

ノート

脂肪性アルコール及びそのフタル酸エステル誘導体の分析

秋 枝 毅^{*}, 猪 間 進^{*}, パソンプーンウィワット・スパポーン^{**}

Analysis of fatty alcohols and their phthalate derivatives
Akieda Takeshi, Inoma Susumu^{*} and Pathompornwiwat Supaporn^{**}

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

^{**}Customs Laboratory Division, Thai Customs Department
Bangkok 10110, Thailand

First, primary and secondary fatty alcohols were iodinated with hydroiodic acid to produce alkyl iodides respectively. Among these reaction products, primary ones always gave molecular ion peaks when they were analyzed by the electron impact (EI) ionization method.

Next, chemical ionization-gas chromatography-mass spectrometry (CI/GC-MS) method was carried out for fatty alcohols, in order to elucidate the molecular weight of them. From these experimental data, we obtained the following results on chemical ionization process of fatty alcohols. They principally took the two types of ionization process. One was dehydrogenation from molecules and another was dehydration from protonated molecular ions.

It was shown that these techniques were useful for the analysis of fatty alcohols.

1 緒 言

近年, アルキル基に枝分れを有する脂肪性アルコール及びこれらのフタル酸エステル誘導体の輸入事例が多くなっている。これらをガスクロマトグラフィーで分析し, 複数のピークが検出された場合, それぞれのピークが異性体の混合物か又は分子量の異なるものかが問題となる。

従来, 分子量の測定にはガスクロマトグラフィー・質量分析 (GC-MS) 法が最も有用な方法の一つとされているが, これらの脂肪性アルコール及びそのフタル酸エステル誘導体で, 特にアルキル基の枝分れが多い場合, 電子衝撃イオン化法によるスペクトルでは分子イオンが検出されない場合が多く, それぞれのスペクトルは類似している。

杉本らは¹⁾, 分子イオンを示すような脂肪性アルコールの誘導体化を検討し, サリチル酸エステル化が有用であることを見出ししている。しかし, サリチル酸エステル化は, 一級アルコール類については直鎖或いは枝分れを有するかに関係なく容易に反応が進むが, 二級及び三級アルコールではエステル化そのもの

のが困難であること及びサリチル酸という比較的高く, 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溶出温度が高くなり, 使用可能なカラム液相が限られてくる等の問題点が報告されている。

今回, 脂肪性アルコールのよう素化誘導体を合成し, 質量分析 (EI 法) による分子量測定の検討を行うとともに, 一般にフラグメンテーションがわずかしき起こらず, 分子量測定に対して非常に有用であると考えられる化学イオン化・ガスクロマトグラフィー・質量分析 (CI/GC-MS) 法の脂肪性アルコール適用について検討し, 二, 三の知見が得られたので報告する。

2 実 験

2.1 試薬及び試料

一級アルコール類: n-オクタノール, n-ノナノール, n-デカノール, n-ドデカノール, 3, 5, 5-トリメチル-1-ヘキサノール
二級アルコール類: 2-ノナノール, 3-ノナノール, 4-

^{*}大蔵省関税中央分析所 〒271 千葉県松戸市岩瀬531

^{**}タイ税関分析室 タイ国 バンコック 10110

ノナノール, 5-ノナノール, 2, 6-ジメチル-4-ヘプタノール(以上, 東京化成)

よう化水素酸(和光純薬)

輸入品三種

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-12A

カラム: ウルトラ #1, 0.2mm ϕ $\times$ 25m

注入口温度: 250 ,

カラム温度: 70 (1min) $\sim$ 130 (3 / min)

装置: 島津 GC-14A

カラム: DB-WAX, 0.22mm ϕ $\times$ 25m

注入口温度: 230 ,

カラム温度: 70 (1min) $\sim$ 190 (3 / min)

装置: HP2630

カラム: DB-WAX, 0.53mm ϕ $\times$ 15m

注入口温度: 250 ,

カラム温度: 70 (1min) $\sim$ 190 (3 / min)

2.2.2 GC-MS

装置: 日立 M80-B

カラム: ウルトラ #1, 0.2mm ϕ $\times$ 25m

注入口温度: 250 ,

カラム温度: 70 (1min) $\sim$ 125 (1 / min)

イオン化電圧: 70eV

イオン源温度: 160

反応ガス: イソブタン

EI 及び CI 法(正イオンのみ)

装置: 島津 QP2000

カラム: DB-WAX, 0.22mm ϕ $\times$ 25m

注入口温度: 230 ,

カラム温度: 70 (1min) $\sim$ 180 (3 / min)

イオン化電圧: 70eV

イオン源温度: 250

3 実験

3.1 脂肪性アルコールのガスクロマトグラフィー

輸入される脂肪性アルコールには, 非常に多くの異性体若しくは単素数の異なるものの混合物からなる場合が多いことから, 分離能の優れたキャピラリーカラムを用いて測定した。

キャピラリーカラムとして, 極性及び非極性の 2 種類のカラムを使用し, ピークパターンを解析することにより, 適正なカラムの選択を行った。

3.2 フタル酸エステルのけん化

フタル酸エステル 0.5g を 200ml 三角フラスコに取り, 1 N KOH メタノール液 50ml を加え, 沸騰水浴上で 1 時間還流する。けん化後, 水 50ml を加えて室温まで冷却する。これを分液ロートにとり, エチルエーテル 50ml (2 回以上) で抽出された脂肪性アルコールを GC 及び GC-MS 用の検体とした。

3.3 脂肪性アルコールのよう素化^{2), 3)}

100ml 三角フラスコに脂肪性アルコール 2g 及びよう化水素酸 25g(よう化水素として 57%) を加え, アルミホイルで遮光する。これを 140 にセットしたシリコンオイル中で 10 時間加熱する。反応後, 水 50ml を添加して室温まで冷却後, 分液ロートに入れ, エチルエーテル 50ml (2 回目 10ml) でよう化アルキルを抽出する。更に抽出分に水 10ml を加え分別し, 水層は捨てる(2 回)。エーテル層に無水硫酸銅を加え脱水する。ろ過して得られた液を GC 及び GC-MS 用検体とした。

3.4 化学イオン化ガスクロマトグラフィー・質量分析(CI/GC-MS)

まず, 通常の電子衝撃イオン化法による GC-MS を測定し, ピークのリテンションタイム及びピークパターンを確認する。

次に, 条件を反応ガスとしてイソブタンを使用した化学イオン化法に変更し, 同様の GC 条件の下, CI/GC-MS を測定した。

4 結果及び考察

4.1 ガスクロマトグラフィー

極性及び非極性のキャピラリーカラム(DB-WAX 及び ULTRA# 1)を用いて標準の脂肪性アルコール, 輸入品 A (“Isononyl alcohol” と称するもの) 及び輸入品 B から得られた脂肪性アルコール分[“DIDP (Diisodecylphthalate)” と称するものをけん化後, エチルエーテルで抽出したもの]を測定した結果を図1及び2に示す。標準の脂肪性アルコールに着目すると, 何れのガスクロマトグラムにおいても C9 アルコール異性体混合物の中で n-ノナノールのリテンションタイムが一番遅いことが特徴である。

