

ノート

脂肪アルコール誘導体の質量分析

杉本成子，加藤時信*

Mass Spectrometry of Fatty Alcohol Derivatives

Shigeko SUGIMOTO and Tokinobu KATO*

*Central Customs Laboratory, Ministry of Finance
531,Iwase, Matsudo - shi, Chiba - ken, 271 Japan

Fatty alcohol derivatives, which give the molecular ion peaks in their mass spectra when analyzed by the electron impact (EI) ionization method, were investigated.

As a result, it was found that salicylic acid esters of fatty alcohols give always clear molecular ion peaks.

It was shown that this technique is useful for the analysis of fatty alcohols.

- Received Aug. 23, 1983 -

1 緒 言

脂肪アルコール類はその純度によって、関税率表第 15.10 号又は第 29.04 号に分類される。純度の定量には一般にガスクロマトグラフィーが用いられるが、アルキル基に枝分れや不飽和結合があるアルコールで複数のピークが検出された場合には、各々のピークが異性体の混合物か分子量の異なるものの混合物かが問題となる。

異性体か否かの判定には、ガスクロマトグラフィー・質量分析法 (GC - MS) によって各々のピークの分子量を測定することが最も確実な方法と考えられる。しかし、これら脂肪アルコール類の電子衝撃イオン化法によるマススペクトルでは、アルキル基の開裂に基づくピークが大半を占め、分子量を示す分子イオンがほとんど検出されない（特にアルキル基が大きい分子では）という問題がある。

このため、分子イオンを示すような誘導体化を検討し、二、三の知見を得たので報告する。

2 実 験

2・1 試料及び試薬

一級アルコール類 : n - オクチルアルコール
2,2,4 - トリメチルペントノール
n - ノニルアルコール
3,5,5 - トリメチルヘキサンノール

二級アルコール類 : 5 - ノニルアルコール
2,6 - ジメチル - 4 - ヘプチルアルコール
三級アルコール : リナロール
TMS - HT (以上東京化成試薬)
無水酢酸及びトリフルオロ無水酢酸 (和光純薬)
安息香酸及びサリチル酸 (純正化学)

2・2 装置及び測定条件

2・2・1 ガスクロマトグラフィー
装 置 : 島津 GC - 7A

カラム : OV - 101, 5% on Chromosorb

GAW - DMCS 80 ~ 100 mesh,
3mm × 200cm

カラム温度 : 80 320 6 /min.

キャリヤーガス : He, 50ml/min.

2・2・2 GC - MS

装置 : 島津 LKB - 9000

データ処理装置 : GC - MASPAC 300

イオン化電圧 : 50eV, イオン電流 : 60 μA

加速電圧 : 3.5kV, イオン源温度 : 270

分離条件はガスクロマトグラフィー条件に近似させた。

2・3 実験

各種の酸によるエステル化及びTMS - HTIによるTMS - エーテル化は常法に従って行った。

3 結果及び考察

3・1 脂肪アルコール類のマススペクトル

Fig.1 に用いたアルコール類のマススペクトルを示す。いずれも分子イオン (m/e 130, 144 又は 154) は示さず、いわゆるアルコールの脱水ピーク ($M^+ - 18$) やメチル基の脱離した $M^+ - 15$ のピークをわずかに示すのみである。

3・2 アセチル化, トリフルオロアセチル化

Fig.2 に n - ノニルアルコールについてアセチル化したもののがマススペクトルを示すが、アセチル化前と比べて m/e 43 [$\text{CH}_3\text{C=O}$] のピーク強度が増大しているのみで分子イオンピークは示していない。これはその他のアルコールについても同様であった。

Fig.3 に n - オクチルトリフルオロアセテート及び $2,4,4$ - トリメチルベンチルトリフルオロアセテートのマススペクトルを示すが、いずれもアセチル化物と同じく、分子イオンピークは示さない。

