

3. 2 *n*-alkane, *n*-alkanoic acid, *n*-alkanol

(*n*-アルカン, *n*-脂肪酸, *n*-アルカノール)

1. はじめに

n-alkane, *n*-alkanoic acid (*n*-fatty acid と表記されることもある), *n*-alkanol (*n*-fatty alcohol と表記されることもある) は, 直鎖かつ飽和型の炭化水素鎖 (アルキル鎖) を持つ炭化水素 (一般式 C_nH_{2n+2}) および, その末端がカルボキシル基 (-COOH), ヒドロキシル基 (-OH) を持つ有機化合物群である (Fig. 1). 疎水性のアルキル鎖には様々な炭素数のものが存在し, また親水性の末端極性官能基との組み合わせにより, 多様な化学的性質 (極性, 融点・沸点等) を示す. 一般的に, 炭素数が多いものほど低極性で, 融点・沸点が高い. C-C 結合, C-H 結合で構成されるアルキル鎖は化学的に安定 (不活性) であり, 一方で末端の極性官能基は様々な化学・生化学反応における活性部位になる.

これらの *n*-alkane, *n*-alkanoic acid, *n*-alkanol は, アーキア (古細菌) を除くバクテリアと真核生物に一般的に (とくに, *n*-alkanoic acid は普遍的に) 存在し, その炭素数は, 生化学的な役割や機能を規定し, また, 起源生物 (とそれが成育する環境) によって差異を示す. また, これらの有機化合物は, 土壌や堆積物等の環境試料からも検出され, 極性基を持たない (もしくは極性基が外れた) *n*-alkane は石炭・石油の主要な構成成分でもある. 他の有機化合物に比べて, 抽出, 精製, GC/MS 等による分析 (同定・定量) が容易であるため, はやくから有機地球化学の研究対象となった.

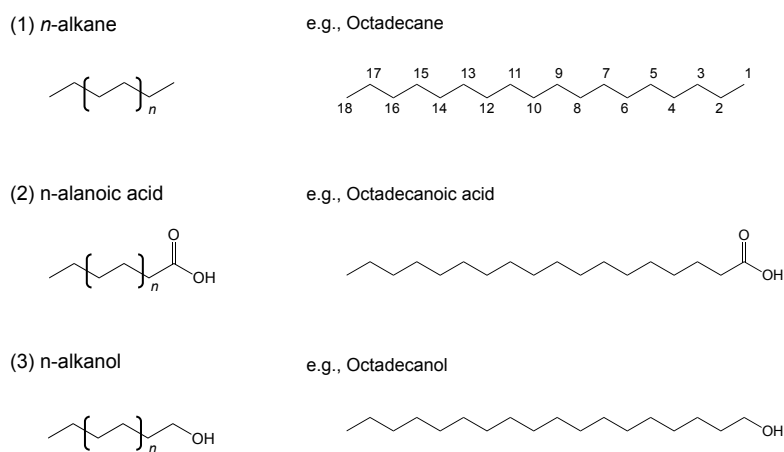


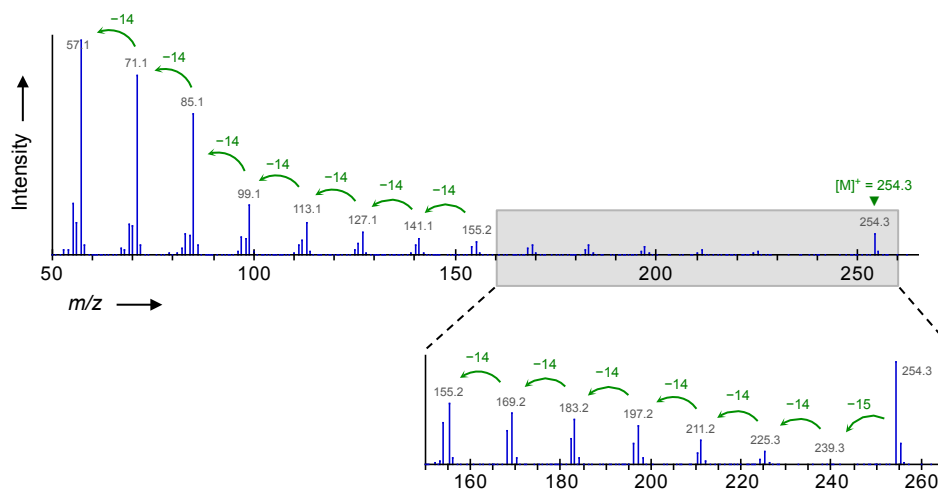
図1. *n*-alkane, *n*-alkanoic acid, *n*-alkanolの構造

2. マススペクトル

n-alkane, *n*-alkanoic acid, *n*-alkanol のマススペクトルは, 直鎖飽和型のアルキル鎖のメチレン基 (-CH₂-) が連続的に開裂することで生じると考えられる 14 ダルトン間隔

のイオンフラグメントで特徴づけられる (図2). 親イオン (M) からメチル基 (-CH₃) が脱離して 15 ダルトン小さいイオンフラグメント (M-15) が得られ, その後はメチレン基 (-CH₂) が順次脱離して 14 ダルトンの間隔でイオンフラグメントが得られる. フラグメントのシグナル強度は, m/z が小さくなるほど大きくなり, m/z 57.1, 71.1, 85.1 などは, *n*-alkane に特異的かつ様々な炭素数のものに共通してみられるイオンフラグメントとなる.

