、検討したすべてのジオールが分離し質量スペクトルが測定された。

ガスクロマトグラム：全イオンモニター検知器により検知し、自記式ペン記録計により記録した。

RMU-6E 形質量分析計による質量スペクトルの測定は、イオン化電圧 70eV, イオン源温度 250℃のもとで、オシログラフ記録計を用いて行なった。

3. 結果及び考察

筆者らの検討した 11 種のジオールの質量スペクトルには、いずれも分子イオン(M)は認められず、最も高い質量 (m/e) のピークとして、それぞれ分子から 1

Table.1 Fragmentation Peaks in Mass Spectra of Trimethylsilyl Ethers of Diol.

	m/e	structures
(a)	43	$\text{CH}_3\text{--Si--}$
(b)	73	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2\text{--Si--} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
(c)	89	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2\text{--Si--O--} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$

個のメチル基が離脱したと考えられる、(M-15)のフラグメントイオンピークが共通して認められた。このことから、炭素数 10 程度までのジオールのトリメチルシリル誘導体の場合、質量スペクトルの最高質量ピークから、元のジオールの分子量を推定することが可能と考えられる。

また、各ジオールのスペクトルのほとんどに共通して、Table.1, (a)~(c)及び Table.2, (d)~(j)に示したような、Sharkey ら⁽³⁾ 及び Pompeo Capella ら⁽⁴⁾ の明らかにした、アルコールのトリメチルシリル誘導体に特有のフラグメントイオンピーク及び再配列イオンピークが認められた、これらについては、各 Fig. の中に(a)~(j)の文字で示したが、以下特別の場合以外にはふれない。

Table.2 Rearrangement Peaks in Mass Spectra of Trimethylsilyl Ethers of Diol.

m/e	structures	m/e	structures
(d) 59	$\left[\text{--Si} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]^+$	(g) 75	$\left[\text{--O--Si} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]^+$
(e) 45	$\left[\text{--Si} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H} \end{array} \right]^+$	(h) 61	$\left[\text{--O--Si} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H} \end{array} \right]^+$
(f) 31	$\left[\text{--Si} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H} \end{array} \right]^+$	(i) 47	$\left[\text{--O--Si} \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array} \right]^+$
(j) 147	$(\text{CH}_3)_2\text{Si--O}^+\text{--Si}(\text{CH}_3)_2$		

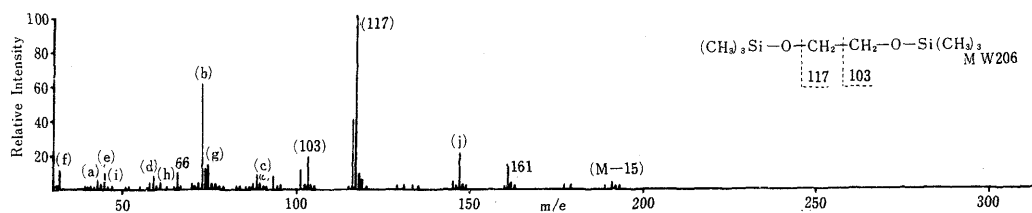


Fig.1 Mass spectrum of 1,2-(ditrimethylsilyloxy)ethane.

1,2-エタンジオールのトリメチルシリル誘導体の質量スペクトル(Fig.1)は、質量数(m/e)191に、(M-15)ピークを示した。その他のピークでは m/e

117 が最も強く、余り強くはないが、m/e103 も認められた。末端の(CH₃)₃Si-O-が離脱し易いものと考えられる。

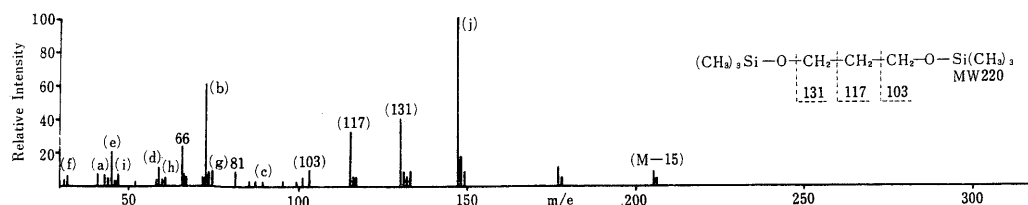


Fig.2 Mass spectrum of 1,3-(ditrimethylsilyloxy)propane.