次に, 標準の脂肪性アルコールのクロマトパターンを比較すると, 極性のキャピラリーカラムを使用した場合, n-オクタノール(C8)のピークが, n-ノナノール以外の他の C9 アルコール異性体よりもリテンションタイムが遅いことがわかる。一方, 非極性のカラムを使用した場合, n-オクタノールのリテンションタイムは, 2~5-ノナノールよりも早いことから, 非極性のカラムを使用した場合, 極性のものを使用した場合に比べて, 異なる炭素数を有する脂肪性アルコールピーク間でのオーバーラップが少くなるという利点が見られる。

実際の輸入品 A のガスクロマトグラムに着目すると, 極性

のキャピラリーカラムの場合は、*n*-オクタノールに近似したリテンションタイムを持つ大きいピークが観察される。一方、非極性のキャピラリーカラムを使用した場合、*n*-オクタノールに相当するピークは認められないことから、*n*-オクタノールは、存在しないことが分かる。更に、標準の *n*-オクタノールよりもリテンションタイムの早いピークはほとんど無いことから、輸入品 A には C8以下の脂肪性アルコールはほとんど含有されないものと推定される。

また、標準の脂肪性アルコールの分析の結果から、枝別れが多い脂肪性アルコールについては、*n*-アルコールよりもリテンションタイムがかなり小さくなることが考えられる。しかし、今回用いた標準試料の数が非常に少ないことから、枝別れにより、どの程度リテンションタイムの減少が見込まれるかを推定することはできなかった。従って、C9以上の脂肪性アルコールについては、GC による分析だけでは炭素数の分布は判断できないことがわかった。

4.2 フタル酸エステルの GC

輸入品のフタル酸エステルの GC を図3に示す。輸入品 B のガスクロマトグラムは、フタル酸エステルが2つの官能基を有すること及びエステルを形成する脂肪性アルコールが多数の異性体若しくは炭素数の異なるものの混合物からなることに起因するものと考えられるブロードなピーク群を示す。複数のピークがオーバーラップし、ピークの分離ができないことから、このフタル酸エステルは、直接 GC のより異性体の混合物か又は分子量の異なるものかを判定することはできないことがわかる。そこで、フタル酸エステルをけん化することにより生じた脂肪性アルコールを分析することにより、化学的に単一の化合物か否かを判定することとした。

一方、輸入品 C [“DIDP (Diisooctyl phthalate)” と称するもの] は、ピークの分離が輸入品 B に比較して良好で、直接 GC-MS 分析を行うことにより、C8 アルコール異性体混合物とフタル酸とのジエステル化合物であることがわかった。

4.3 脂肪性アルコールのよう化物の質量分析

よう化水素酸による飽和脂肪性アルコールのよう素化の反応性は三級>二級>一級の順で、一級アルコールのみに反応するサリチル酸エステル化に比較して反応性は逆の順序を示すことが知られている⁴⁾。今回、前述の条件で標準の脂肪性アルコールのよう素化反応を行い、ほぼ完全に反応が進むことがわかった。

生成したよう化物のマススペクトルを図4に示す。一級のように化アルキルであるよう化 *n*-オクチル及びよう化 *n*-ノニルのマススペクトルからは、アルキル基の開裂を主体とし分子イオンからよう素が脱離したものと考えられるフラグメントイオンが認められるが、他のフラグメントイオンから離れたところに分子イオンが認められる。また、二級のように化アルキルであるよう化2-ノニルのマススペクトルからは、同様にアルキル基の開裂を主体とし分子イオンからよう素が脱離したものと考

えられるフラグメントイオンが認められるが、分子イオンは認められない。アルキル基の立体的影響が比較的大きく、分子イオンからよう素が脱離することにより生じたアルキルイオンがより安定な(アルキルカチオンの安定性は三級>二級>一級の順に大きい)よう化5-ノニルは、電子衝撃法により C-I の結合が容易に開裂するが、立体的な影響の小さい *n*-オクチル及びよう化 *n*-ノニルは、比較的分子イオンが安定であるものと考えられる。

標準の脂肪性アルコールから合成したよう化物の GC-MS を図5に示す。質量数 113, 127 及び 141 は、それぞれ C8~C10のよう化アルキルから脱よう素により生じたフラグメントイオンの質量数に相当する。また、240, 254及び268は、それぞれ C8~C10のよう化アルキルの分子イオンピークの質量数に相当する。これらの結果から、一級のように化アルキルからは分子イオンピークが検出されるが、二級のように化アルキルからは分子イオンは検出されないことがわかる。逆に、二級のように化アルキルからは、分子イオンからよう素が脱離することにより生じたフラグメントイオンピークが強く検出されるが、一級のように化アルキルは、相当するフラグメントイオンの検出感度は二級のように化アルキルに比べて相対的に低いことが特徴である。

4.4 よう素化法の輸入品への応用

輸入品 A によるよう素化法を適用した結果を図6に示す。C8~C10のよう化アルキルの分子イオンピーク(240, 254 及び 268)のガスクロマトグラムから、高沸点部分に C10のよう化アルキルによるものと考えられる少量の小ピークが認められるが、C9のよう化アルキルに由来するものと考えられるピーク群が大部分をしめている。なお、C8アルコールに相当する分子イオンピーク及び脱よう素フラグメントイオンは検出されない(前述の GC 分析により、C8アルコールはほとんど含まれないことがわかっている)。

以上の結果から、脂肪性アルコールのよう素化は、異性体の混合物か又は分子量の異なるものかを判定する上で有用な方法となるものと考えられる。しかし、一級のように化アルキルからは分子イオンピークが検出されるが、二級のように化アルキルからは分子イオンは検出されないこと及びよう化アルキルを合成する際、副生成物としてよう素が生成することにより、キャピラリーカラムが汚されるというマイナス面がある。

4.5 化学イオン化ガスクロマトグラフィー・質量分析 (CI/GC-MS)

脂肪性アルコールの CI マススペクトルを図7に示す。当所の装置には負イオン検出の付属装置がないことから、正イオン検出のみの測定を行った。いずれの CI マススペクトルも、主として2つのピークパターンを示すことが特徴である。脂肪性アルコールの化学イオン化の場合、1次イオン化した tert-ブチルイオンが脂肪性アルコールのアルキル側を攻撃する場合と官能基である水酸基部分を攻撃する場合とが考えられる。二つ

のイオンの強度が同程度であることから、生成したイオンの生成割合が同程度と考えられる。

まず、tert-ブチルイオンが脂肪性アルコールのアルキル側を攻撃する場合、飽和炭化水素の化学イオン化過程⁵⁾に見られるように水素の引抜きが起こるものと考えられる。従って、生成した擬分子イオンの質量数は、分子イオンから水素の質量数1を引いた $143 (M - 1)$ となる。一方、tert-ブチルイオンが水酸基部分を攻撃する場合には、まず、酸素の非共有電子対にプロトンの付加が起こるものと考えられるが、相当するプロトン付加イオン（質量数145）は認められない。プロトン付加イオンよりも質量数にして18（ H_2O の質量数に相当する）少ない $127 [(M + 1) - 18]$ のフラグメントイオンが認められることから、擬分子イオンからの脱水反応が起こるものと考えられる⁵⁾。

標準アルコール混合物のCI/GC-MS測定結果を図8に示す。化学イオン化法により生じる2つのイオンをモニタリングすることにより、各ピークの炭素数分布についての判定が可能になるということが示唆される。