(1) Octadecane: $n\text{-C}_{18}\text{H}_{38}$



(2) Octacosane: $n\text{-C}_{28}\text{H}_{58}$

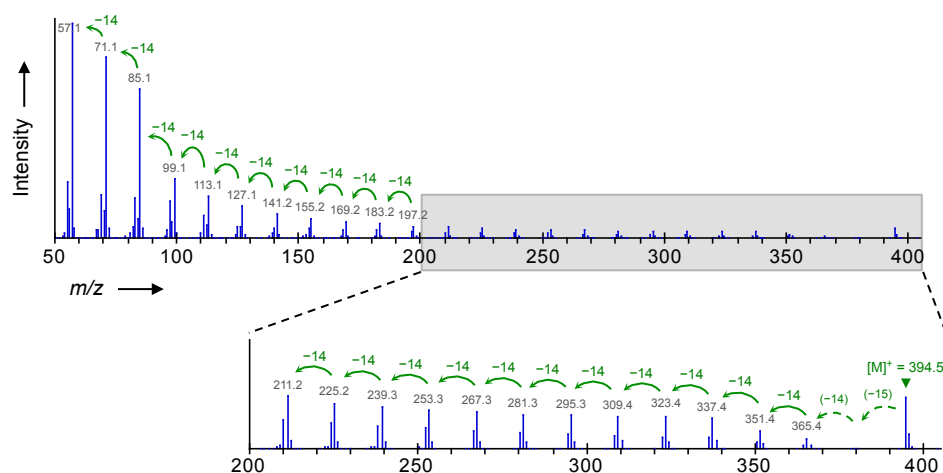
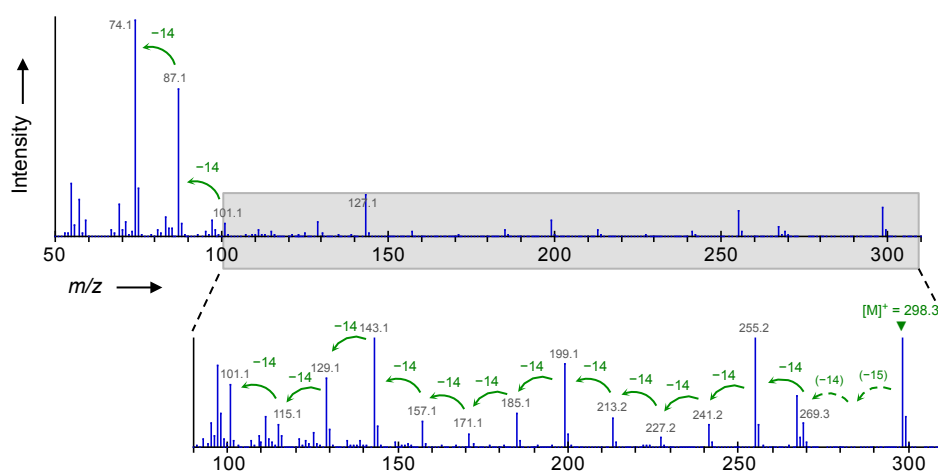


図2. *n*-alkaneのマススペクトルの代表例(1. octadecane, 2. octacosane)

n-alkanoic acid は, その分析に際して, 揮発性を高めるため, また GC カラムの固定相への吸着を小さくするために, メチルエステル (methylester) 化またはトリメチルシリル (trimethylsilyl) 化誘導体化されることが多い. *n*-alkanoic acid methylester のマススペクトル (図 3-1) は, 一般的に, 親イオン (M) から *n* 末端のエチル基(-CH₂CH₃)

が脱離して 29 ダルトン小さいイオンフラグメント (M-29) が得られる. さらに *n*-alkane と同様にメチレン基(-CH₂)が順次脱離して 14 ダルトンの間隔でイオンフラグメントが得られる. *n*-alkane とは異なり, *m/z* が小さくなるほどフラグメントのシグナル強度が大きくなるという特徴は明確ではない. しかし, カルボキシル基を含む *m/z* 74.1, 87.1 が比較的強度の高いイオンフラグメントとして検出される. *m/z* 74 のイオンフラグメントは γ 位の水素原子の転位に伴う β 開裂 (McLafferty 転位) によって生成する CH₂=C(-OH⁺)-OCH₃ と考えられる. また *m/z* 87 のイオンフラグメントは γ 位の開裂によって生成する CH₂=CH-C(-OCH₃)=OH⁺ と考えられる.

