マスマススペクトルによる ポリマー、オリゴマー の分析

土屋 正彦

Masahiko Tsuchiya, 東京大学 工学部

土屋正彦 東京大学工学部工業化学科 (113 東京都文京区本郷 7-3-1) 助教授・工博
昭和 28 年東京大学工学部応用化学科卒, 33 年同大学院博士課程修了。以来分析化学の研究に従事, 38 年より質量分析法の研究, 反応機構の解析, 高励起イオンの研究。現在, 液体イオン化法の研究, その溶液化学への応用を検討中。〈趣味〉スポーツ (ゴルフ), 音楽 (声学)

1. はじめに

質量分析法は同位体の発見 (1910 年代) に初めて用いられ, 一般分析用として石油化学 (1940 年代) から次第に天然物, 医薬方面までその用途が広がってきた。これには高分解能質量分析計 (精密質量測定ができるので正確な元素分析ができる) や, ガスクロマトグラフ・質量分析計 (GC/MS) など, 優れた装置の出現が大きく貢献している。しかし, 初期より試料のイオン化法として用いられてきた電子衝撃法では, 試料を気化させる必要があるため, ポリマーのように蒸気圧の極めて低い試料の測定は困難であった。したがって, ポリマーへの応用は少なく, わずかに熱分解によってある程度揮発性の化合物に変えてから質量分析を行なう試みがされたにすぎなかった。

ところが近年新しいイオン化法の研究が進み, 化学イオン化法 (Chemical ionization, 略して CI, 1966)¹⁾, 電界脱離法 (Field desorption, 略して FD, 1969)²⁾, 大気圧イオン化法 (Atmospheric pressure ionization, 略して API, 1973)³⁾, プラズマ脱離法 (Plasma desorption, 1976)⁴⁾ などが矢継ぎ早に発表され, 最近ではレーザーを利用する方法も研究されており, その進歩はまことに目ざましいといえる。これらは前述した電子衝撃法 (Electron impact, 略して EI) では, 分子イオン M^+ が検出できない場合があること, 難揮発性化合物や熱分解しやすい化合物の測定は困難なこと, などの欠点があるため, この改良法として登場してきたものである。国内でのこれら新しいイオン化法の利用はやや遅れているが, CI 法は医薬, 環境化学方面にかなり利用されはじめており, ポリマーへの応用は, FD 法による報告がようやく見られるようになった。このようにまだ新しく, これからの発展が期待される状態なので, その中の二, 三について少し詳しく説明し, また筆者が現在開発中の液体イオン化法 (大気圧下で液体試料を直接イオン化する方法) も,

オリゴマーの分析に利用できそうなので, 併せて紹介し, 将来の展望としたい。

2. 電子衝撃法のポリマー, オリゴマーへの応用

Wiley らはビパロラクトン, カプロラクトン, 4,4'-イソプロピリデンジフェニル (IPD) カーボネートなど種々のオリゴマーのマスマススペクトルの測定を行ない^{5)~8)}, それらをまとめた総説⁹⁾ を書いている。測定されたイオンの質量数は 200~1,000 ぐらいが多いが, ポリジフェニルアセチレンで $n=7$ に相当する 1,414 (質量数) やポリピパロラクトンで $n=12$ の 1,242 など, 1,500 程度まで EI 法でも検出されている。しかし, 試料の蒸気を得るために加熱が必要で, 一方, ポリマーは熱分解を起こしやすいから, この方法で測定しうる分子量は 1,500 ぐらいまでであろう。IPD カーボネートの場合ポリマーの熱分解で得られるオリゴマーと, 純粋のオリゴマーと, 同じマスマススペクトルが得られた。

この方法で得られた情報は, オリゴマーの分子量, 繰返し単位 (構成分子種), 末端基などである。

Lee ら¹⁰⁾ は平均分子量 500~600 のエチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合物を高分解能質量分析計を用いて測定した。通常ポリマーのような固体試料は直接導入法 (試料を小さな石英のつばに入れてイオン源内に挿入し, ヒーターで加熱する) を用いる。開始剤として CD_3OD を用いた共重合物で $CD_3O(EO)_n(PO)_mH \cdot H_2O^+$ イオンを検出することにより, $n:m$ が 3:7 から 10:3 にわたる種々の組合せの分布を得ている。相対強度の最も大きいのは 5:5 のイオンであり, 最高質量数は $m/e=717$ で 8:6 に相当している。

