

高分解能 MALDI-MS および KMD 解析による工業材料の化学構造解析

田口嘉彦
有機分析化学研究部

要旨 近年、高分解能の質量分析計の普及に伴い、質量分析で得られる情報のはるかに多くなる一方で、解析に要する時間も増加するという問題も出てきた。これに対して、新しい解析法を用いることにより、マススペクトルの全体像を把握して、効率よく解析を行う試みがなされている。ここでは、高分解能 MALDI-MS による精密質量測定と新しい解析法を組み合わせた界面活性剤の化学構造解析事例、さらにエポキシ樹脂の反応追跡を行った事例を紹介する。

1. はじめに

マトリックス支援レーザー脱離イオン化-質量分析法 (MALDI-MS) は、分子量1万を超えるような化合物でもほとんど分解することなくイオン化して検出することができる手法である。そのため、生体高分子だけでなく、合成高分子などの工業材料の化学構造解析に欠かせない分析手法となってきた。

また、近年高分解能の質量分析計が普及してきており、MALDI-MS においても質量分解能が数万という装置が利用できるようになってきている。質量分解能が向上することで、これまでは分離できなかった成分を分離して検出することが可能となり、さらに精密質量測定による元素組成演算も可能となる。一方で、マススペクトルには膨大な数のピークが観測されるようになるため、それぞれのピーク1本ずつについて詳細に解析を行うことは、長時間を要することになり非効率であり現実的ではない。

このような問題に対して、50年以上前に提唱された解析手法が最近になって注目を集めるようになってきた¹⁾。Kendrick Mass Defect (KMD) 解析と呼ばれるこの手法では、質量スケールの基準を従来の ^{12}C ではな

く CH_2 とすることにより、炭化水素系化合物の同族列をグルーピングし、ピークを帰属することなく、マススペクトルの全体像を捉えることが可能となる。また、佐藤らは KMD 解析を合成ポリマーに対して適用し、質量スケールの基準をポリマーの繰り返し単位に設定することで、ポリマーの末端構造解析を行った²⁾。

ここでは、高分解能 MALDI-MS による精密質量測定と KMD 解析法を利用した事例として、複雑な混合物である界面活性剤の化学構造解析、および構造変化を視覚的に捉えたエポキシ樹脂の反応追跡を紹介する。

2. Kendrick Mass Defect (KMD) 解析

IUPAC では質量スケールとして、 ^{12}C を 12 u としている。この場合、炭素以外の元素の質量については、以下に示すように整数からわずかにずれる。

^1H : 1.00783
 ^{14}N : 14.00307
 ^{16}O : 15.99491
 ^{19}F : 18.99840
 ^{32}S : 31.97207