(3) Octadecanoic acid methylester: *n*-C₁₇H₃₅CO-OCH₃



(4) Octacosanoic acid methylester: *n*-C₂₇H₅₅CO-OCH₃

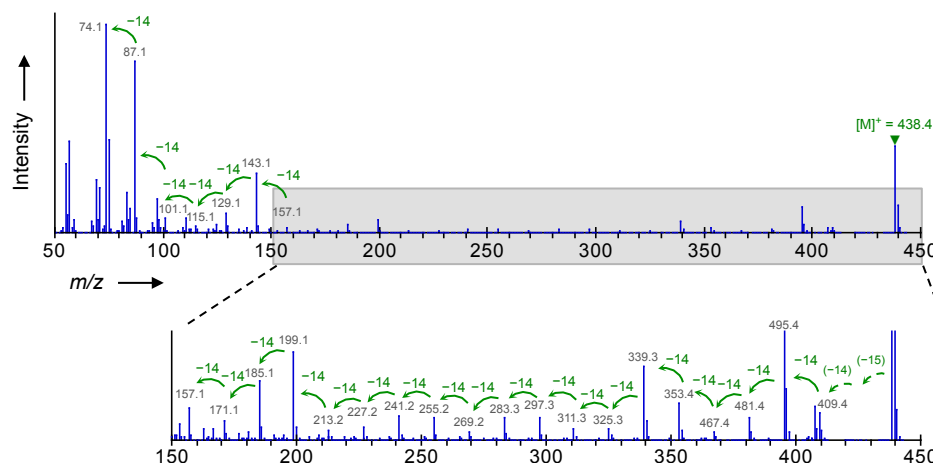
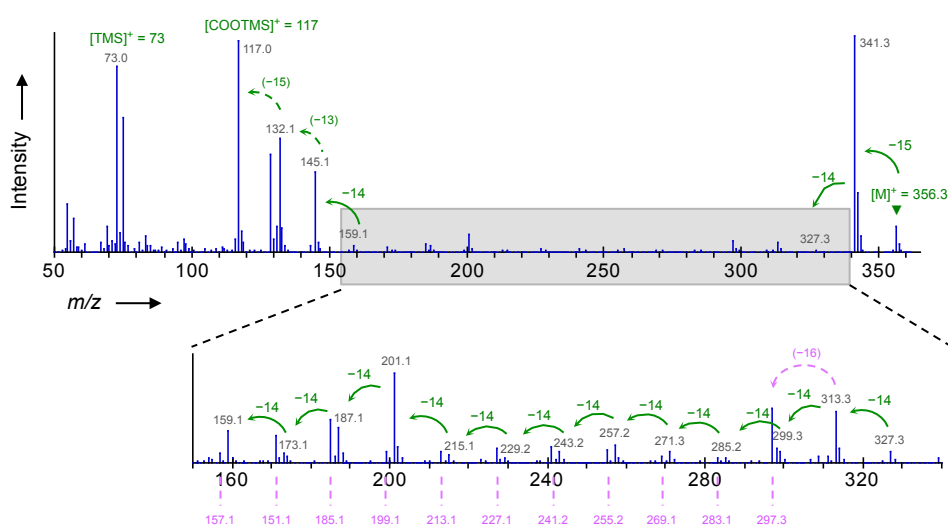


図3-1. *n*-alkanoic acid methylesterのマススペクトルの代表例
(1. octadecanoic acid methylester, 2. octacosanoic acid methylester)

n-alkanoic acid trimethylsilylester のマススペクトル (図 3-2) は, *n*-alkane や *n*-alkanoic

acid methylester と同様に， M-15 のイオンフラグメントおよび 14 ダルトンの間隔でイオンフラグメントが得られる．しかし，これらのシグナル強度は必ずしも卓越していない．むしろ， n 末端から数えて 4 個目の炭素の開裂の際に， 16 ダルトン小さいイオンフラグメントが生じ，その後は 14 ダルトンの間隔でイオンフラグメントが得られるという特徴を示す． m/z 117.0 が n -alkanoic acid trimethylsilylester に特異的かつ様々な炭素数のものに共通してみられる強度の高いイオンフラグメントとして検出される．これは，トリメチルシリル化されたカルボキシル基のイオンフラグメントであると考えられる ($\text{O}^+\equiv\text{C}-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$)．

(5) Octadecanoic acid trimethylsilylester: $n\text{-C}_{17}\text{H}_{34}\text{COO}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$



(6) Octacosanoic acid trimethylsilylester: $n\text{-C}_{27}\text{H}_{56}\text{COO}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$

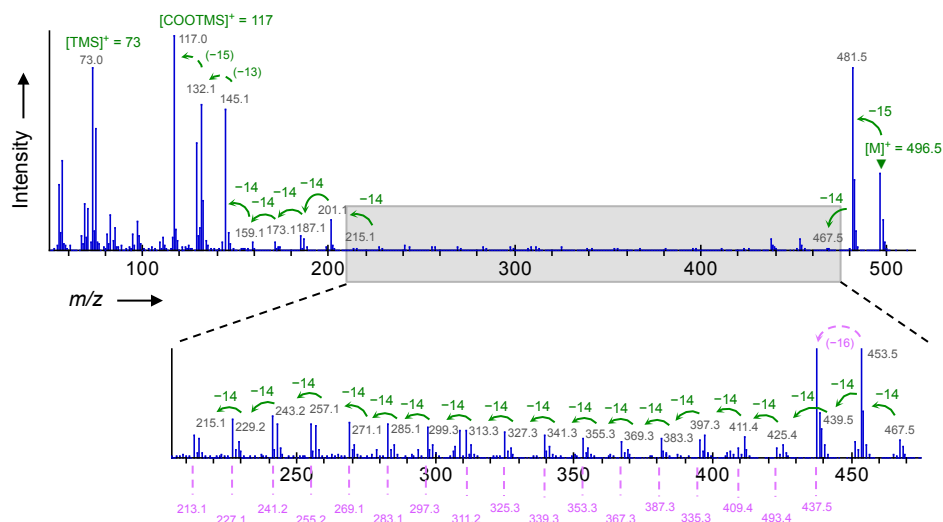
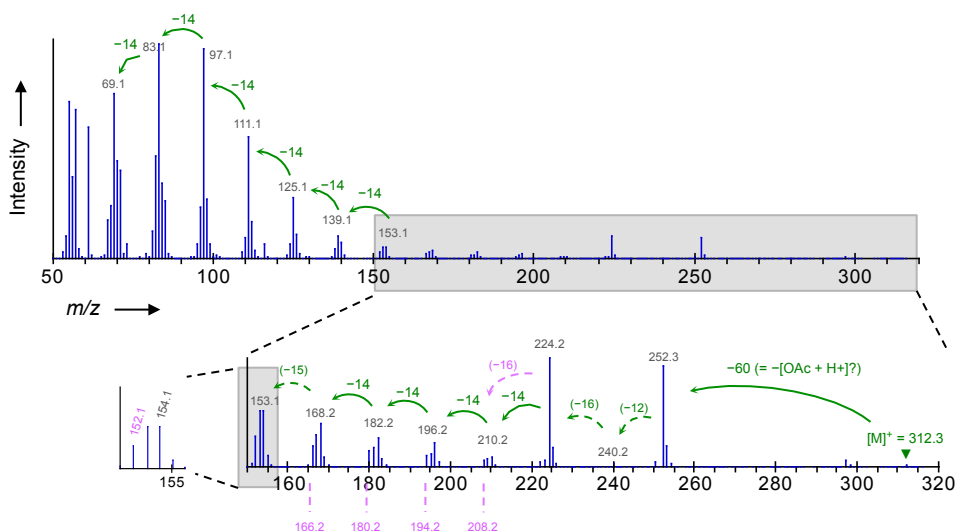