またアクリル酸メチル, 酢酸ビニル, 臭化ビニル (VB) などを含むアクリロニトリルの共重合物を, 質量分析計のイオン源内で加熱し, ポリマーの熱分解挙動を測定した例¹¹⁾ もある。VB からの臭素の発生が 160°C~200°C ですでに起こっており, HCN の発生

はもう少し高温で起こることなどが報告されている。

ポリマーの構造推定など、分析のために積極的に熱分解を利用する方法は、熱分解 GC 法としてすでに多くの研究があり、成書¹²⁾もある。これに質量分析法を利用する熱分解-GC-MS 法は、基本的には熱分解 GC 法と同じなので、ここでは省略する。

3. 電界脱離 (FD) 法の応用

3-1. FD の原理, 方法

FD 法²⁾は長年電界イオン化(Field ionization, 略して FI)法の研究が続けている Beckey らにより開発された方法で、固体試料に適しており、難揮発性あるいは熱不安定な化合物や分子量10,000以上のポリマーの分析にも用いるユニークなイオン化法である。

FI の原理 針やかみそりの刃のようなとがった金属(または電導体)を陽極とし、2~数mm離れた所に陰極(スリット)を置いて、この間に数~数十 kV の電圧を印加すると、先端に生ずる強い電界によって試料分子から電子が引抜かれ(トンネル効果)、分子イオン M^+ が生成する。電場から与えられるエネルギーは主としてイオン化に使われるので、フラグメントイオンの少ない単純なマスペクトルが得られる。しかし、FI では試料は通常気体として導入する必要があり、感度も低かった。これを改良したのが FD 法で、たまたま FI でベンゾニトリルを測定したところ、炭素のひげ(carbon needle とよばれる)が生長したことにヒントを得て開発された。すなわち FD では針や刃の代わりに、直径 10 μm のタングステン線に 20~30 μm の長さの炭素のひげを多数生長させたものを、エミッターとして用いる。このエミッター上に試料(μg ~ ng)の溶液を塗布し、溶媒を気化させた後イオン源内に挿入して、FI 法と同様に高電場をかけて試料をイオン化する。多数のひげの先端でイオンが生成するので高感度($\sim 10^{-11}\text{g}$)であり、また液状(加熱により)でイオンが生成するので周囲の分子により脱活性あるいは反応し、主として分子イオン M^+ あるいは MH^+ が生成する。したがって、分子量の推定がしやすい。

通常、試料を加熱する必要がある、エミッターに電流を流すことにより加熱を行なう。

3-2. FD 法のポリマーへの応用

FD 法の利点にもかかわらず実際にポリマー類の測定を行なった例はまだ少なく、前述の Wiley らがポリピバロラクトンの $n=24$ (質量数 2,420~2,441)を観測し¹³⁾、松尾ら¹⁴⁾がポリスチレン、ポリプロピレングリコールについて、白石ら¹⁵⁾がポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類について、斉藤らがメチ

ル化メチロールメラミン樹脂¹⁶⁾やポリアルキレンオキシド類¹⁷⁾について報告しているにすぎない。このうち2例について紹介する。

3-2-1. ポリアルキレンオキシド類¹⁷⁾について

ポリプロピレングリコール(PPG)の積算イオンクロマトグラム(Reconstructed ion chromatogram, 略して RIC)とマスペクトルを第1, 2図に示す。RICはエミッター加熱電流と生成する全イオン量との関係を示すもので、最適加熱温度(best anode temperature, 略して BAT)を知るために測定され、ポリマーの分子量分布とある程度対応している。生体物質など熱不安定性化合物の場合には、かなり精密に温度をきめる必要があり、生成するイオン量によってエミッター電流を自動制御する装置も使われている。

第2図は開始剤としてエチレンジアミン(分子量60)を用いており、 $m/e=60+58n+1$ と $m/e=60+58n+23$ で示される一連のピーク群が観測されている。58はプロピレンオキシド(PO)に対応し $(M+H)^+$ と $(M+Na)^+$ が生成していることがわかる。FDでは $Na(M=23)$ や K が付加したイオンが生成することが多い(Na, K はバックグラウンドとして存在する)。

第3図はグリセリン、エチレンジアミン、しょ糖の混合系を開始剤とした PPG のスペクトルで、 $m/e=325, 383, \dots$ はグリセリンベースの $MH^+(92+58m+1)$ イオン群、 $m/e=351, 409, \dots$ はエチレンジアミンベースの $MH^+(60+58l+1)$ イオン群、 $m/e=981, 1039, \dots$ はしょ糖ベースの $MH^+(342+58n+1)$ イオン群である。 $(M+Na)^+$ も検出され、また $m/e=338, 396, \dots$ は $(342/2+58n+1)$ で表示されることからしょ糖のエーテル結合が開裂して生じたフラグメントイオンと考えられる。