1,3-プロパンジオールのトリメチルシリル誘導体の質量スペクトル(Fig.2)は, m/e131, 117 及び 103

のピークを示し, 各ピークの強度は上に記した順に徐々に弱まっている。m/e205 に(M-15)ピークを示す。

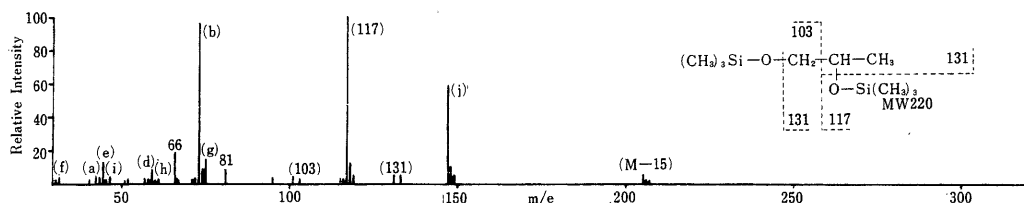


Fig.3 Mass spectrum of 1,2-(ditrimethylsilyloxy)propane.

1,2-プロパンジオールのトリメチルシリル誘導体の質量スペクトル(Fig.3)は, (M-15)ピークは m/e205 であるが, その他のフラグメントピークの中では m/e117 が圧倒的に強く, m/e131 及び 103 は, 117 に

比較してかなり弱い。このことは, 1 位の炭素と 2 位の炭素間の結合が切れ, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}-\text{CH}_2-$ の離脱する開裂が主として起こるためと考えられる。

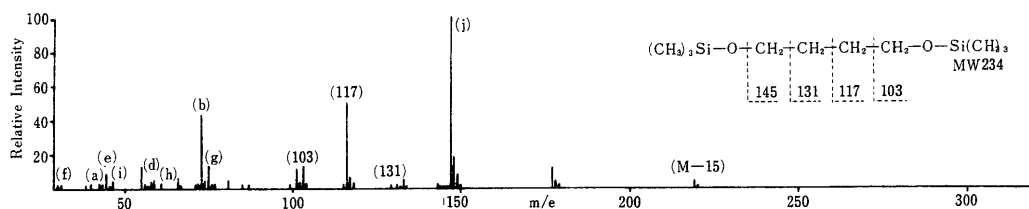


Fig.4 Mass spectrum of 1,4-(ditrimethylsilyloxy)butane.

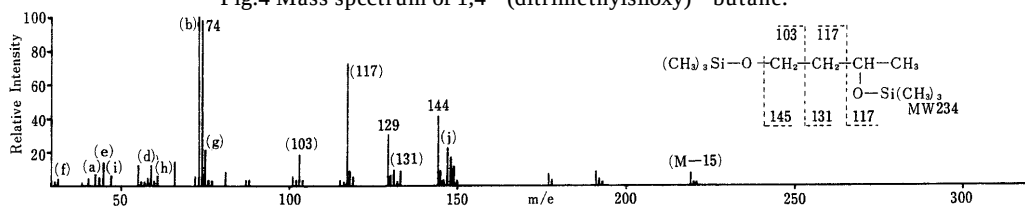


Fig.5 Mass spectrum of 1,3-(ditrimethylsilyloxy)butane.

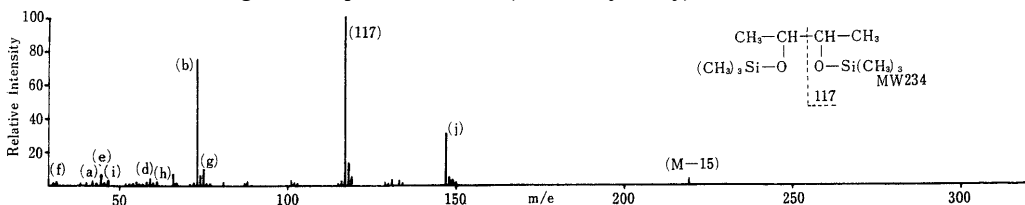


Fig.6 Mass spectrum of 2,3-(ditrimethylsilyloxy)butane.