図3-2. n -alkanoic acid trimethylsilylester のマスペクトルの代表例
(1. octadecanoic acid trimethylsilylester, 2. octacosanoic acid trimethylsilylester)

n -alkanol は，アセチル化 (acetyl) 化，または，トリメチルシリル (trimethylsilyl)

化誘導体として分析される．acetyl *n*-alkanol (*n*-alkanol acetate) のマススペクトル (図 4-1) は，一般的に，親イオン (M) からアセチル基 ($\text{HO-C=O}(\text{-CH}_3)$) が脱離して 60 ダルトン小さいイオンフラグメント (M-60) が得られる．続いて，12 ダルトン，16 ダルトン小さいイオンフラグメントが得られた後，さらに 14 もしくは 16 ダルトン小さいイオンフラグメントから，連続する 14 ダルトン間隔のイオンフラグメントが得られ， m/z 83.1 と 97.1 が acetyl *n*-alkanol に特異的かつ様々な炭素数のものに共通してみられる強度の高いイオンフラグメントとして検出される．

(7) Acetyl octadecanol: $n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}\text{O-COCH}_3$



(8) Acetyl octacosanol : $n\text{-C}_{28}\text{H}_{57}\text{O-COCH}_3$

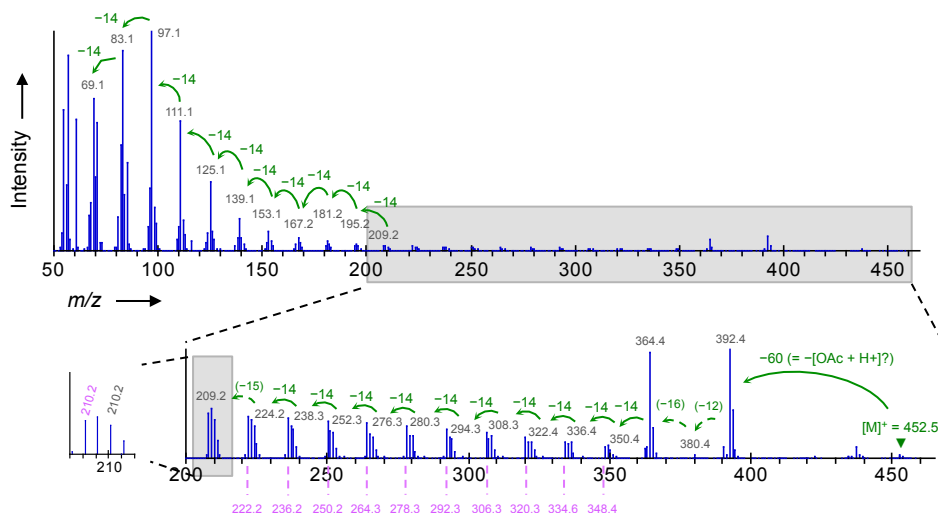
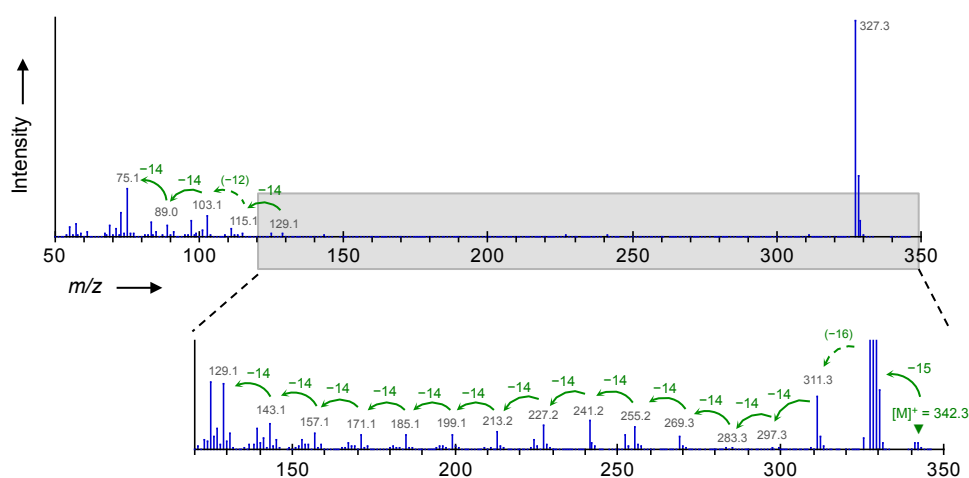


