

GC/Q-TOF による 多官能アクリレート試薬中の不純物の定性



著者

小笠原 亮

アジレント・テクノロジー株式会社

要旨

化成品にはさまざまな不純物が含まれている可能性があります。そうした不純物の定性には、ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC/MS) と NIST などの汎用 EI マススペクトルライブラリを使用するのが簡便で確実な方法の一つです。しかし、そうした不純物の多くは汎用ライブラリには登録されていない化合物です。

四重極飛行時間型 GC/MS (GC/Q-TOF) は従来の EI マススペクトル検索に加え、化学イオン化 (Chemical ionization, CI) と MS/MS の活用により、ライブラリ登録の無い未知化合物の構造を推定する能力に優れています。

本アプリケーションノートでは Agilent 7250 GC/Q-TOF を用いた多官能アクリレート試薬中の不純物の構造推定例を紹介します。

はじめに

GC/Q-TOF による定性の流れ

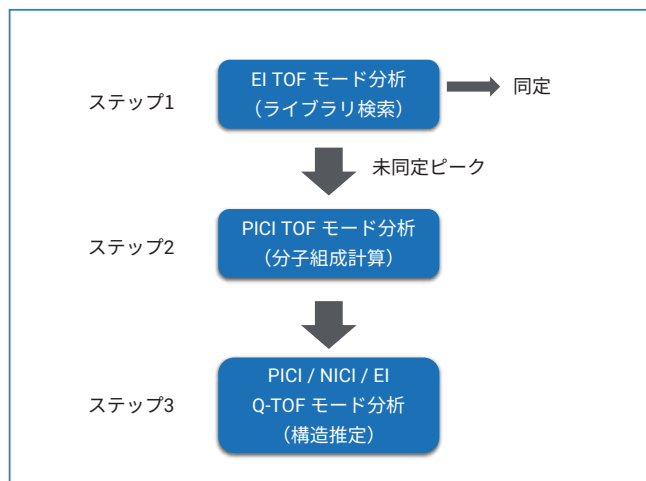


図 1. 図 1. GC/Q-TOF の定性フロー

図 1 に GC/Q-TOF の定性フローを示します。EI TOF モードで測定し、NIST などのマススペクトルライブラリで検索を行うのが最初のステップです。Agilent 7250 の EI TOF モードでは既存ライブラリと同じパターンのマススペクトルが得られます。

ライブラリにヒットしないピークが存在した場合、その分子組成を調べるのが次のステップです。ライブラリにヒットしたピークについても分子組成が一致することを確認する場合があります。分子組成を決定する際に最も有用なイオン化法は、正イオン化学イオン化 (Positive ion chemical ionization, PICI) です。PICI ではメタン、イソブタン、メチルアミン混合ガスなどの試薬ガスが使用されます。複数の試薬ガスで測定してその結果をクロスチェックすることで、分子量関連イオンの同定精度、すなわち組成推定の精度が格段に向上します。

最後に構造を推定します。一般にこのステップは他のステップよりもはるかに難易度が高いですが、MS/MS を活用することにより比較的容易になります。プリカーサイオンとしてはプロトン付加分子 ($[M+H]^+$) に代表される分子量関連イオンだけでなくフラグメントイオンも用いられます。フラグメントイオンを用いた場合はそのイオンに相当する部分構造を推定し、全体構造の推定に役立めます。フラグメントイオンのプロダクトイオンスペクトルを既知化合物のプロダクトイオンスペクトルと比較することによって、部分構造を簡単に決定できる場合があります。特に不純物定性においては、それが主成分をはじめとする既知化合物と共通の部分構造を持つことは実際によくあります。MS/MSを行う際のイオン化法は化合物の特性にもよりますが、PICI の他、EI や負イオン化学イオン化 (Negative ion chemical ionization, NICI) も用いられます。

本アプリケーションノートでは Agilent 7250 GC/Q-TOF を用いた多官能アクリレート試薬中の不純物の構造推定例を紹介します。

実験方法

サンプルおよび測定条件

測定条件を表 1 に示します。サンプルとしてトリメチロールプロパントリアクリレート (Trimethylolpropane triacrylate, TMPTA) 試薬の 1% アセトン溶液を用いました。

表 1. 測定条件

装置	
ガスクロマトグラフ	Agilent 8890
オートサンブラ	Agilent 7693A
質量分析計	Agilent 7250
条件	
カラム	DB-5ms Ultra Inert, 30m x 0.25mm ID x 0.25 μ m (P/N: 122-5532UI)
注入量	1 μ L
注入モード	スプリット (1:10 ~ 1:100) (測定モードにより適宜変更)
注入口温度	250° C
オープン温度プログラム	100° C - 10° C/min - 300° C (2min)
キャリアガス	ヘリウム
キャリアガス流速	1.0mL/min (一定)
トランスファーライン温度	280° C
イオン化モード	EI, PICI
イオン源温度	200° C (EI), 180° C (PICI)
CI試薬ガス	メタン, 1.0mL/min イソブタン, 1.0mL/min 2%メチルアミン/メタン, 1.0mL/min
四重極温度	150° C
コリジョンガス	窒素, 1.0mL/min
クエンチガス	ヘリウム, 4.0mL/min
測定モード	TOF, QTOF

