

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 - トリメチルペンタ  
ノール

n - ノニルアルコール

3, 5, 5 - トリメチルヘキサ  
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

\*大蔵省関税中央分析所 〒271 千葉県松戸市岩瀬 531

カラム：OV - 101, 5% on Chromosorb  
GAW - DMCS 80 ~ 100 mesh,  
3mm × 200cm

カラム温度：80 320 6 /min.

キャリアーガス：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  $\mu$ A

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ペクトル

Fig.1 に用いたアルコール類のマスペクトルを示す。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マスペクトルを示すが、アセチル化前と比べて  $m/e$ 43 [ $CH_3C=O$ ] 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 - トリメチルペンチルトリフルオロアセテートのマ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<sup>1)</sup>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こともあって、分子量の確認は容易である。なお、これらのマスペクトルでは、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分離が不十分であっても、単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関係なく、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高さ高く、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)<sup>2)</sup>を更に検討する必要があると思われる。

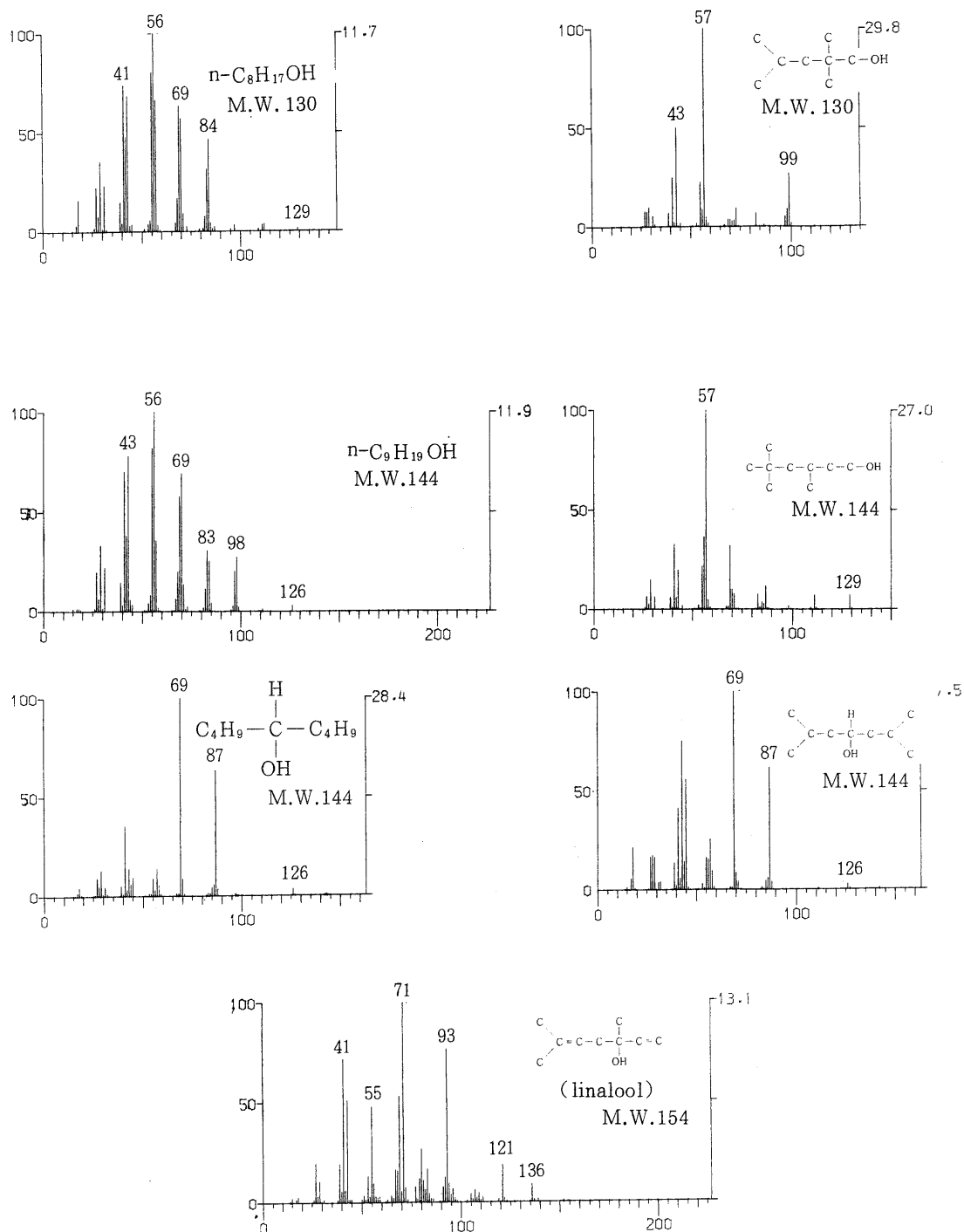


Fig. 1 Mass spectra of alcohols

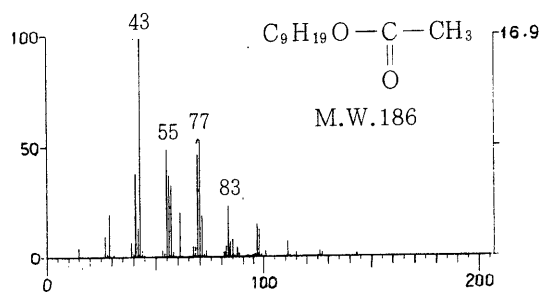


Fig.2 Mass spectrum of n - nonyl acetate

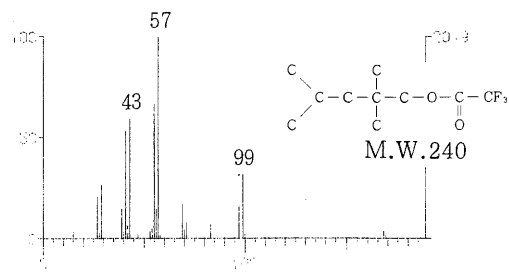
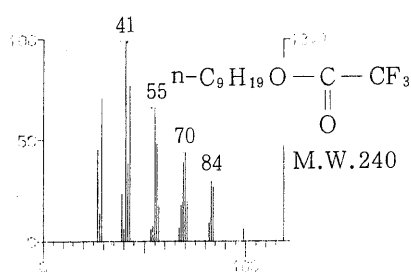


Fig.3 Mass spectra of trifluoroacetates

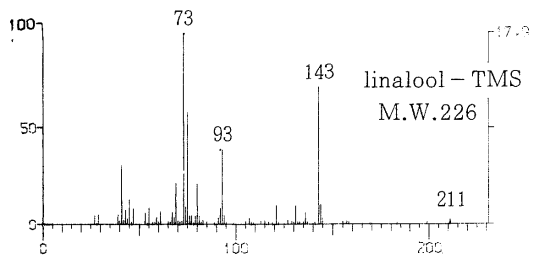
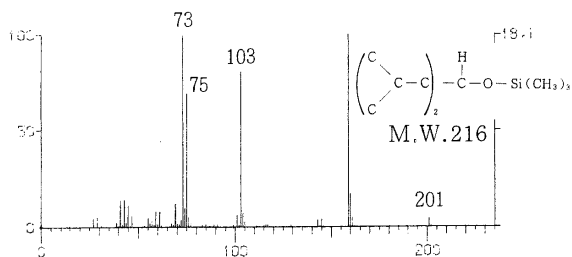
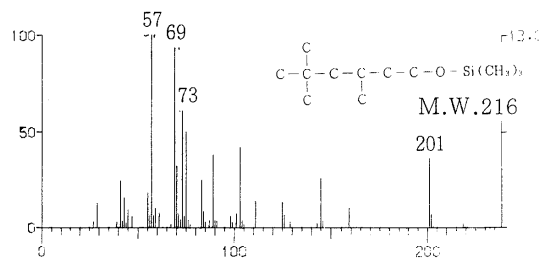
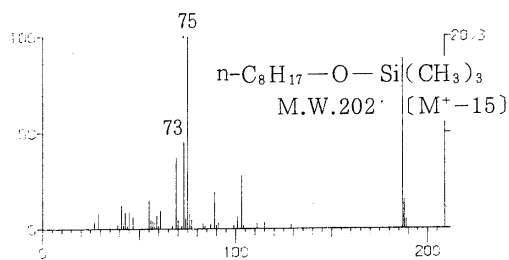