図4-1. Acetyl *n*-alkanol のマススペクトルの代表例
(1. acetyl octadecanol, 2. acetyl octacosanol)

trimethylsilyl *n*-alkanol のマススペクトル (図 4-2) は，一般的に，親イオン (M) か

らメチル基 (-CH₃) が脱離した 15 ダルトン小さいイオンフラグメント (M-15) が高い強度で得られ, さらに 16 ダルトン小さいイオンフラグメントが得られた後, 14 ダルトンの間隔のイオンフラグメントが得られる. 特に M-15 のイオンフラグメントは強度が高く, これは trimethylsilyl *n*-alcohol の特徴である. また *m/z* 75.1 および 103.1 のシグナル強度は一般に低い, trimethylsilyl *n*-alcohol に特異的かつ様々な炭素数のものに共通してみられるイオンフラグメントで, 特に *m/z* 103.1 は (CH₃=O⁺-Si(CH₃)₃) アルコール類を特徴付けるイオンフラグメントである.。

(9) Trimethylsilyl octadecanol: *n*-C₁₈H₃₇O-Si(CH₃)₃



(10) Trimethylsilyl octacosanol : *n*-C₂₈H₅₇O-Si(CH₃)₃

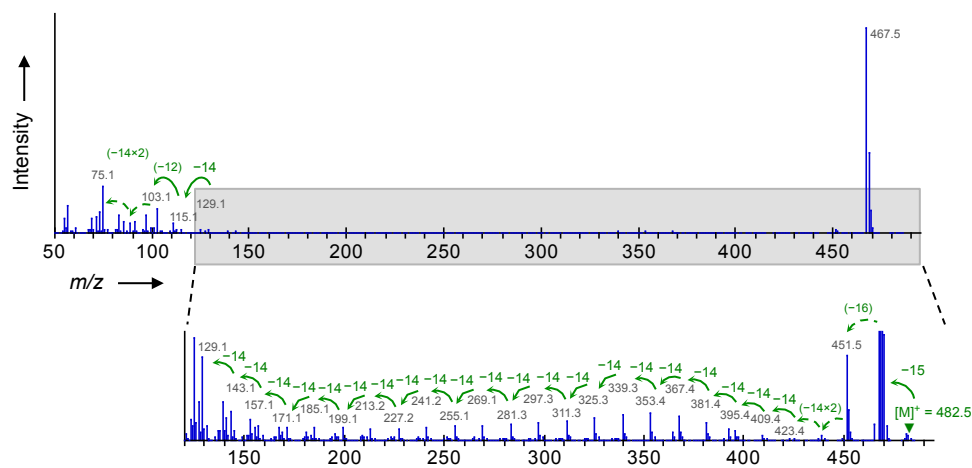


図4-2. Trimethylsilyl *n*-alcohol のマススペクトルの代表例
(1. trimethylsilyl octadecanol, 2. trimethylsilyl octacosanol)

3. 同定

n-alkane, *n*-alkanoic acid, *n*-alkanol は、炭素数が大きいものほど低極性で、融点・沸点が高いという共通の特徴を示す。GC または GC/MS 等によるクロマトグラムでは、カラムオープンの昇温速度とキャリアーガスの流速が一定であれば、おおむね規則的な間隔で、炭素数の小さいものから、炭素数の順に従って溶出する (図 5)。従って、これらの有機化合物は、標準物質 (authentic standards) があれば、標準物質との溶出時間 (retention time) の比較により、比較的容易に同定できる。