結果と考察

不純物ピーク

EI の TICC (拡大表示) を図 2 に示します。主な不純物ピークとして A および B が検出されました。尚、ピーク B の強度は主成分の 1% 程度、A は 0.1% 程度でした。

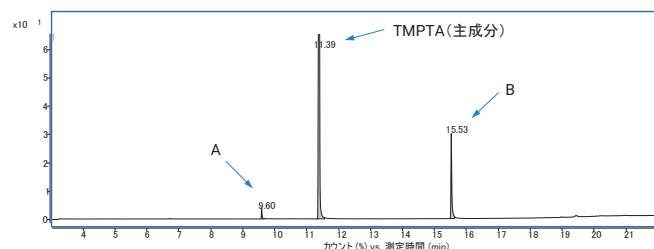


図 2. TICC (EI, 拡大表示)

各ピークのマススペクトル

TMPTA、不純物ピーク A および B の各マススペクトルをそれぞれ図 3 ~ 5 に示します。各々 4 種類のマススペクトルが示されており、上から EI、メタン PICI、イソブタン PICI および 2%メチルアミン/メタン PICI で得られたものです。NIST20 ライブラリによる EI マススペクトル検索の結果、ピーク A および B に一致ファクタ 80 以上でヒットする化合物はありませんでした。

