

●Kendrick Mass Defect プロットを用いた混合有機化合物の構造解析

TN514

Structural Analysis of Mixed Organic Compounds Using Kendrick Mass Defect Plot

[概要]

有機化合物の構造解析には、質量分析が有効です。しかし、混合物が対象の場合、複雑なマススペクトル結果を示し、解析が困難なケースがあります。当社では、MALDI-TOFMS 等の高分解能質量分析装置で取得した精密質量データについて、Kendrick mass defect (KMD) 解析を行うことにより、複雑な混合物の精密質量データから、関連する着目成分をグルーピングして視覚的に分離解析することが可能です。本解析法では、共重合構造や末端基の違いを可視化することができます。

Keywords: 受託分析、質量スペクトル、界面活性剤、高分子、オリゴマー

[手法 : KMD 解析]

KMD 解析では、精密質量データに、着目したい基準構造 (CH_2 や $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ 等) から決まる係数 (基準構造の整数質量 / 理論質量) を掛けた値を KM と定義します。化合物に末端や付加イオンといった基準構造の繰り返し (ポリマーの主鎖等) と異なる部分がある場合、KM には末端等に応じたずれが生じます。このずれを KMD (Kendrick Mass Defect) と呼びます。KMD プロットでは、縦軸を KMD、横軸を KM を四捨五入した整数 NKM (Nominal KM) として、精密質量データをプロットします。例えば、ポリオキシエチレン鎖を有し末端が異なる 3 つの系列 α 、 β 、 γ が混在している場合、基準構造との差と、エトキシ鎖数の違いによって Fig.1 のようにプロットされ、複雑な混合物であっても迅速な分離・可視化が可能です。

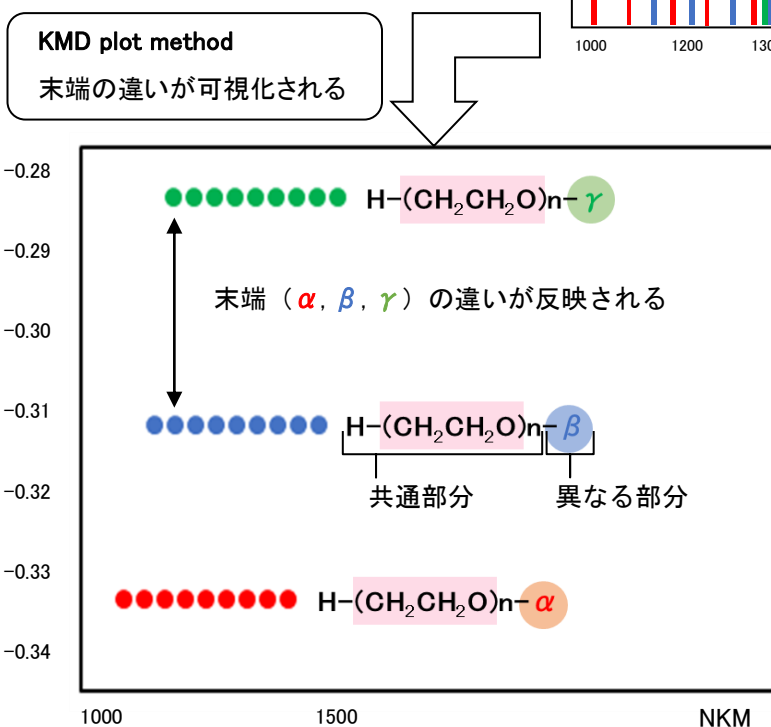
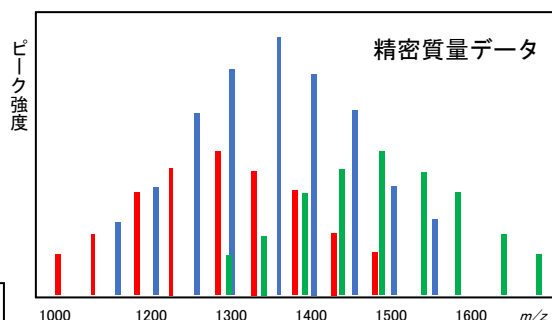


Fig. 1 Conceptual diagram of KMD

[適用例]

共重合ポリマーの組成分布評価、有機 EL デバイスの酸化劣化生成物の比較、太陽電池封止材の劣化解析、フッ素樹脂塗料の分子量分布比較、再生プラスチック樹脂の分子量分布比較、洗浄剤の構造解析、化粧品中の乳化剤の分子量分布比較

[解析事例：洗剤中のポリマー添加剤の解析]

洗剤中に含まれるポリマー添加剤をKMD解析した例を紹介します。

MALDI-TOFMSを用いて取得した精密質量データに対して、添加剤としてよく用いられるポリエチレングリコール (PEG) 系のポリマーに着目した解析を行いました。Fig. 2にはマスペクトルを示し、Fig. 3にはPEG系の繰返しユニットであるCH₂CH₂Oに基準を置いてKMD解析をした結果を示します。マスペクトルのままでは混合成分の識別は困難ですが、KMD解析を行うことで、試料中に計10シリーズ (A~J) の化合物の存在が確認できました。この10シリーズについて、Fig. 2で得られた精密質量データを元に構造解析した結果、同じ構造に異なるイオンが付加し、測定上、異なるピークとして検出されているケース (AとB、DとEなど) や、分子量分布は類似しているが、アルキル鎖の異なる構造が検出されているケース (CとD、H~Jなど) があることが明らかになりました。構造解析の結果から、C~Eは乳化や可溶化目的で、F、Gは乳化、静電防止目的で使用されたと推測されます。このように、精密質量データとKMD解析を組み合わせることで、より詳細な構造解析が可能になります。