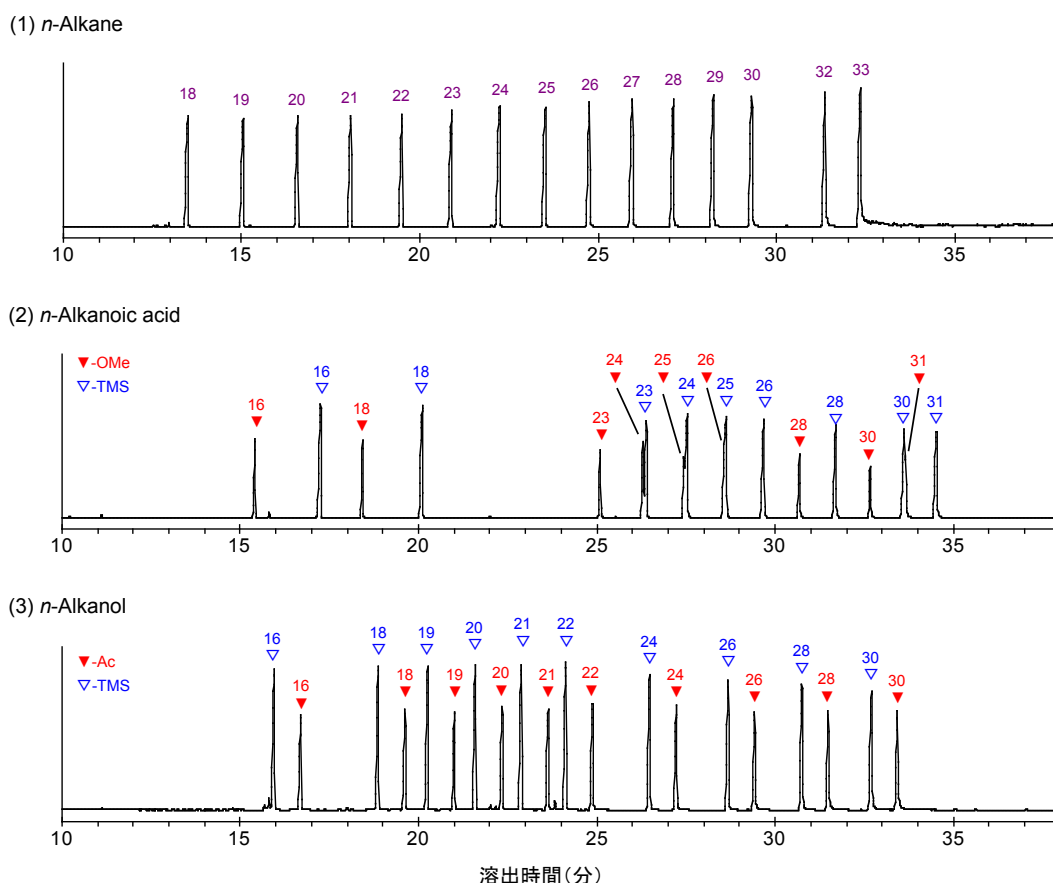


図5. *n*-alkane, *n*-alkanoic acid, *n*-alkanolの標準物質のtotal ion chromatogram (TIC)
(2)は, methylester (-OMe)とtrimethylsilylester (-TMS)を, (3)は, acetate (-Ac)とtrimethylsilylester (-TMS)を別々に誘導体化した後, 両者を混合してGC/MSに導入した

また、それぞれの化合物群に特徴的なイオンフラグメントを利用した抽出イオンクロマトグラム (extracted ion chromatogram) によるスクリーニングを行う場合には、*n*-alkane であれば、 m/z 57.1, 71.1, 85.1 (図 6-1), *n*-alkanoic acid では、メチルエステル化誘導体で、 m/z 74.1, 87.1, トリメチルシリル化誘導体で m/z 73.0, 117.0 (図 6-2), *n*-alkanol では、アセチル化誘導体で、 m/z 83.1, 97.1, トリメチルシリル化誘導体で m/z 75.1 (図 6-3) などが有効である。これらの抽出イオンクロマトグラムでは、異なる炭素数のものも同時にスクリーニングすることができる。

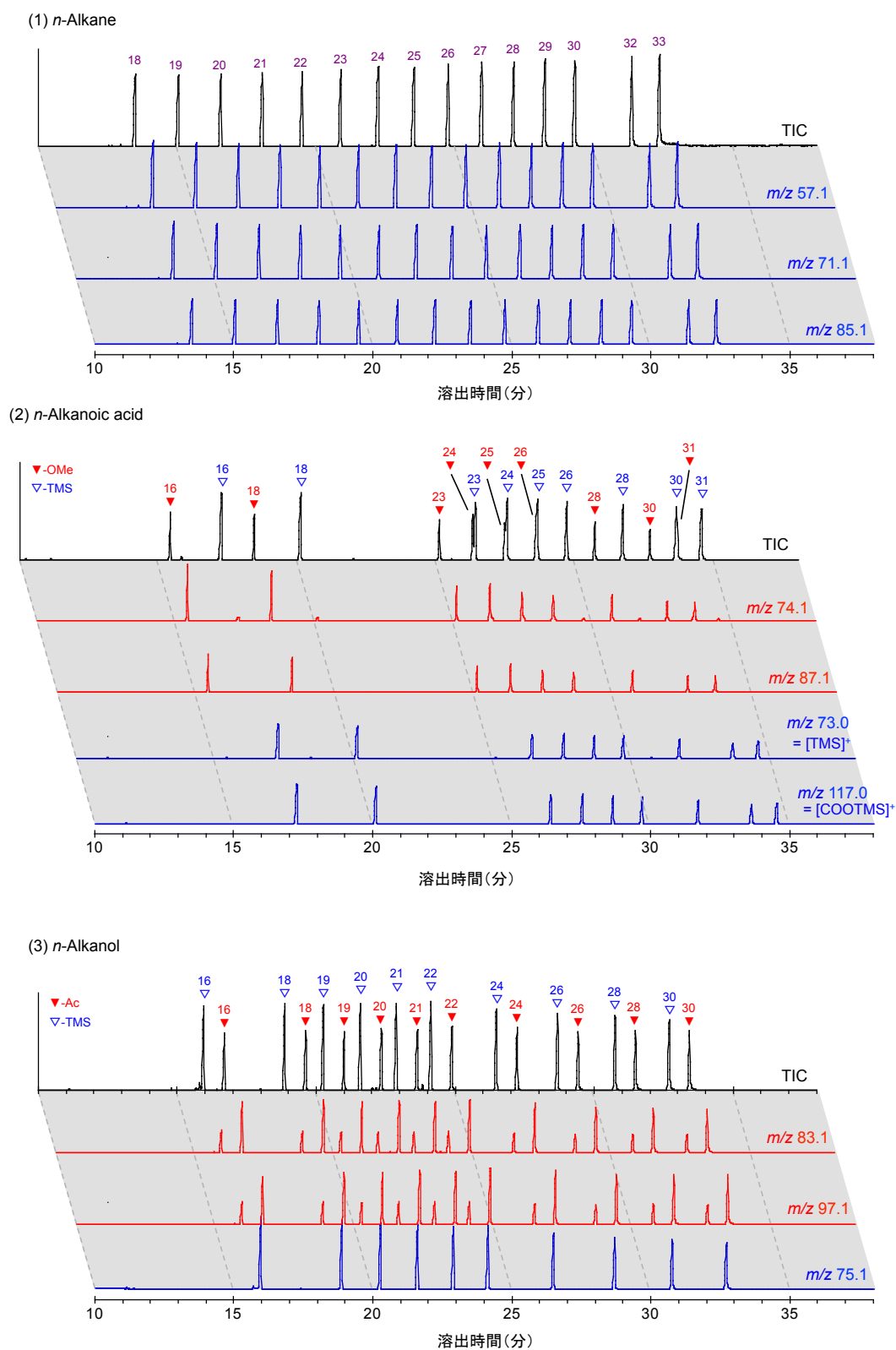


図6. *n*-alkane, *n*-alkanoic acid, *n*-alkanolのextracted ion chromatogram (EIC)