3 種のブタンジオールのトリメチルシリル誘導体の質量スペクトル (Fig.4, 5 及び 6) の中で最も特徴的なものは, 2,3-ブタンジオール誘導体のものである。すなわち, m/e117 が非常に強く, 他は Table.1 及び, Table.2 に示したピーク以外, ほとんど目につくピークはない。これは, 分子中に 2 個存在するエーテル結合の酸素のどちらに対しても, α -位に該当する 2 位と 3 位の炭素間の開裂が極めて起こり易いことを示すものと考えられる。

1,4-ブタンジオール誘導体と 1,3-ブタンジオール誘導体の間では, 前者の最強ピークが m/e147(j)であるのに対し, 後者の最強ピークが m/e73(b)であること, 後者には, m/e144 及び 129 の比較的強い帰属

不明のピークが存在すること等が, 目立った相違として認められるほか, 直接構造の相違を示すと考えられる質量スペクトルの相違は見られなかった。

1,5-ペンタンジオールのトリメチルシリル誘導体の質量スペクトル(Fig.7)では, m/e233 の(M-15)ピークのほか, あまり大きな強度差のない, m/e159, 131, 117, 103 のピークが認められる。m/e145 のピークの存在が当然考えられるが, m/e143 に比較的強いピークが存在し, そのピークのアイソープピークかどうか判然としない。

1,6-ヘキサンジオールのトリメチルシリル誘導体の質量スペクトル(Fig.8)では, この直鎖状化合物の一方の端から, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}-$, ひき続いて順に C

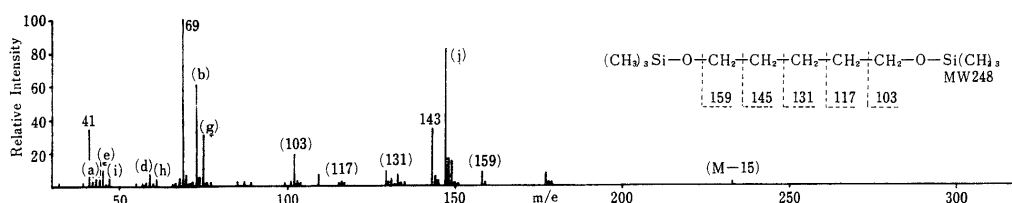


Fig.7 Mass spectrum of 1,5-(ditrimethylsilyloxy)-pentane.

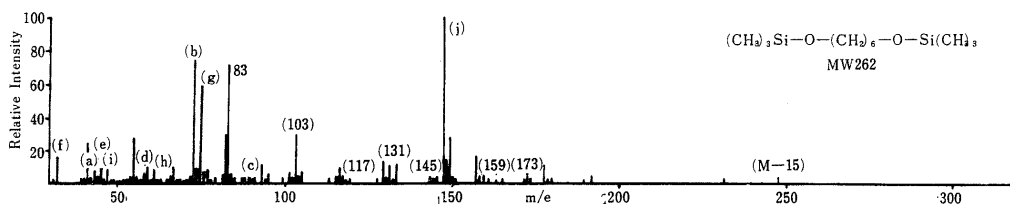


Fig.8 Mass spectrum of 1,6-(ditrimethylsilyloxy)-hexane.

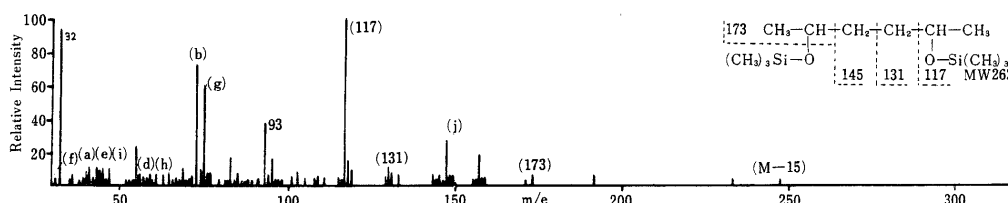


Fig.9 Mass spectrum of 2,5-(ditrimethylsilyloxy)-hexane.