4.6 化学イオン化ガスクロマトグラフィー・質量分析（CI/GC-MS）の輸入品への応用

輸入品AのCI/GC-MS測定結果を図9に、また、輸入品Bの脂肪性アルコールの測定結果を図10に示す。それぞれの分析結果から前者がC9アルコールの異性体混合物を主体とするものであること、また、後者はC10アルコールの異性体混合物を主体とするものであることがわかった。

5 要 約

脂肪性アルコールは、一級又は二級であるにもかかわらずよう素化反応は進むことが分かった。これらのよう化物のうち、一級のようなアルキルは明瞭な分子イオンを示すことを見いだした。

更に、脂肪性アルコールの化学イオン化マスペクトルを測定し、水素の引抜き反応 $(M - 1)^+$ 及びプロトン付加後、脱水反応 $(M - 17)^+$ による2つのイオン化が生じることがわかった。

これらの方法を輸入品について応用し、良好な結果が得られた。

文 献

- 1) 杉本成子，加藤時信；本誌，No. 24 75
- 2) Vogel J. Chem. Soc. 1943，636；1948, 1811
- 3) McCullough J. Am. Chem. Soc. 51, 225 (1929)
- 4) 有機合成ハンドブック；技法堂
- 5) 有機マスペクトロメトリー入門；講談社サイエンティック

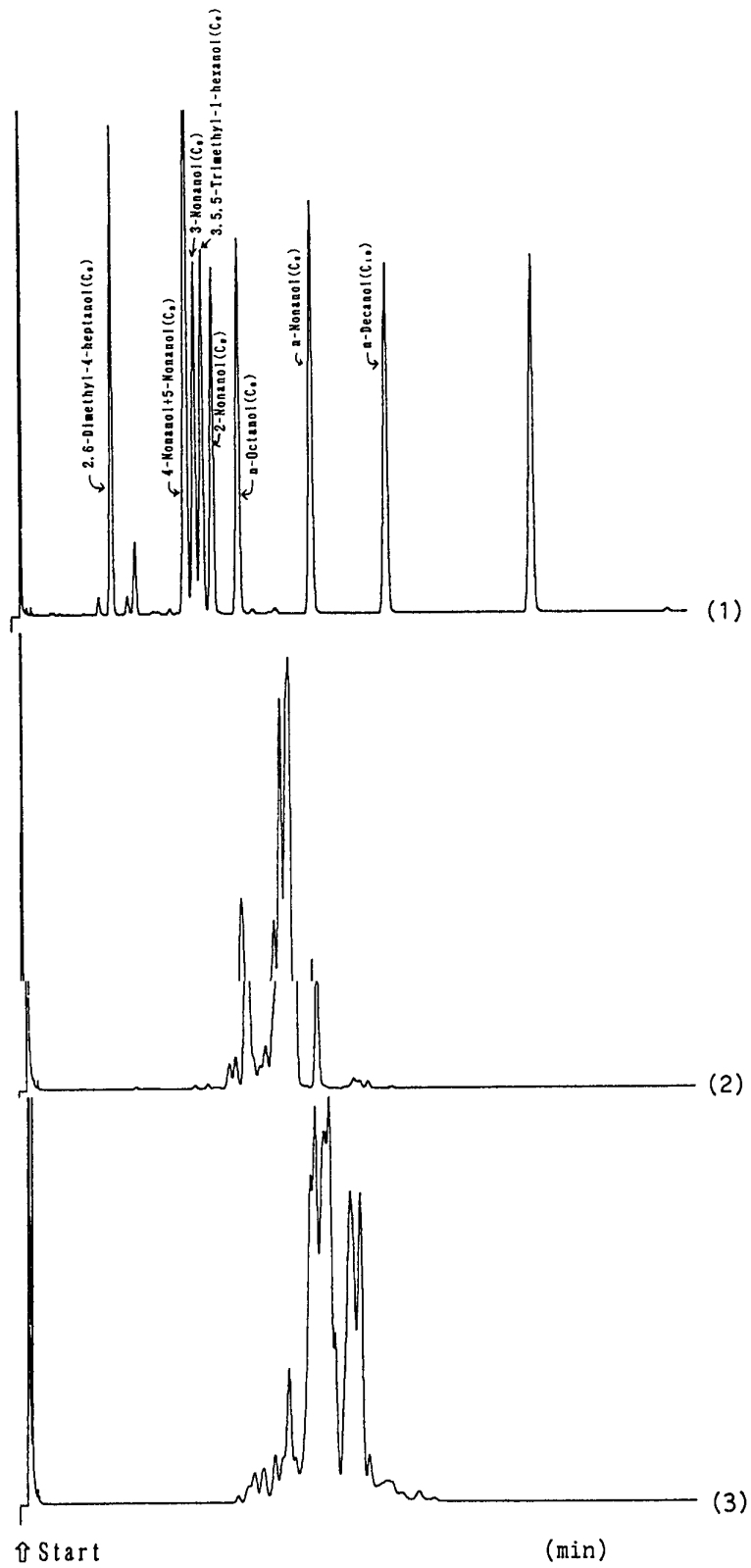


Fig. 1 Gas chromatograms of (1) standard fatty alcohols, (2) import goods A, and (3) fatty alcohols prepared from imported goods B.

Col. : DB - WAX , 0.22mm ϕ $\times$ 25m

Inj. : 230 , Det. : 230

Temp. : 70 (1min) $\sim$ 190 (3 / min)