一方で、*n*-alkanol のトリメチルシリル化誘導体では、親イオン (M) に対して、15 ダルトン小さいイオンフラグメント (M-15) が最もシグナル強度が高く、また *n*-alkanol に特異的である。従って、M-15 のイオンフラグメントを用いることで、精

度の高いスクリーニングを行うことができる。しかしながら、炭素数が異なる *n*-alkanol の M-15 のイオンフラグメントは、炭素数 16 であれば、 m/z 299.3、炭素数 18 であれば、 m/z 327.3 というように、異なる m/z を示す。従って、抽出イオンクロマトグラム (extracted ion chromatogram) によるスクリーニングを行う場合には、炭素数ごとに異なる m/z の値を設定する必要がある (図 7)。

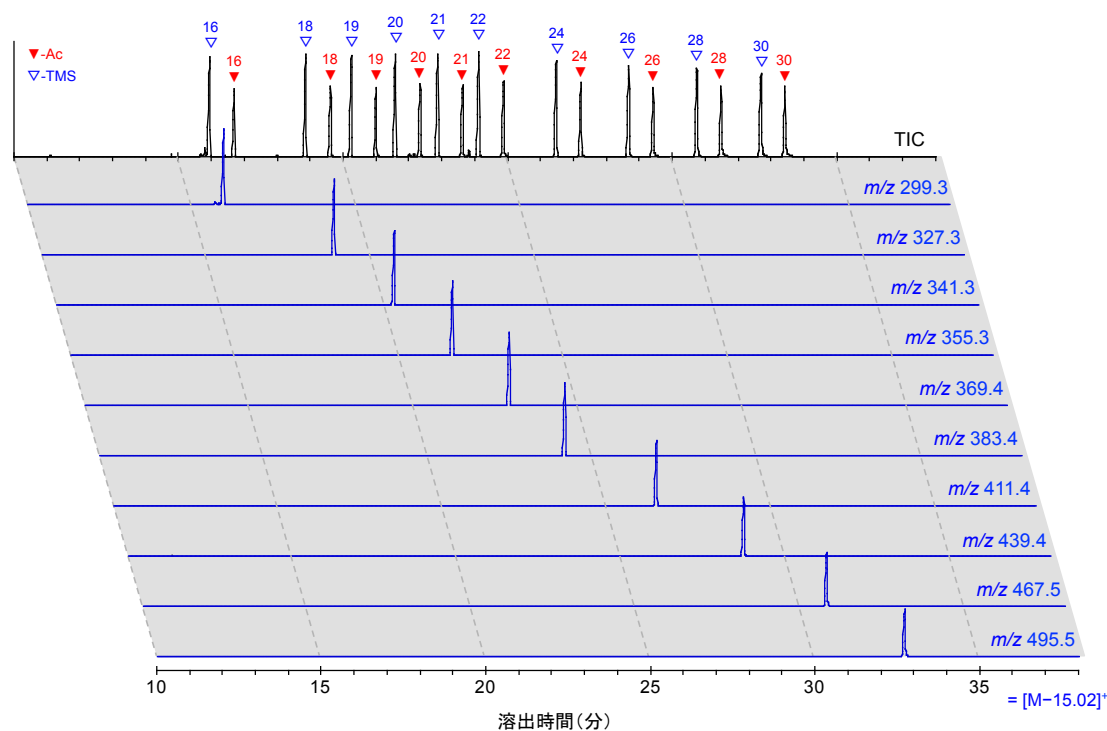


図7. trimethylsilyl *n*-alkanolのM-15 extracted ion chromatogram (EIC)

4. 質量情報

n-alkane, *n*-alkanoic acid, *n*-alkanol, およびその誘導体の質量情報を表 1 にまとめる。

5. 試料と分析方法

n-alkane, *n*-alkanoic acid, *n*-alkanol の標準物質, メタノール (methanol), 12M 塩酸, 無水酢酸 (acetic anhydride), ピリジン (pyridine), N,O-ビス (トリメチルシリル) アセトアミド (N,O-bis(trimethylsilyl)acetamide, 略称: BSA) などの誘導体化試薬, および, *n*-ヘキサン (*n*-hexane), ジクロロメタン (dichloromethane), 蒸留水などの溶媒は, 試薬メーカー (Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) から入手した。

n-alkane は, *n*-ヘキサンに溶解したものを試料とした。*n*-alkanoic acid は, メタノールに溶解させ, 12M 塩酸を 1 滴加えた後, 100°C で 1 時間反応させて, メチルエステル化した。*n*-alkanol は, 無水酢酸/ピリジン (1/1, v/v) に溶解し, 室温で 1 時間放置して, アセチル化した。誘導体化の後に蒸留水を加え, *n*-alkanoic acid methylester お

よび acetyl *n*-alkanol を *n*-ヘキサン/ジクロロメタン (4/1, v/v) で抽出した。抽出後、窒素ガス気流下で乾固し、*n*-ヘキサンに溶解したものを試料とした。また、*n*-alkanoic acid と *n*-alkanol は、BSA に溶解し、75°C で 30 分反応させてトリメチルシリル化した。誘導体化後の BSA 溶液をそのまま試料とした。