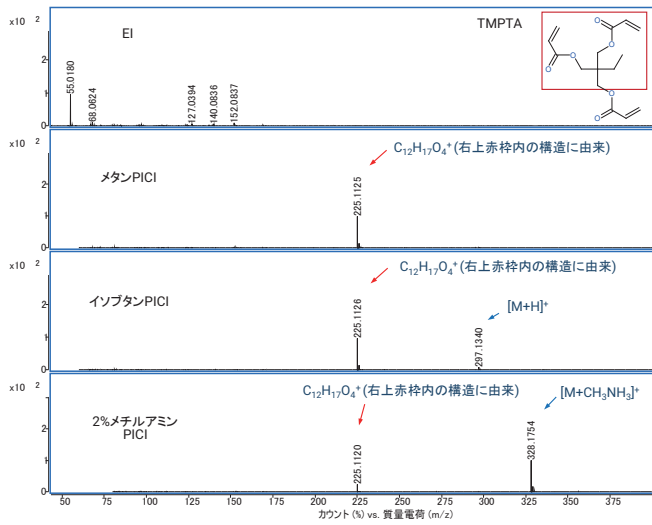


図 3. TMPTA の各マススペクトル

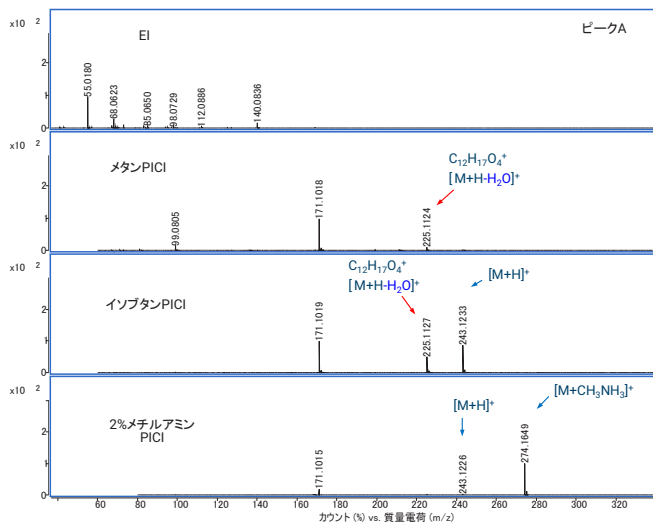


図 4. ピーク A の各マススペクトル

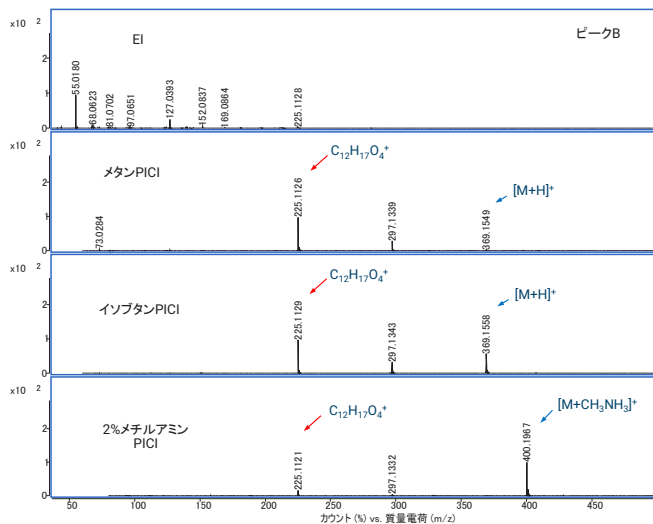


図 5. ピーク B の各マススペクトル

ピーク A および B の分子量関連イオンと分子組成

ピーク A についてはイソブタン PICI において m/z 243 に $[M+H]^+$ が、2% メチルアミン/メタン PICI において m/z 274 に $[M+CH_3NH_3]^+$ が確認・同定されました。また、ピーク B についてはイソブタン PICI において m/z 369 に $[M+H]^+$ が、2% メチルアミン/メタン PICI において m/z 400 に $[M+CH_3NH_3]^+$ が確認・同定されました。これらの分子量関連イオンから計算されたピーク A および B の分子組成を TMPTA と合わせて表 2 に示します。

表 2. 決定されたピーク A および B の分子組成

ピーク (化合物)	R.T.	分子組成	モノアイソトピック質量	不飽和度
A	9.60	C ₁₂ H ₁₈ O ₅	242.1152	4
TMPTA	11.39	C ₁₅ H ₂₀ O ₆	296.1260	6
B	15.53	C ₁₈ H ₂₄ O ₈	368.1471	7

TMPTA とピーク A および B の共通の部分構造

図 3 ~ 5 でピーク A と B はいずれも EI マススペクトルの主要なフラグメントイオンとして m/z 55 にアクリロイル基由来と思われる $[C_3H_3O]^+$ を持つことから、主成分である TMPTA と同じアクリレート系化合物であることは容易に想像できます。そこで TMPTA と共通のフラグメントイオンを探したところ、ピーク A、B ともに PICI、特にイソブタン PICI において m/z 225 のイオンがかなりしっかりと確認できました (図 3 ~ 5 の赤矢印)。このイオンの組成は $[C_{12}H_{17}O_4]^+$ 、理論 m/z は 225.1121 です。TMPTA では図 3 の赤枠内の部分構造に由来します。

ピーク A、B が TMPTA と共通組成のフラグメントイオン $[C_{12}H_{17}O_4]^+$ を持つことが確認できたところで、このイオンをプリカーサイオンとして MS/MS を行いました。得られたプロダクトイオンスペクトルを図 6 に示します。

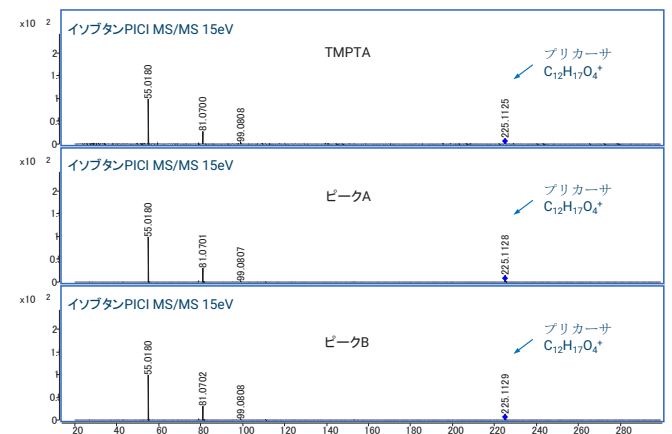


図 6. TMPTA、ピーク A および B の m/z 225 のプロダクトイオンスペクトル

その結果、これらのプロダクトイオンスペクトルはほぼ一致することがわかりました。この事実は各ピーク由来のフラグメントイオン $[C_{12}H_{17}O_4]^+$ は組成だけでなく構造も同じであることを示しています。すなわちピーク A および B は TMPTA と共通の部分構造を持ち、それが図 3 の TMPTA の赤枠内の構造であることが明らかになりました。

なお、本例においては不純物ピークの数が少ないうえに各ピークに共通の m/z 225 のイオン強度が強いのでマススペクトル上で容易に確認することができましたが、ピークが多数存在する場合やイオン強度が弱い場合には、例えば m/z 225.1121 \pm 10 ppm 程度の抽出イオンクロマトグラム (EICC) を描くことにより、当該組成のフラグメントイオンを持つピークをクロマトグラム上で簡単に見つけることができます。