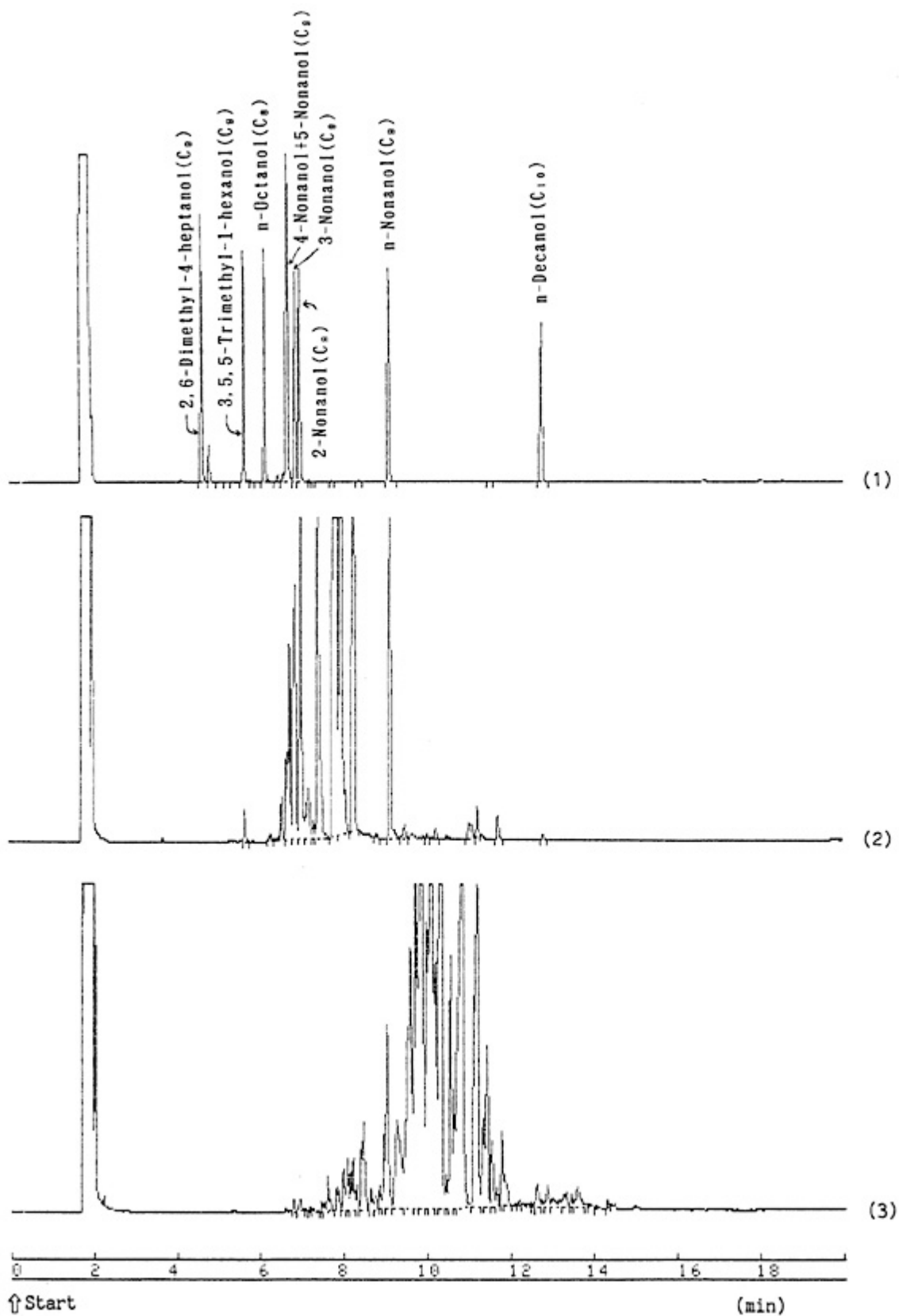


Fig. 2 Gas chromatograms of (1) standard fatty alcohols, (2) import goods A, and (3) fatty alcohols prepared from imported goods B.

Col. : Ultra #1, 0.2mm ϕ $\times$ 25m

Inj. : 350, Det.: 350

Temp. : 70 (1min) $\sim$ 150 (3 / min)

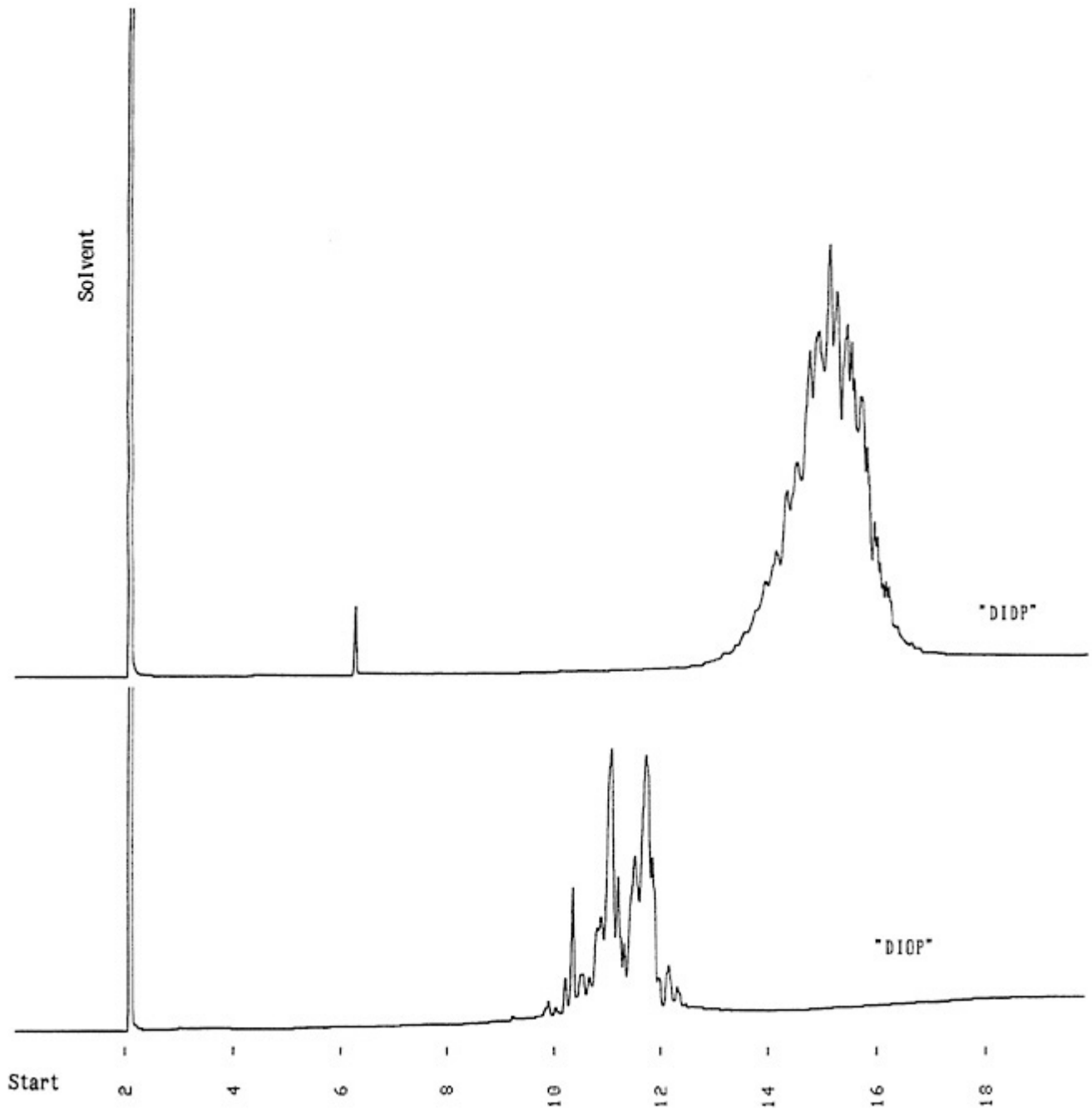


Fig. 3 Gas chromatograms of imported goods B and C

Col . : Ultra #1 , 0.2mm ϕ $\times$ 25m

(min)

Inj . : 350 , Det . : 350

Temp. : 200 (1min) $\sim$ 300 (3 / min)