Fig.4 Mass spectra of TMS - ethers

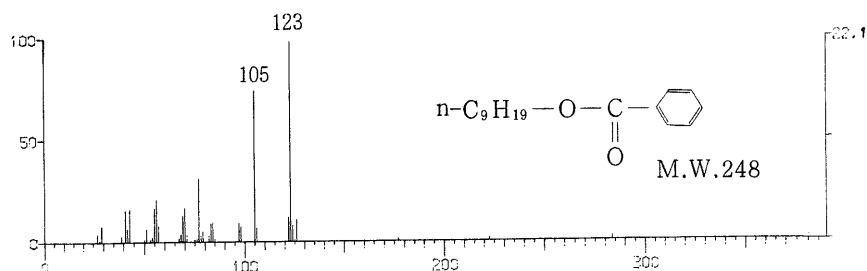
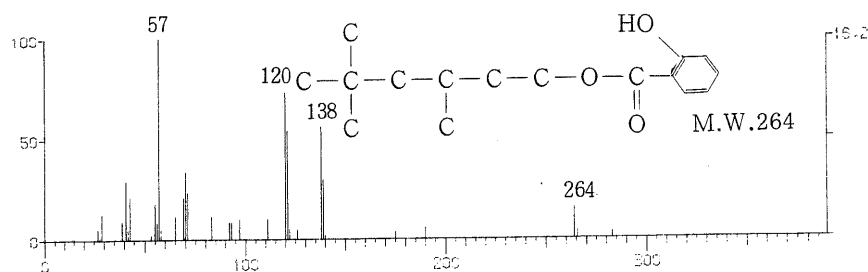
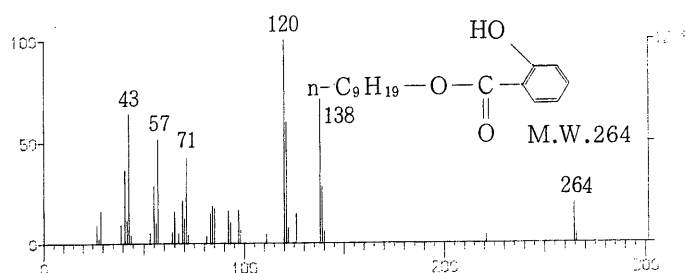


Fig.5 Mass spectrum of n - nonyl benzoate



### 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。

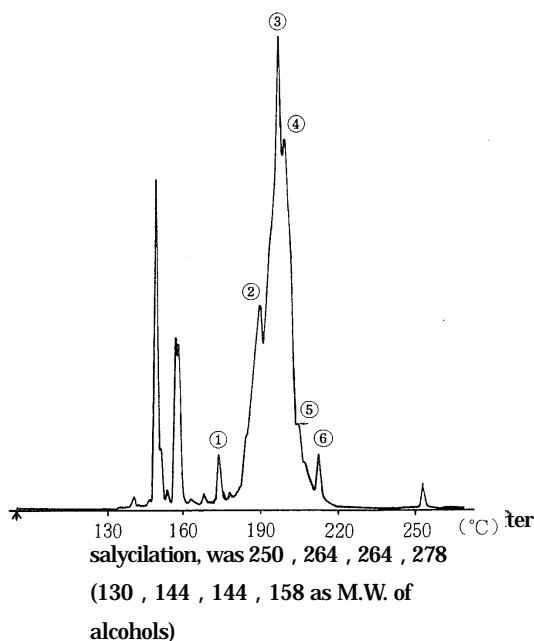
#### 3・6・2 輸入品B

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  
salicylation, and they were equivalent to  
carbon chain length of alcohols ; C<sub>12</sub>,  
C<sub>13</sub>, C<sub>14</sub>

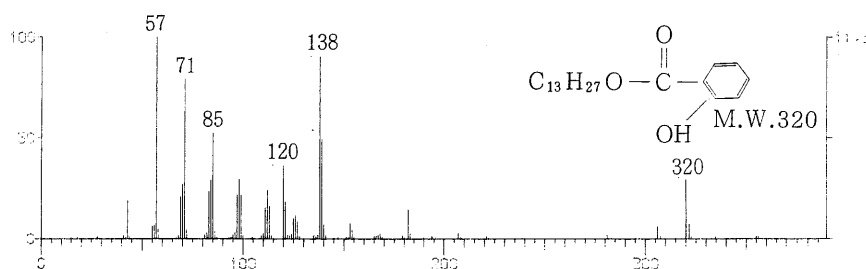


Fig.9 Mass spectrum of salicylate ester of peak in Fig.8

#### 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)