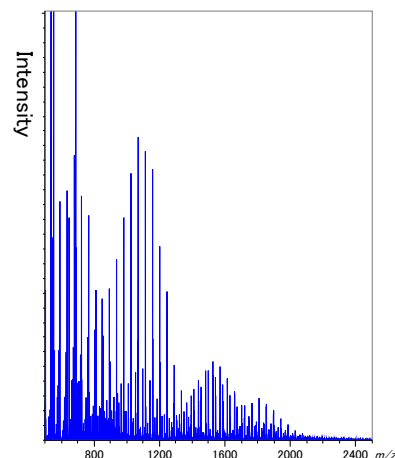


Fig. 2 Mass spectrum used for the analysis

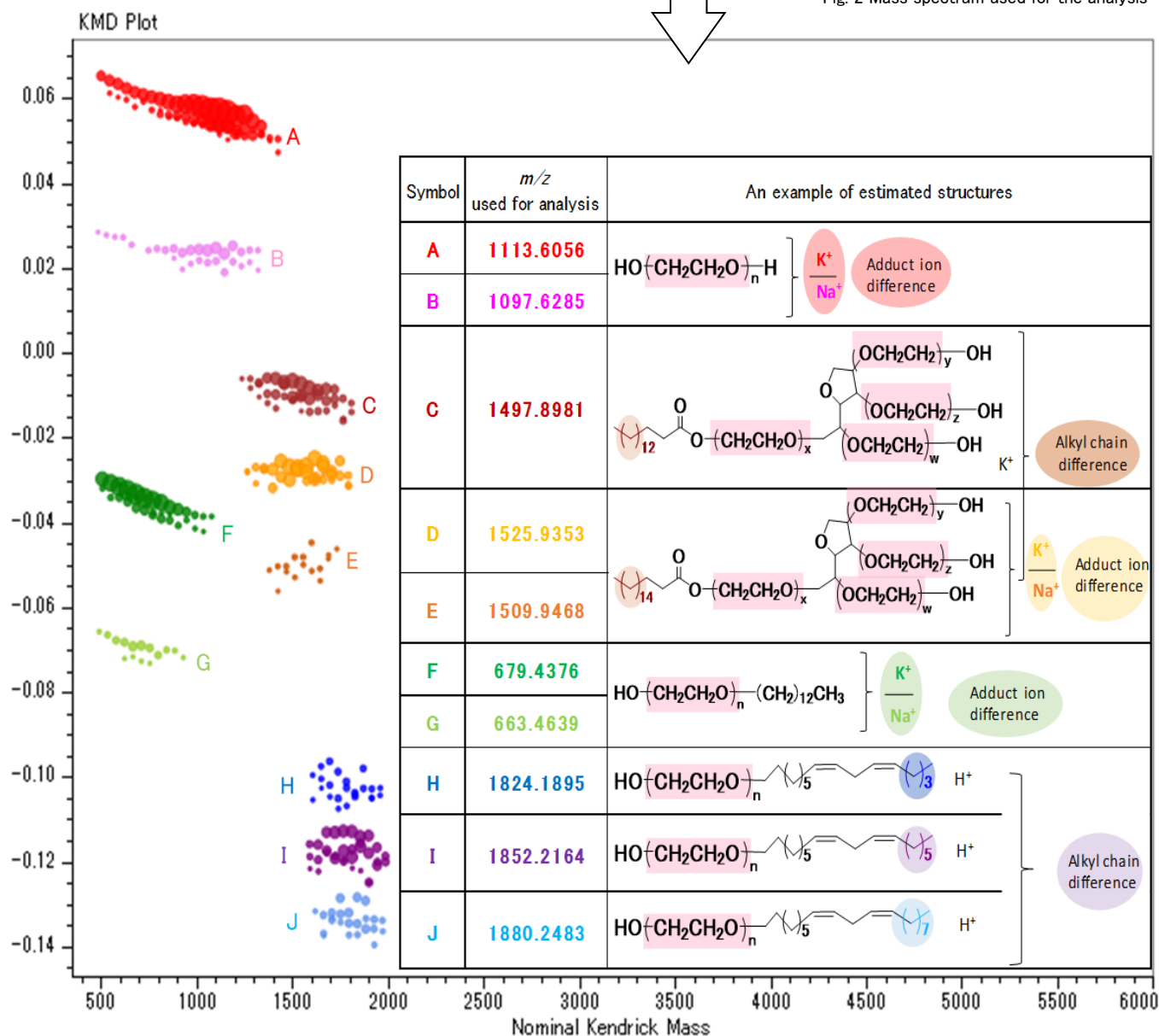
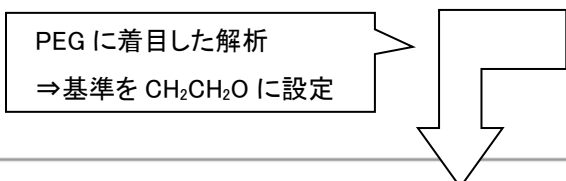


Fig. 3 KMD plot and example of estimated structures