このように繰返し単位から構成分子種分布が、分子量のシフトから開始剤の種類が判別できる。

またポリエチレングリコールとポリプロピレングリコールの共重合物のマスペクトルから $HO-(EO)_p$

第1図 ポリプロピレングリコールの積算イオンクロマトグラム

M: 60+58n, 開始剤: エチレンジアミン

第2図 ポリプロピレングリコールの FD マススペクトル

開始剤: ショ糖, エチレンジアミン, グリセリン混合物

第3図 ポリプロピレングリコールの FD マススペクトル

—(PO)_n—(EO)_q—H 型のブロックコポリマーで、 $p+q$ と n の分布がわかり、反応形式やブロック部の分子量分布まで解析することができた。なお EO 単位で質量差が 44 となるので、PO (質量差 58) と区別することができ、また両方含む場合は $m/e=18+44m+58n+1$ の関係から n, m が求められた。18 は開始剤が水のためである。なお再現性がまだあまり良いとはいえないので、イオン相対強度が真の分子量分布を表わしているかどうか、定量的取り扱いには今後の検討が必要である。

3.2.2. 高分子量ポリマーの測定

阪大松田研究室では自作の高分解能質量分析計とシリコンエミッター (ベンゾニトリルの代わりにシリコンのひげを生長させたもの) を用い、ポリスチレンや

平均分子量 600, 2200, 4000, 8500 の4種

第4図 ポリスチレンの FD マススペクトル

PPG の FD スペクトルを測定した¹⁴⁾。シリコンの方が機械的強度が強く、短時間で作成できる利点がある

第5図 ポリスチレンのFDマスペクトル(ビジューダーによる)

(イオン化機構に差はないと思われる)。第4図に4種のポリスチレンのマスペクトルを重ねて示し、第5図に平均分子量8,500と称するポリスチレンの実際のマスペクトルを示した。分子量11,000付近までイオンが検出されている。分子式は $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n[\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)]_n\text{H}$ で質量数は $58+104n$ となるが、実測値(平均分子量600のもの)は同位体ピークの分布もともに計算値とよく一致し、それが M^+ イオンでフラグメントイオンを含んでいないこと、すなわち、分子量分布がピーク強度から直ちに推定できる可能性を示した。なお試料はアセトンに溶かしてエミッターに塗布した。厳密な定量法としては今後の検討が必要だが、他の方法では得られぬ貴重な情報が得られることは確かである。

4. 液体イオン化法のオリゴマーへの応用

4-1. 液体イオン化法の原理

液体イオン化法¹⁸⁾⁻²⁰⁾は筆者が約2年前から開発中の、大気圧下で液体試料をイオン化する方法の略称である。これを質量分析計に適用した概略図を第6図に示す。反応イオンの生成にコロナ放電を用いる点などはAPIに類似しているが、放電部分と試料導入部分とを隔離したこと、試料は液体または溶液の状態でイオン化することの2点が従来法にない改良点である。

第6図でキャリアガス(Ar, N_2 など)を流しコロナ放電を飛ばすと、(1)~(4)式のように水のクラスターイオン $(\text{H}_2\text{O})_k\text{H}^+$ が生成する。水は装置内にバツ

第6図 液体イオン化質量分析計概略図

第7図 試料ホルダー

クグラウンドとして存在(10~100 ppm)し、通常 $k=4$ が最も多い。これが第6図に示した試料導入管の先端(ピンホールの直前)または第7図に示した試料ホルダーの先端につけた液体試料(1~数 μl)と衝突し、(5), (6)式で示したようなプロトン移行反応(化学イオン化の一種でもある)によって、溶質をイオン化する。

液体表面で、

溶媒(S)を用いていないときは $(\text{H}_2\text{O})_k\text{H}^+$ と M の反応で(6)式が起こる。 $n\text{M}$ と書いたのは、液体表面では何分子かがお互いに束縛しあっていることを示した。

生成する主なイオンは M_mH^+ では m は通常1か2であり、FDと同程度のソフトなイオン化法であることはアミノ酸、ペプチド、糖など難揮発性といえる化合物のマスペクトルが本法で測定できたことにより証明された。なお大気圧下で生成するこれらのイオンは、ピンホール(20~30 $\mu\text{m}\phi$)を通して四重極型質量分析計(日電アネルバTE-600型を一部改造したもの)の内に入り、検出される。質量分析計内の真空度は 10^{-4} ~ 10^{-5} Torrで、多少分解能は悪くなるがマスペクトルが測定できる。