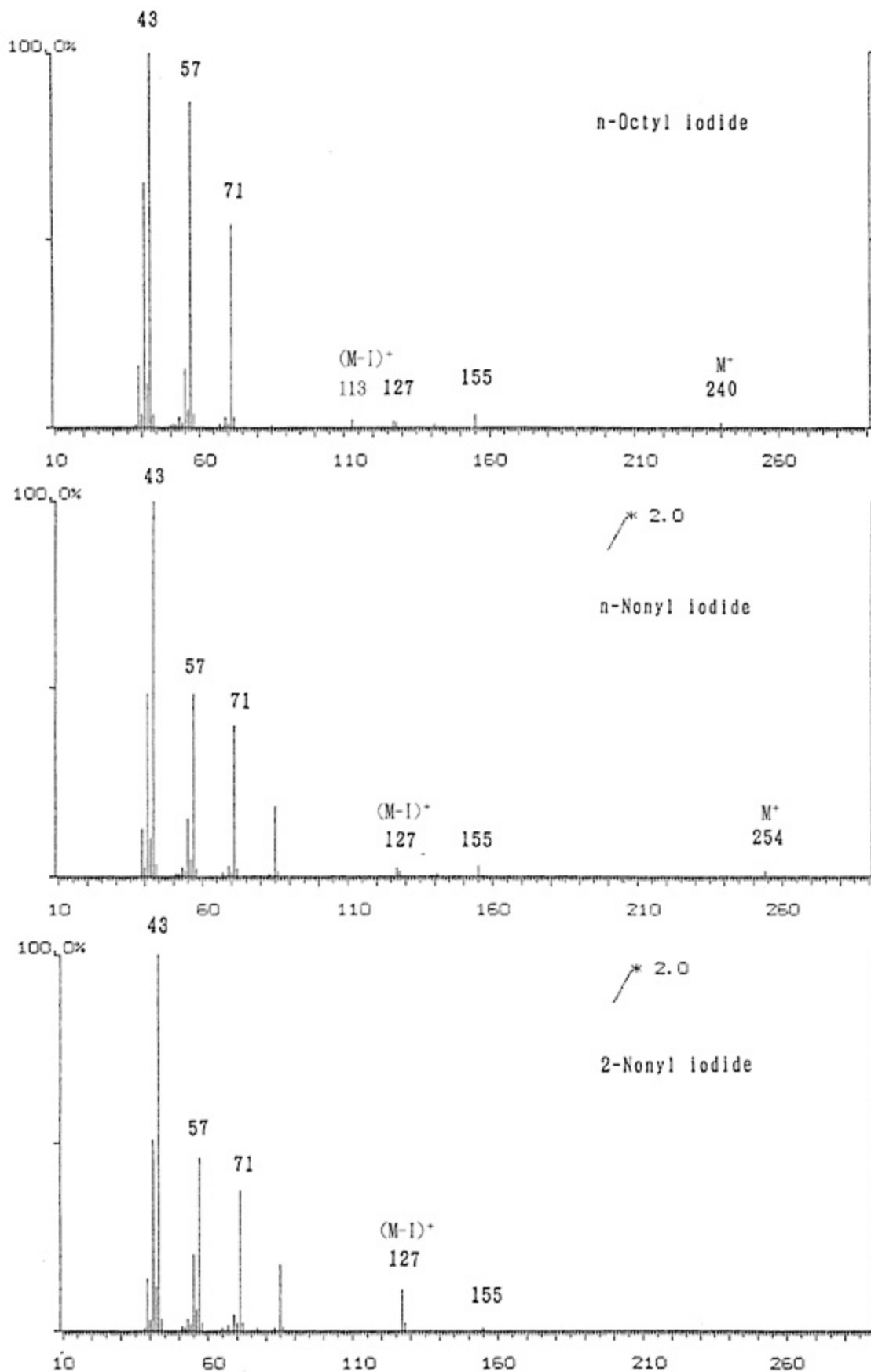


Fig. 4 Mass spectra of alkyl iodides prepared from standard fatty alcohols.
Ionization voltage : 70eV , Ionization room temperature : 250

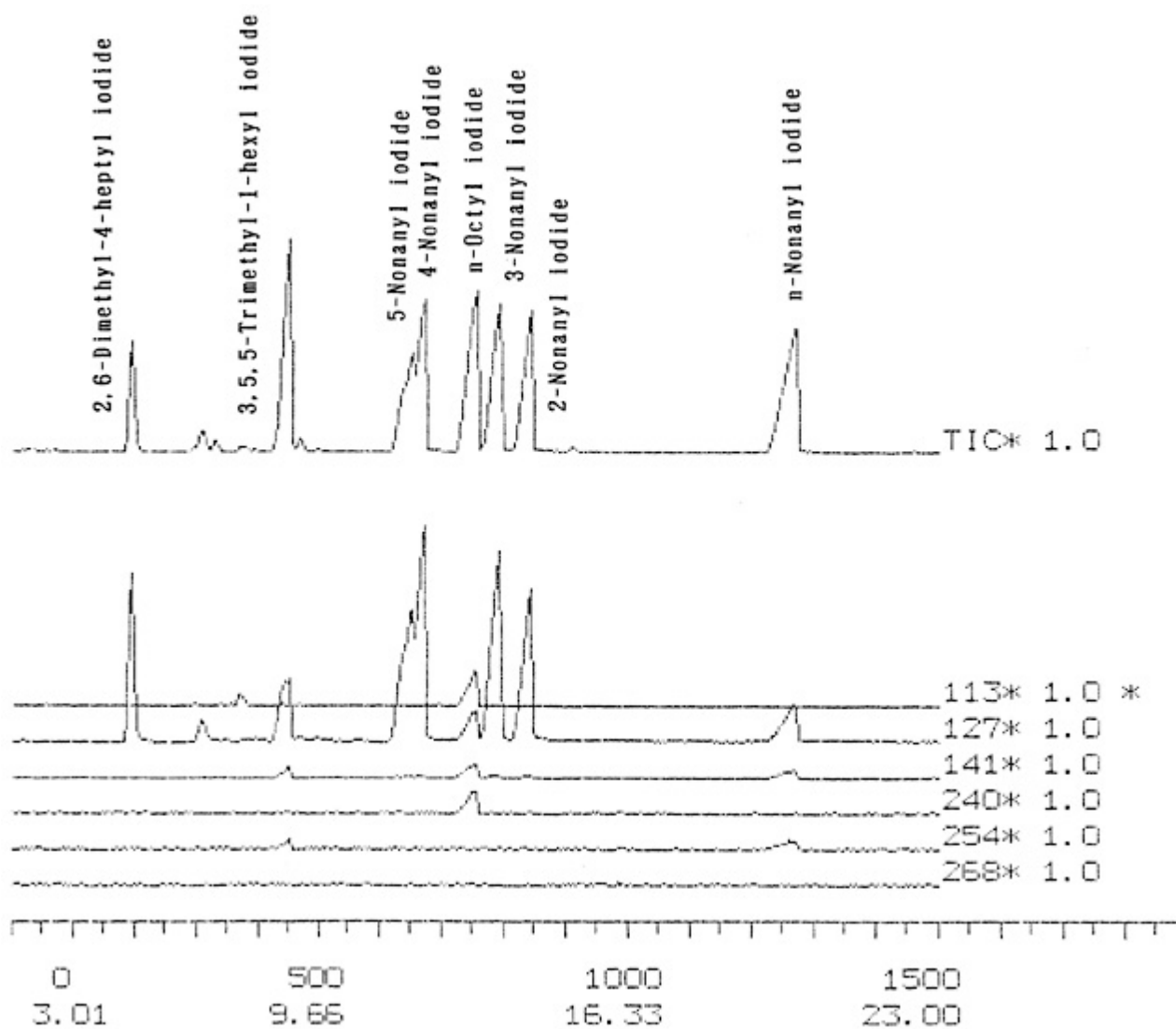


Fig. 5 GC-MS of alkyl iodides prepared from standard fatty alcohols.