H₂が1個ずつ離脱した形の、m/e173, 159, 145, 131, 117及び103の各ピークが認められる。これらのピークの中で m/e103 が若干強いほか、他のピーク相互間にはあまり強度差がないのが一つの特徴となっている。(M-15)ピークは247である。

2,5-ヘキサンジオールのトリメチルシリル誘導体の質量スペクトル(Fig.9)では、m/e117のピーク

が強く他のピークは弱い。このことは、酸素に対してα位であり、しかも開裂によってより大きな基を離脱するところの2位と3位の炭素間の結合、及びこの結合と構造上全く同じものと考えられる4位と5位の炭素間の結合の切断の比率が、他の結合の切断比率に比べ大きいためと考えられる。(M-15)ピークは247である。

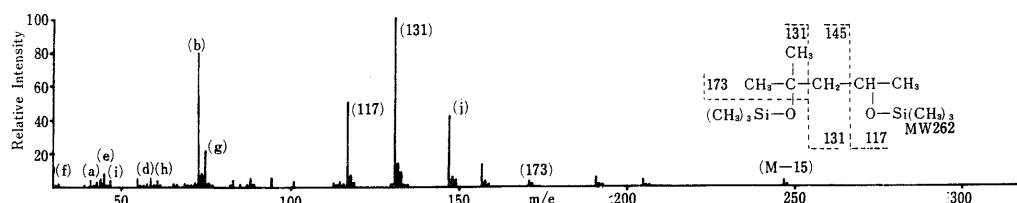


Fig.10 Mass spectrum of 2-methyl-1,2,4-(ditrimethylsilyloxy)-pentane.

2-メチル-2,4-ペンタンジオールのトリメチルシリル誘導体の質量スペクトル(Fig.10)では、m/e131のピークが最も強く、m/e117のピークが、m/e131ピークの約半分の強さを示している。m/e247の(M-15)ピークを示す。

1,10-デカンジオールのトリメチルシリル誘導体の質量スペクトル(Fig.11)は、m/e303の(M-15)ピークを示し、その他のフラグメントピークとして、一方の端から、(CH₃)₃Si-O-, ひき続いてCH₂が順に1個ずつ離脱した形の、m/e229, 215, ……103

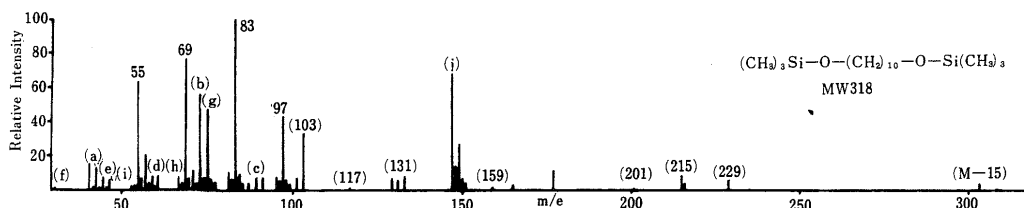


Fig.11 Mass spectrum of 1,10-(ditrimethylsilyloxy)-decane.

のピークを与えるが、中間の質量数のフラグメントイオンピークは非常に弱いか、ほとんど検知できないものもあった。 m/e 97, 83, 69 及び 55 に帰属不明の強いピークが存在した。

以上のように、各ジオールのトリメチルシリル誘導体はそれぞれ特異な質量スペクトルを与えるが、その他の一般的傾向として、炭素鎖の両端に水酸基を持つ炭素数 5 以上のジオールの、トリメチルシリル誘導体は、他の位置に水酸基を持つものに比較して、Table 1 及び Table 2 に示したピーク以外では、特に目立って強いピークが存在せず、強度が類似しており、しかも m/e の差が 14 のピークがいくつか並んで存在する。このことは、開裂が一方の端から始まり、メチレンが 1 個ずつ離脱しながら進行することを示すものと考えられる。

また、炭素数の同じジオールのトリメチルシリル誘

導体の質量スペクトル中の m/e 147(j) の再配列イオンピークの強度をみると、両端の炭素に水酸基の結合したジオールの場合、常に他のジオールの場合より強い値を示した。

4. 応 用 例

最後に、ポリウレタン製造用として輸入されたジオール類に対する応用実例を示す。

Fig.12 の質量スペクトルを与えた試料は、単一のガスクロマトグラムピークを示したもので、最高質量ピークが 219 であることから、ブタンジオールであることは想像に難くない。スペクトル各部の比較により 1,4-ブタンジオールであると判断した。赤外吸収スペクトルからも 1,4-ブタンジオールであることが明らかであった。