3・3 TMS化

Fig.4 にアルコール類の TMS 化物のマススペクトルを示す。いずれも分子イオンは示さないが、メ

チル基の脱離した $M^+ - 15$ のピークを示し、特に一級の直鎖アルコールではピーク強度も大きい。

3・4 ベンゾイル化

脂肪族化合物に比べて分子イオンが安定といわれている芳香族¹⁾化の試みとして、安息香酸とのエステル化を行った。

Fig.5 に n - ノニルベンゾエートのマススペクトルを示すが、分子イオンないしは分子量推定の手がかりとなるようなピークは全く見られない。

3・5 サリチル酸エステル化

Fig.6 に n - ノニルサリチレート及び $3,5,5$ - トリメチルサリチレートのマススペクトルを示すが、分子イオンが明瞭に現われており、他の開裂ピークから離れているものもある、分子量の確認は容易である。なお、これらのマススペクトルでは、アルキル基の脱離に伴うサリチル酸 (m/e : 138) 及びその脱水生成物 (m/e : 120) のフラグメントイオンが特徴的に現われている。また、このように分子イオンが他の開裂ピークから離れていることから仮にガスクロマトグラフィーでピークの分離が不十分であっても、单一か否かの判定がある程度可能と思われる。このようにサリチル酸エステルで分子イオンが認められることは、エステル結合のオルソ位に酸素が存在し、これとの共役によってエステル結合が安定となるためと考えられる。

ただし、一級アルコール類については、直鎖か枝分れを有するかに關係なく、サリチル酸エステル化は比較的容易であるが、二級・三級アルコールではエステル化そのものが困難であった。また、サリチル酸という比較的かさ高く、水酸基を持つ酸との誘導体化であるため、ガスクロマトグラフィーにおいて極性の液相では流出温度が高くなり、カラム液相としては高温まで使用可能なものの又は極性の低いものに限られてくる。この点については水酸基以外の置換基を持つ芳香族酸との誘導体化（例えば p - メチルチオ安息香酸とのエステル化）²⁾を更に検討する必要があると思われる。