ピーク A の構造推定

ピーク A は分子組成が $C_{12}H_{18}O_5$ で、TMPTA と共通の $[C_{12}H_{17}O_4]^+$ に相当する部分構造を持ちます。 $[C_{12}H_{17}O_4]^+$ という組成はピーク A の $[M+H]^+$ が脱水した $[M+H-H_2O]^+$ に相当し、特にイソブタン PICI のマススペクトル (図 4) からはそれがはっきりとわかります。PICI における $[M+H]^+$ からの明確な脱水は水酸基を持つ化合物の特徴であり、ピーク A の構造は図 7 のように推定されました。

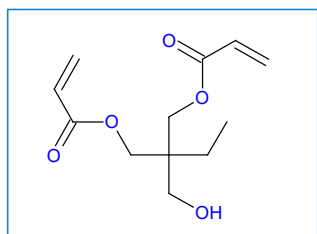


図 7. 推定されたピーク A の構造

ピーク B の構造推定

ピーク B の分子組成は $C_{18}H_{24}O_8$ であり、TMPTA やピーク A と共通の $[C_{12}H_{17}O_4]^+$ に相当する部分構造を持ちます。ピーク A との組成差は $C_6H_6O_3$ です。つまりピーク B はピーク A の水酸基の部分に $-C_6H_7O_4$ が結合した化合物と考えることができます。そしてこの $-C_6H_7O_4$ 部分の構造がわかれば全体の構造が明らかになります。マススペクトルを調べたところ、この部分に由来すると考えられるフラグメントイオンとして EI マススペクトル中に m/z 145 ($[C_6H_9O_4]^+$) が小さいながらも確認できました (図 8 の赤矢印)。 m/z 127 ($[C_6H_7O_3]^+$) はその脱水体と思われます。

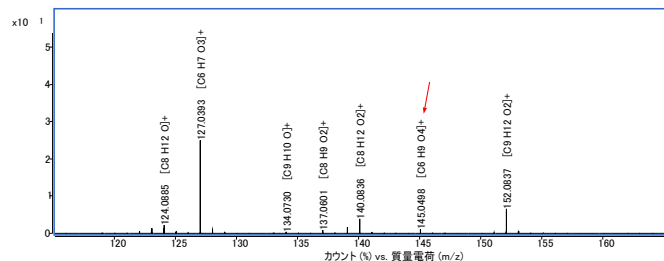


図 8. ピーク B の EI マススペクトル中に確認された m/z 145 ($[C_6H_9O_4]^+$) のフラグメントイオン

そこで次に m/z 145 ($[C_6H_9O_4]^+$) をプリカーサイオンとして MS/MS を行いました。得られたプロダクトイオンスペクトルの m/z 55、73 および 127 といった主要イオンの帰属結果から、この部分構造はアクリル酸ダイマーと考えると矛盾はありませんでした (図 9)。

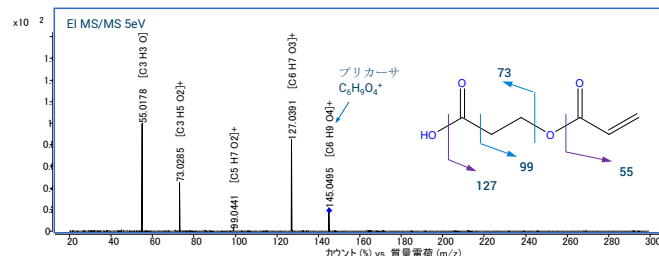


図 9. ピーク B の m/z 145 のプロダクトイオンスペクトルと推定部分構造

以上から最終的にピーク B の構造は図 10 のように推定されました。

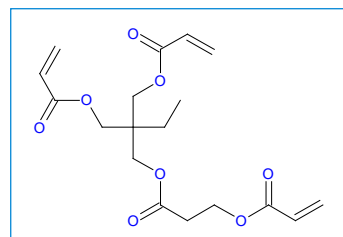


図 10. 推定されたピーク B の構造

結論

GC/Q-TOF を用いて多官能アクリレート (TMPTA) 試薬中の 2 種類の不純物の構造推定を行いました。これらの不純物は NIST ライブラリに登録の無い未知化合物でしたが、GC/Q-TOF の高分解能と PICI の分子組成決定力、さらに MS/MS の活用によって構造推定をスムーズに行うことができました。MS/MS を利用できない場合には主に EI マススペクトルから全体構造を推定することになりますが、それは容易なことではありません。本アプリケーションノートのように MS/MS を利用して部分構造から全体構造を推定していく手法は他のさまざまな未知ピークにも応用可能であり、構造推定を容易にします。

ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カスタムコンタクトセンター

0120-477-111

email_japan@agilent.com

本製品は一般的な実験用途での使用を想定しており、
医薬品医療機器等法に基づく登録を行っていません。
本文書に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに
変更されることがあります。

DE76097138

アジレント・テクノロジー株式会社
© Agilent Technologies, Inc. 2022
Printed in Japan, March 25, 2022
5994-4563JAJP