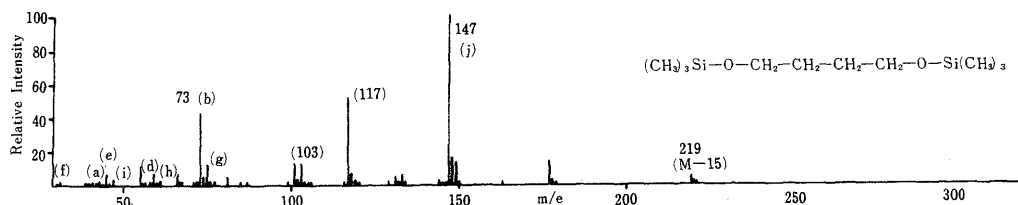


Fig.12 Mass spectrum of trimethylsilyl ether of imported unknown sample.

Fig.13 及び Fig.14 の質量スペクトルは、同一試料をトリメチルシリル化したのち、質量分析計に直結したガスクロマトグラフにより分離し、別々に測定して得られたものである。両成分とも最高質量ピークが 219

であることからブタンジオールであることが考えられる。Fig.13 の成分は、非常に強い m/e 117 のピークの存在と、その他のピークが殆んど認められないことから、2,3-ブタンジオールであると判断した。Fig.14 は、

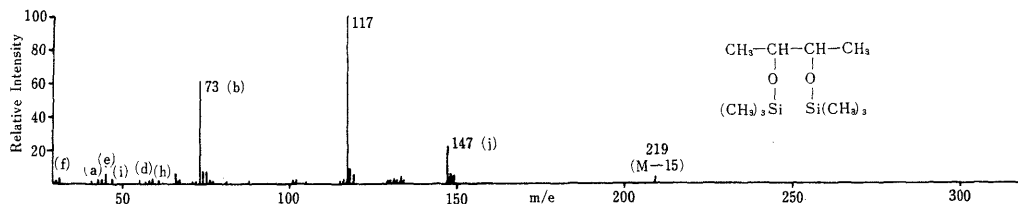


Fig.13 Mass spectrum of trimethylsilyl ether of imported unknown sample.

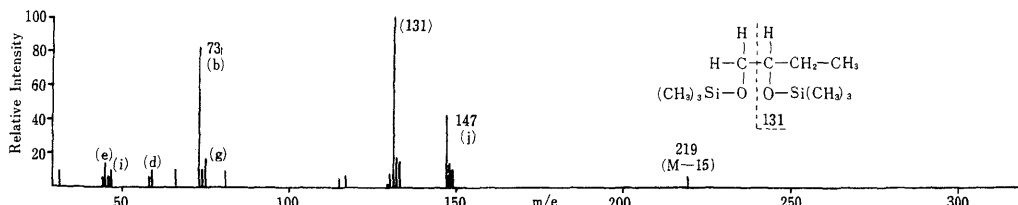


Fig.14 Mass spectrum of trimethylsilyl ether of imported unknown sample.

検討した 3 種のブタンジオールのうちの、いずれの質量スペクトルとも一致しないものである。しかしながら、 m/e 131 のピークが最強であること、及び m/e 73(b) のピークが、それに次いでかなり強いことを合わせ考え、試薬が入手困難のため検討しなかった、1,2-ブタンジオールと推定した。

文 献

- 1) Crippen, R.C. and Smith, C.E., J. Gas Chromatog. **3**, 37(1965).
- 2) Withers, M. K., J. Gas Chromatog. **6**, 242(1968).
- 3) Sharkey, A. G., Jr., Friedel, R. A., and Langer,

S. H., Anal. Chem., **29**, 770(1957).

- 4) Pompeo Capella and Zorzut, C. M., Anal. Chem., 40,1458(1968).

**Identification of Diols by Mass
Spectrometry of Their Trimethylsilyloxy
Derivatives.**

Hiroshi MAEDA

Takao IRIE

The Central Customs Laboratory
531 Iwase Matsudo city.

—Received Feb. 10, 1969—