Col. : DB-WAX, 0.22mm ϕ $\times$ 25m

Inj. : 230

Temp. : 70 (1min) $\sim$ 190 (3 / min)

I.V. : 70eV, Scan : 1 s

Ionization method : EI

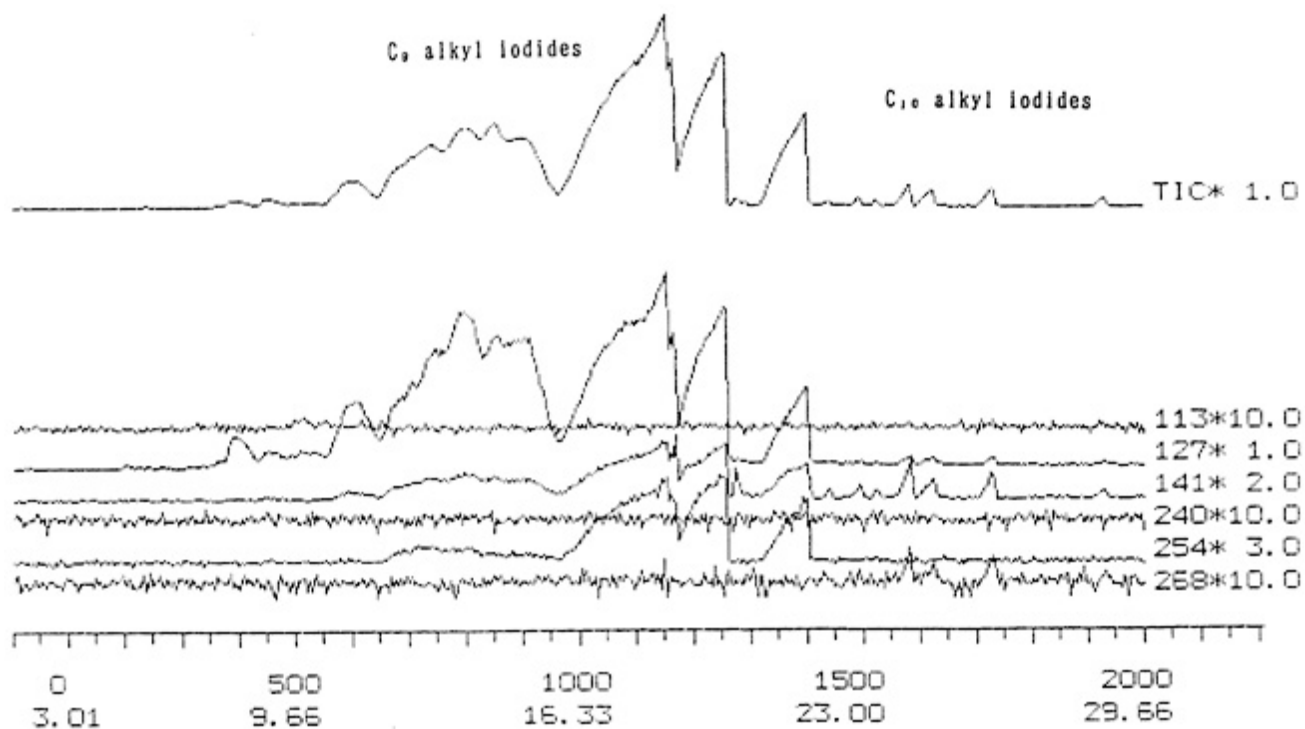


Fig. 6 GC-MS of alkyl iodides prepared from imported goods A.

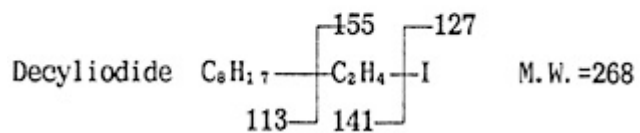
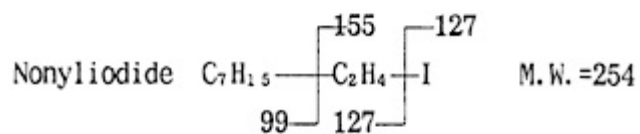
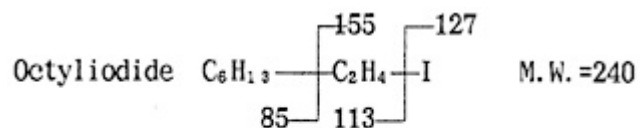
Col. : DB-WAX, 0.22mm ϕ $\times$ 25m

Inj. : 230

Temp. : 70 (1min) $\sim$ 190 (3 / min)