ノート 脂肪アルコール誘導体の質量分析

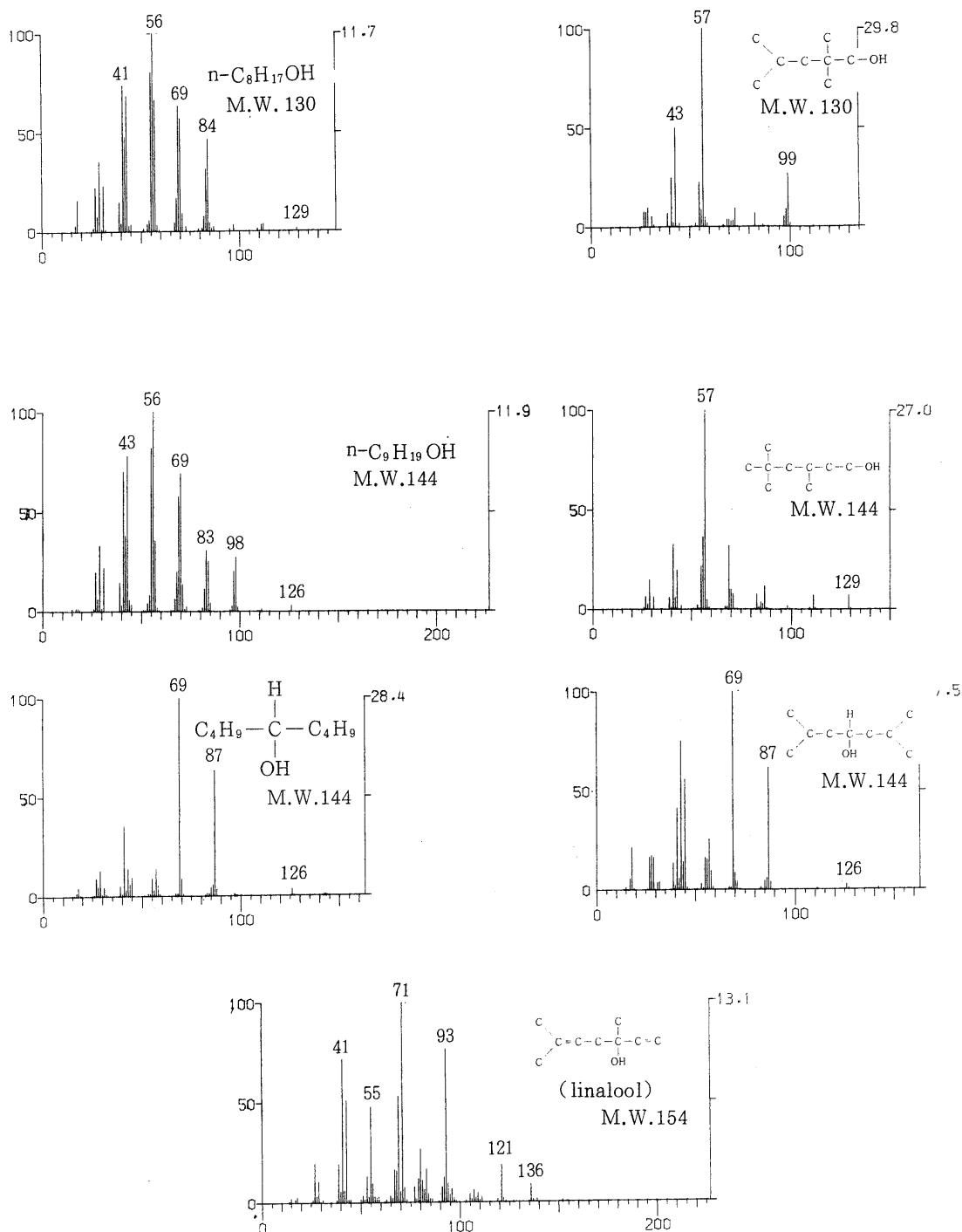


Fig. 1 Mass spectra of alcohols

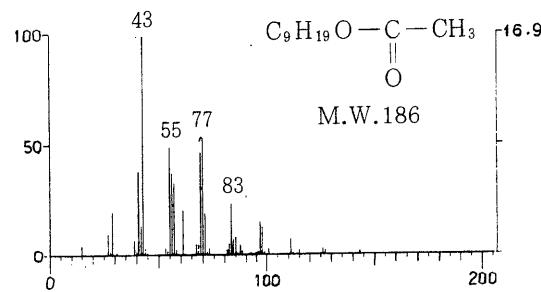
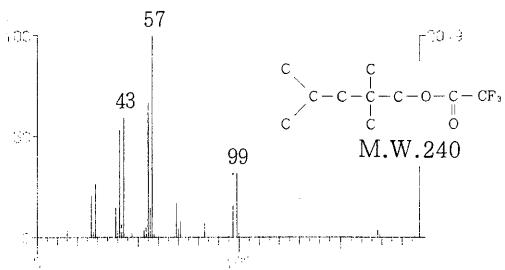
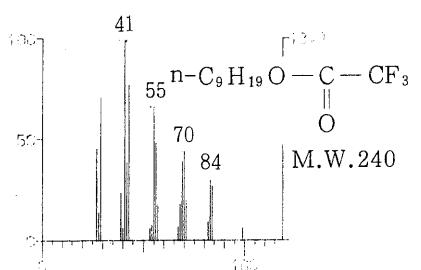
Fig.2 Mass spectrum of n -nonyl acetate