4-2. オリゴマーへの応用

本法を反応生成物(一種のオリゴマー)に応用して構造決定ができた例を紹介する。これはアセトフェノンとベンズアルデヒドを触媒を用いて反応させたとき生成した白色結晶で、本学の合成化学内田研究室で合成された。265°C付近で融解して淡黄色に変化する難揮発性化合物で、直接導入法によるEIでは分子イオンをほとんど検出できない。これをアセトンに溶かし、約1%溶液として本法で測定したマスペクトルを第8図にin beam EI法²¹⁾とFD法と比較して示す。まず

a) 本法, ピンホール電圧 30V; b) 本法, ピンホール電圧 40V; c) インビーム EI 法, 電子衝撃電圧 70V
d) FD 法

第8図 反応生成物(オリゴマー)のマスペクトル

第8図 a の $m/e=537, 519$ が MH^+ と MH^+-H_2O と推定され, ピンホール電圧が 100V (質量分析計本体は接地) でベースピークとなる $m/e=105$ が $C_6H_5CO^+$ と推定されたので, これと反応原料および NMR スペクトルを参考にして, 第8図に示すような構造が考えられた (内田研究室). この構造は再測定により得られた第8図 b のスペクトルの主なフラグメントイオン $m/e=417, 329, 209$ と極めてよく対応している. この構造が正しいことは X 線回折により確認された.

本法は試料の取り扱いが極めて容易で, 種々の溶媒を用いることができ, 分子量ならびに部分構造の知見も得ることができる利点がある. 現在, 質量数 600 までであるが年内に約 1,300 まで測定できるようにし, また負イオンの測定もできるようにする予定なので, オリゴマーの分析などにかなり役立つと考えられる.

以上, FD 法をはじめ種々の新しいイオン化法の登

場により, 質量分析法はポリマー, オリゴマーについて従来法では得られぬ有用な知見を与えるすぐれた分析法となったといえよう.

文 献

- 1) M. S. B. Munson, F. H. Field: *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 2621 (1966)
- 2) H. D. Beckey: *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, **2**, 500 (1969)
- 3) E. C. Horning, M. G. Horning, D. I. Carroll, R. N. Stillwell: *Anal. Chem.*, **45**, 936 (1973)
- 4) R. D. Macfarlane, D. F. Torgerson: *Science*, 191 (1976)
- 5) R. H. Wiley, L. H. Smithson: *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem.*, **2**, 589 (1968)
- 6) R. H. Wiley: *ibid.*, **4**, 1977 (1970 d)
- 7) R. H. Wiley, J. Lee: *ibid.*, **5**, 513 (1971b)
- 8) R. H. Wiley: *J. Polym. Sci.*, **A-19**, 129 (1971)
- 9) R. H. Wiley: *J. Polym. Sci., Macromol. Rev.*, **14**, 379 (1979)
- 10) A. K. Lee, R. D. Sedgwick: *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **16**, 685 (1978)
- 11) A. Ballistreri, S. Foti, G. Montaudo, S. Pappalardo, E. Scamporrino, A. Arnesano, S. Calgari: *Makromol. Chem.*, **180**, 2835 (1979)
- 12) 土屋利一編著: GC-MS とその応用, 講談社サイエンスフィク (1974); 武内次夫, 柘植 新: 高分子の熱分解ガスクロマトグラフィー, 化学同人 (1977)
- 13) R. H. Wiley: *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A-10**, 811 (1976)
- 14) T. Matsuo, H. Matsuda, I. Katakuse: *Anal. Chem.*, **51**, 1329 (1979)
- 15) H. Shiraishi, A. Otsuki, K. Fuwa: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **52**, 2903 (1979)
- 16) 齊藤 純, 戸田昭三, 田中誠之: 熱硬化性樹脂, **1**, 18 (1980)
- 17) 齊藤 純, 戸田昭三, 田中誠之: 質量分析, **28**, 175 (1980)
- 18) 土屋正彦, 平良哲二: 同上, **26**, 333 (1978)
- 19) M. Tsuchiya, T. Taira: *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, **34**, 351 (1980)
- 20) 土屋正彦, 清田和茂, 平良哲二: 質量分析, **28**, 235 (1980)
- 21) 大橋 守: 同上, **27**, 1 (1979)