I. V. : 70eV, Scan : 1 s

Ionization method : EI



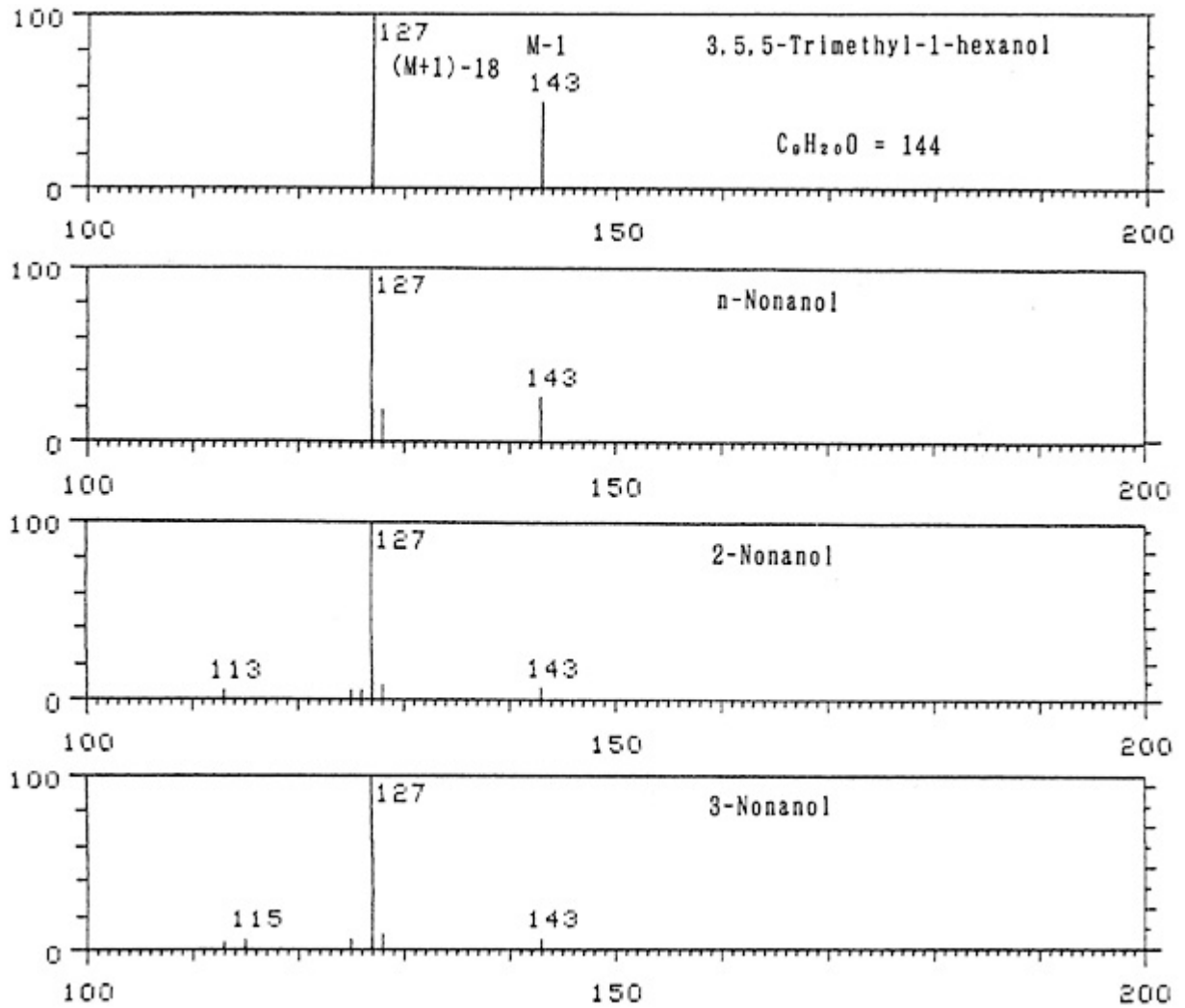


Fig. 7 CI mass spectra of standard fatty alcohols.
Reaction gas : Isobutane

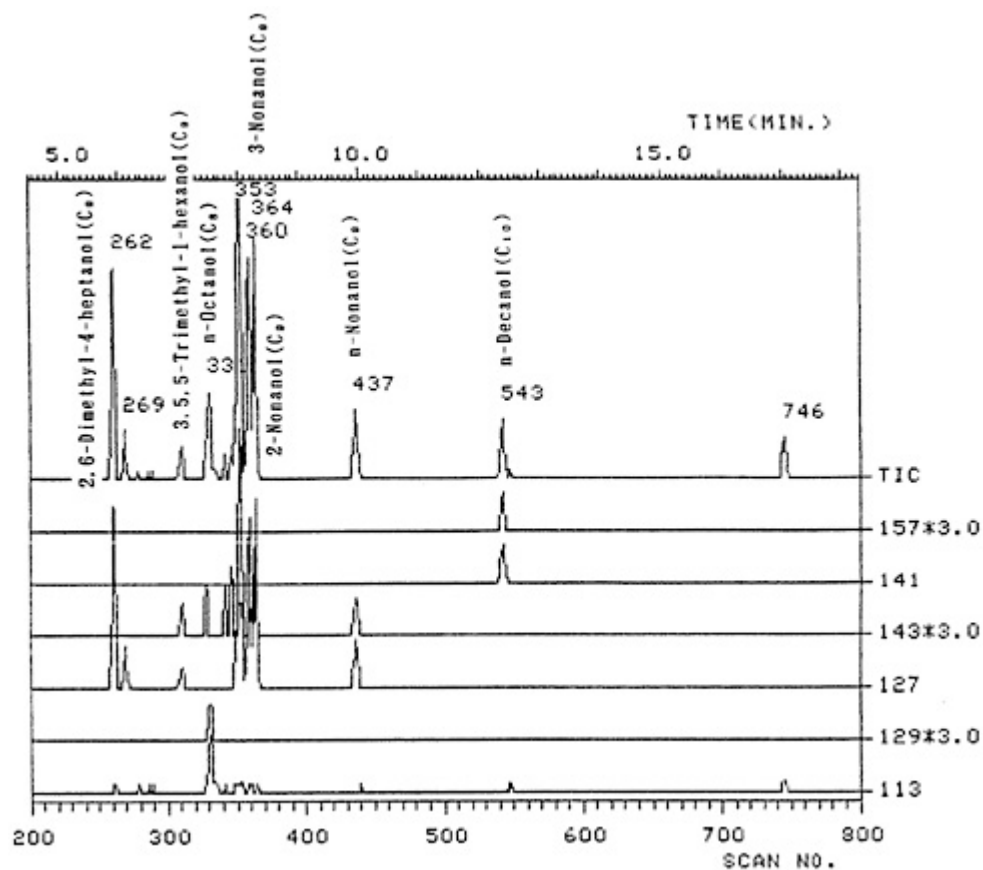


Fig. 8 CI / GC - MS of standard fatty alcohols.

Col . : CBPI - M25 - 025 , 0.22mm ϕ $\times$ 25m

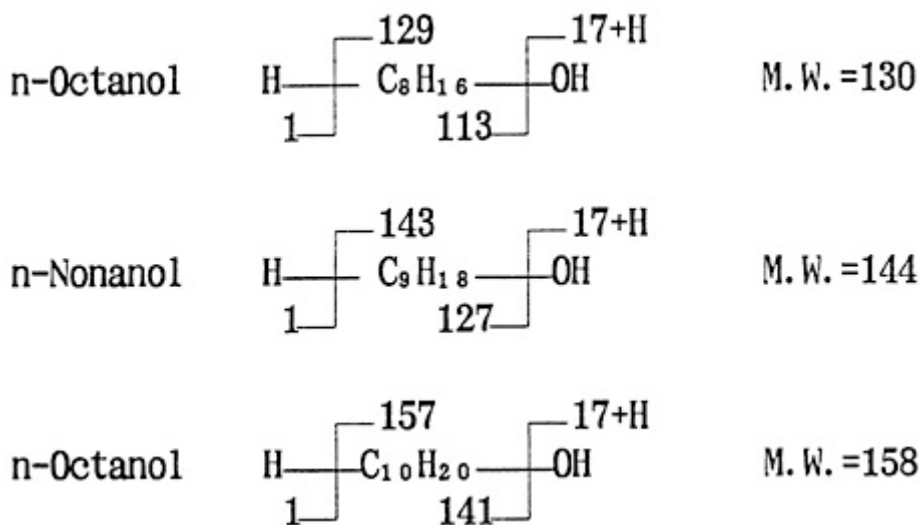
Inj . : 250

Temp . : 70 (1min) $\sim$ 170 (3 / min)