Fig.3 Mass spectra of trifluoroacetates

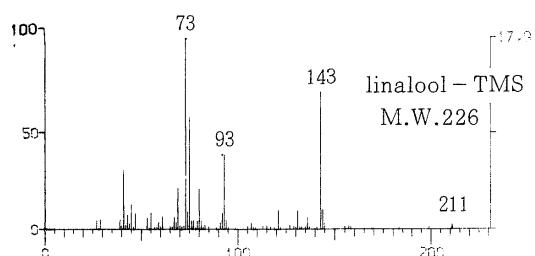
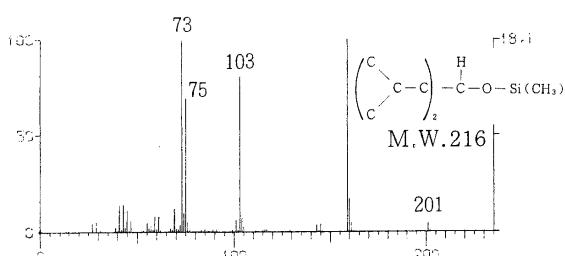
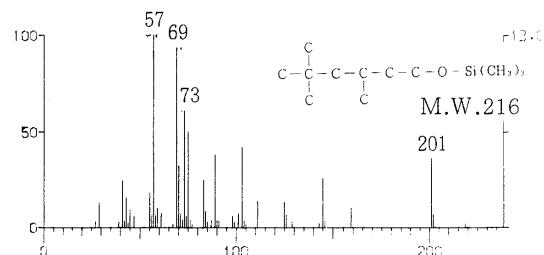
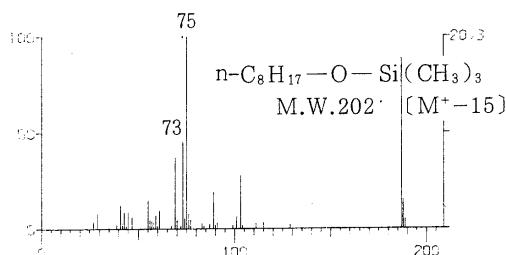
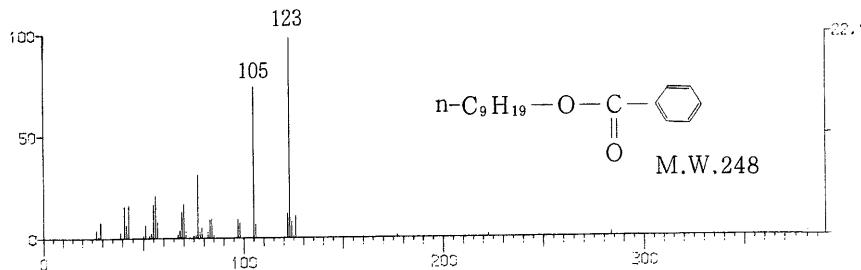
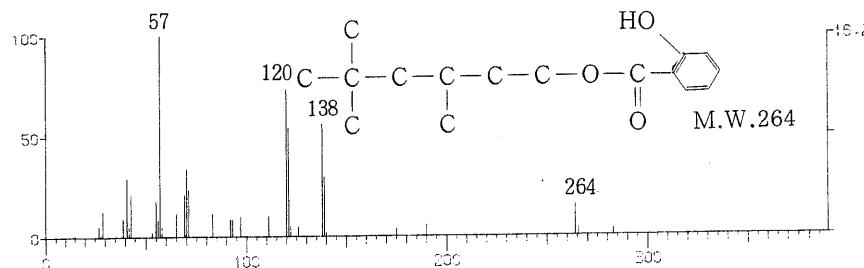
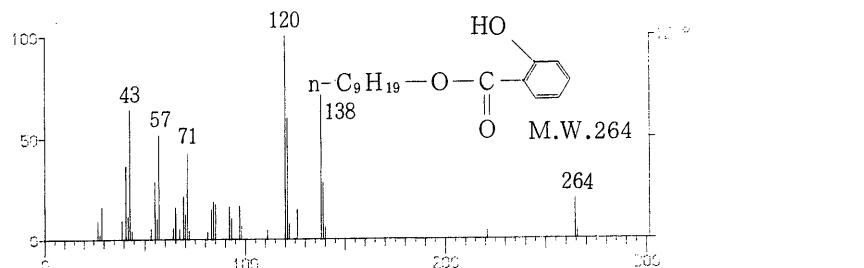