GC/MS は、Agilent 社製の HP 7890N GC-5973A MSD を用いて行った。導入法は、温度プログラム気化法 (PTV 法) を用い、PTV 部の温度は、50°C で 0.2 分間保持し、350°C まで 600°C/分で昇温した後、350°C で 10 分間保持した。分析カラムは、VF-5MS (30 m 長さ, 0.25 mm 内径, 0.25 μ m 膜厚, Agilent 社製) を使用した。オーブンの温度は、40°C で 2 分保持し、120°C まで 30°C/分で昇温し、120°C から 320°C まで 6°C/分で昇温した後、320°C で 20 分間保持した。

執筆者：力石嘉人・山本修一

*以下の形式で引用ください。

力石嘉人・山本修一 (著), 第 3 部第 1 章 *n*-alkane, *n*-alkanoic acid, *n*-alkanol (*n*-アルカン, *n*-脂肪酸, *n*-アルカノール) 「日本有機地球化学会監修 地球・環境有機分子質量分析マニュアル 2014 (暫定版)」, 日本有機地球化学会, 2014.
<http://www.ogeochem.jp/manual.html>

。

Table 1 *n*-alkane, *n*-alkanoic acid, *n*-alkanol, およびその誘導体化体の質量情報

skeleton Cn	<i>n</i> -Alkane		<i>n</i> -Alkanolic acid					<i>n</i> -Alkanol								
	Compound	[M] ⁺	Compound	Free		-OMe		-TMS		Compound	Free		-Ac		-TMS	
				[M] ⁺		[M] ⁺		[M] ⁺	[M-15.02] ⁺		[M] ⁺		[M] ⁺	[M-60.02] ⁺	[M] ⁺	[M-15.02] ⁺
14	Tetradecane	198.2	Tetradecanoic acid	228.2		242.2		300.2	285.2	Tetradecanol	214.2		256.2	196.2	286.3	271.2
15	Pentadecane	212.3	Pentadecanoic acid	242.2		256.2		314.3	299.2	Pentadecanol	228.2		270.3	210.2	300.3	285.3
16	Hexadecane	226.3	Hexadecanoic acid	256.2		270.3		328.3	313.3	Hexadecanol	242.3		284.3	224.3	314.3	299.3
17	Heptadecane	240.3	Heptadecanoic acid	270.3		284.3		342.3	327.3	Heptadecanol	256.3		298.3	238.3	328.3	313.3
18	Octadecane	254.3	Octadecanoic acid	284.3		298.3		356.3	341.3	Octadecanol	270.3		312.3	252.3	342.3	327.3
19	Nonadecane	268.3	Nonadecanoic acid	298.3		312.3		370.3	355.3	Nonadecanol	284.3		326.3	266.3	356.3	341.3
20	Eicosane	282.3	Eicosanoic acid	312.3		326.3		384.3	369.3	Eicosanol	298.3		340.3	280.3	370.4	355.3
21	Henicosane	296.3	Henicosanoic acid	326.3		340.3		398.4	383.3	Henicosanol	312.3		354.3	294.3	384.4	369.4
22	Docosane	310.4	Docosanoic acid	340.3		354.3		412.4	397.4	Docosanol	326.4		368.4	308.3	398.4	383.4
23	Tricosane	324.4	Tricosanoic acid	354.3		368.4		426.4	411.4	Tricosanol	340.4		382.4	322.4	412.4	397.4
24	Tetracosane	338.4	Tetracosanoic acid	368.4		382.4		440.4	425.4	Tetracosanol	354.4		396.4	336.4	426.4	411.4
25	Pentacosane	352.4	Pentacosanoic acid	382.4		396.4		454.4	439.4	Pentacosanol	368.4		410.4	350.4	440.4	425.4
26	Hexacosane	366.4	Hexacosanoic acid	396.4		410.4		468.4	453.4	Hexacosanol	382.4		424.4	364.4	454.5	439.4
27	Heptacosane	380.4	Heptacosanoic acid	410.4		424.4		482.5	467.4	Heptacosanol	396.4		438.4	378.4	468.5	453.5
28	Octacosane	394.5	Octacosanoic acid	424.4		438.4		496.5	481.4	Octacosanol	410.4		452.5	392.4	482.5	467.5
29	Nonacosane	408.5	Nonacosanoic acid	438.4		452.5		510.5	495.5	Nonacosanol	424.5		466.5	406.5	496.5	481.5
30	Triacontane	422.5	Triacontanoic acid	452.5		466.5		524.5	509.5	Triacontanol	438.5		480.5	420.5	510.5	495.5
31	Hentriacontane	436.5	Hentriacontanoic acid	466.5		480.5		538.5	523.5	Hentriacontanol	452.5		494.5	434.5	524.5	509.5
32	Dotriacontane	450.5	Dotriacontanoic acid	480.5		494.5		552.5	537.5	Dotriacontanol	466.5		508.5	448.5	538.6	523.5
33	Tritriacontane	464.5	Tritriacontanoic acid	494.5		508.5		566.5	551.5	Tritriacontanol	480.5		522.5	462.5	552.6	537.5
34	Tetratriacontane	478.5	Tetratriacontanoic acid	508.5		522.5		580.6	565.5	Tetratriacontanol	494.5		536.6	476.5	566.6	551.6
35	Pentatriacontane	492.6	Pentatriacontanoic acid	522.5		536.6		594.6	579.6	Pentatriacontanol	508.6		550.6	490.5	580.6	565.6

-OMe: methyl ester; -TMS: trimethylsilyl ester; -Ac: acetate