I . V . : 70eV , Scan : 1 s

Ionization method : CI

Reaction gas : Isobutane



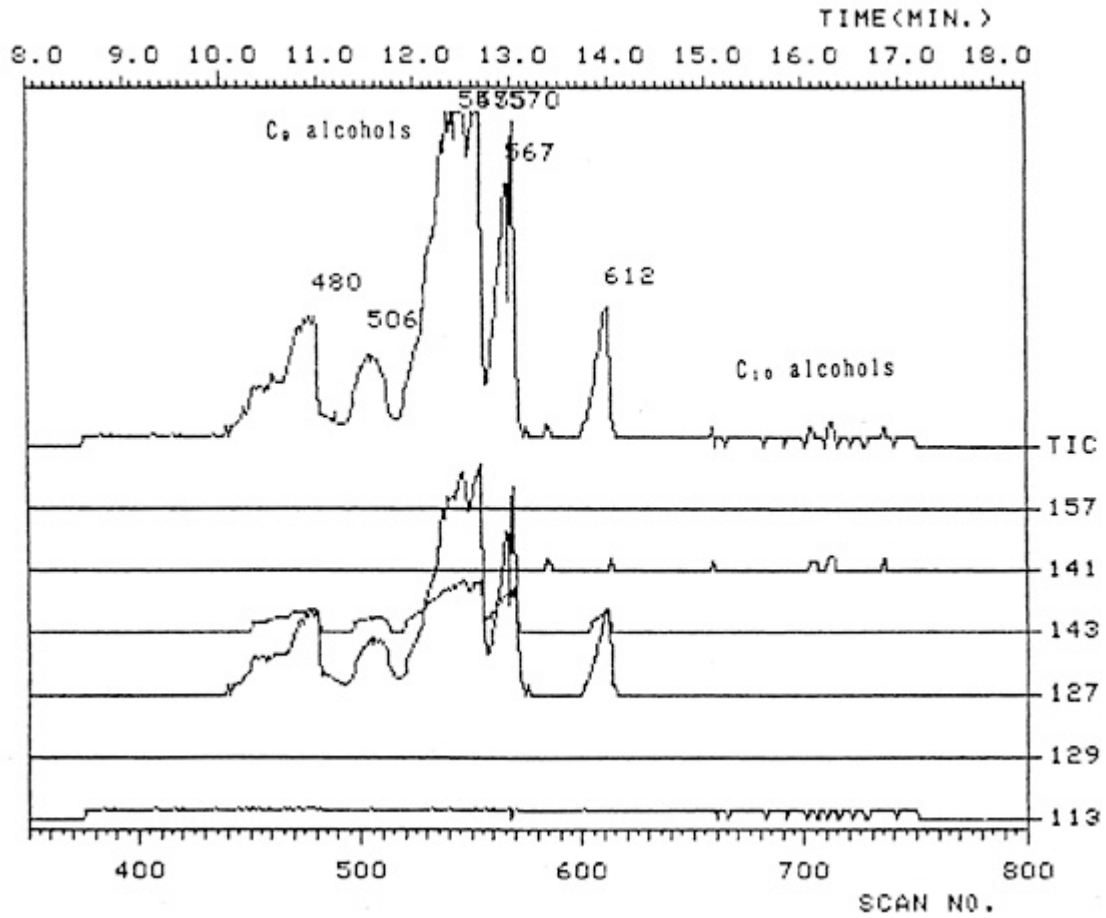


Fig. 9 CI / GC - MS of imported goods A.

Col . : CBPI - M25 - 025 , 0.22mm ϕ $\times$ 25m

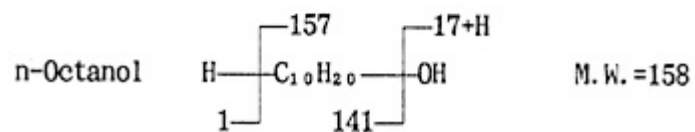
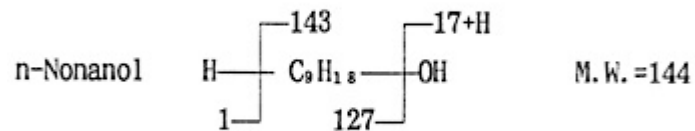
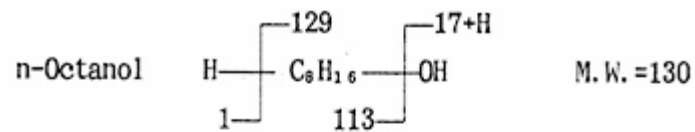
Inj . : 250

Temp . : 70 (1min) $\sim$ 170 (3 / min)

I . V . : 70eV , Scan : 1 s

Ionization method : CI

Reaction gas : Isobutane



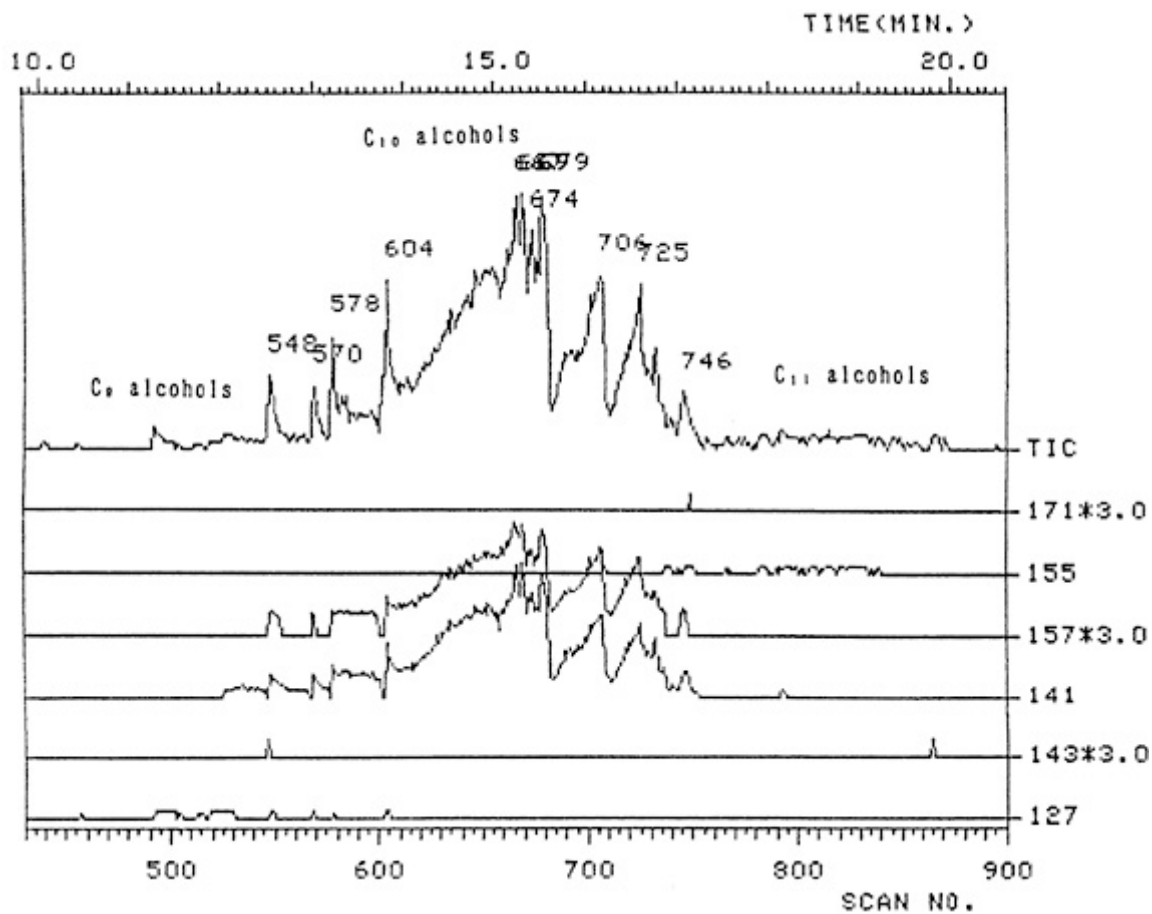


Fig. 10 CI / GC - MS of fatty alcohols prepared from impoted goods B.

Col . : CBPI - M25 - 025 , 0.22mm ϕ $\times$ 25m

Inj . : 250

Temp . : 70 (1min) $\sim$ 170 (3 / min)

I . V . : 70eV , Scan : 1 s

Ionization method : CI

Reaction gas : Isobutane