Fig.4 Mass spectra of TMS-ethers

Fig.5 Mass spectrum of *n*-nonyl benzoate

3・6 サリチル酸エステル化法の輸入品への応用

3・6・1 輸入品A

Fig.7に“*Isononyl alcohol*”という品名で関税率表第15.10号で輸入申告されたもののガスクロマトグラムを示す。このままでは分子量の異なる混合物なのか異性体の混合物なのかの判定が困難なため、サリチル酸エステルとしてマススペクトルを測定した結果、ノニルアルコールの含有量は約78%でその他にオクチルアルコール及びデシルアルコールを含むアルコール混合物と認められた。

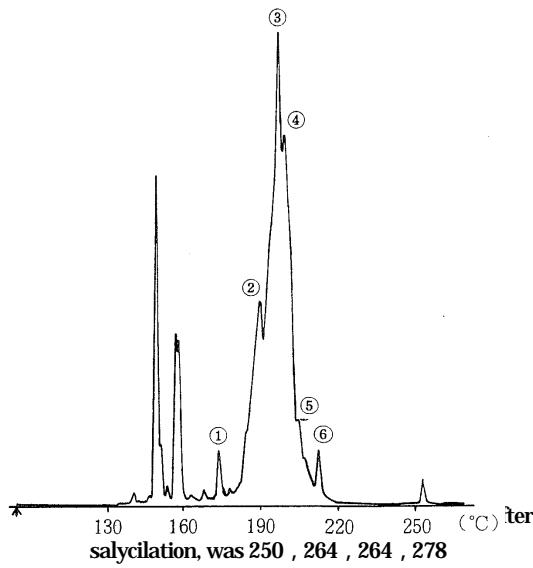
3・6・2 輸入品B

Fig.8に天然精油として関税率表第33.01号で輸入申告されたもののガスクロマトグラムを示す。赤外

吸収スペクトルから枝分れのある飽和アルコールを主体としていることが推定されたため、サリチル酸エステル化し、Fig.8で170以上で流出している一群のピーク（ピークNo.～）に相当するピークのマススペクトルを測定した。この結果、ピークはサリチル酸エステルとして分子量306でありアルコールとして炭素数12、ピーク～はいずれもサリチル酸エステルとして分子量320、アルコールとして炭素数13、ピークはサリチル酸エステルとして分子量334、アルコールとして炭素数14のものであると認められた。サリチル酸エステル化したもののマススペクトルの一例（ピーク）をFig.9に示す。

この結果、輸入品Bは天然精油そのものではなく、

Fig.6 Mass spectra of salicylates



それにこれらトリデシルアルコール異性体混合物を主とするものを加えて調製されたものであることが確認された。

Fig.8 Gas chromatogram of Imported goods B

M.W. of peak was 306, each peak

~ was 320, peak was 334,

measured by mass spectrometry after salycylation, and they were equivalent to carbon chain length of alcohols ; C₁₂,

C₁₃, C₁₄

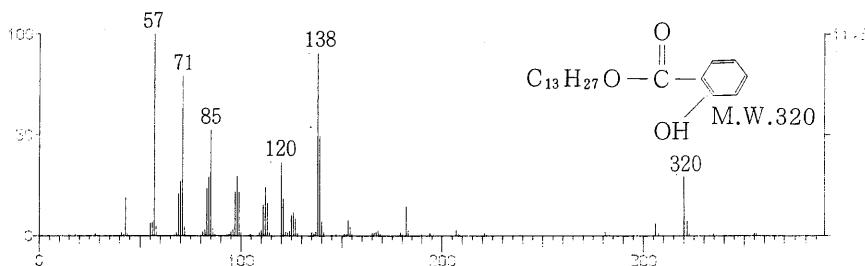


Fig.9 Mass spectrum of salicylate ester of peak in Fig.8

4 要 約

脂肪アルコール類について、そのマススペクトルにおいて分子イオンを示す誘導体化を検討し、サリ

チル酸エステルが明瞭な分子イオンを示すことを見出した。

この方法を輸入品について応用し、良い結果が得られた。

文 献

1) 立松晃他編：「GC - MS の医学・生化学への応用」P.26, 化学同人 (1981)

2) J. D. Willet, E. P. Brody, M. M. Knight : JAOCs , 59 , 273 (1985)