

JMS-T100GC “AccuTOF GC”による精密質量測定 ～液晶成分の同定～

ガスクロマトグラフ質量分析計(以下 GC-MS)は、有機化合物(比較的低温成分)に対して優れた定性能力・定量能力を有した複合分析装置である。前段のガスクロマトグラフにより試料成分を分離し、後段の質量分析計にてその成分の質量スペクトルを得ることで定性分析を行い、また観測された各成分のイオン強度から定量分析を行う。

通常 GC-MS にて定性分析を行うには、得られたスペクトルのパターンと、ライブラリデータベースに登録してある既知のスペクトルとを照らし合わせることでその成分を同定する。また、ライブラリデータベースにはない未知の成分に対しては、フラグメントイオンからその構造解析を行う。しかし、整数質量だけの情報では構造解析が困難な場合が多い。そのような場合は各イオンの精密質量から組成や構造を推定することが可能となる。

今回、弊社質量分析装置 JMS-T100GC “AccuTOF GC”を用い、EI 法及び CI 法における各イオンの精密質量から、液晶の未知成分を同定した例を紹介する。

【測定条件】

試料	測定試料	市販品電卓の液晶を溶媒(ヘキサン)に溶かしたもの
	質量校正用試料	2,4,6-Tris(trifluoromethyl)-1,3,5-triazine (以下 TTT と略)
CI ガス		イソブタン(0.1mL/min)

GC	注入法	スプリット(1:400(EI 法)、1:200(CI 法))
	注入量	1.0 μ L
	カラム	DB-5、内径 0.18mm × 長さ 10m、膜厚 0.18 μ m
	オーブンプログラム	40°C(1min) → 50°C/min → 300°C(1min)

【結果】

EI 法、CI 法ともスプリット注入にて試料を注入しているので非常にシャープなピークが得られた(図 1)。測定結果例として、リテンションタイム 5.0 分付近に出現している最初のピーク(成分 A)の解析結果を以下に示す。未知の液晶成分 A の各イオン化法における質量スペクトルを図 2 に示す。この成分 A は EI 法では m/z 111 がベースピークとして観測され、次いで m/z 69、195 のイオンが観測されている。この成分を CI 法にて測定すると m/z 334 にベースピークが観測され、また EI 法でも僅かに m/z 333 のイオンが観測されていることから、 m/z 333 のイオンが成分 A の分子イオンであると推測される。しかしながら、EI 法にて得られた質量スペクトルを NIST ライブラリデータベースにて

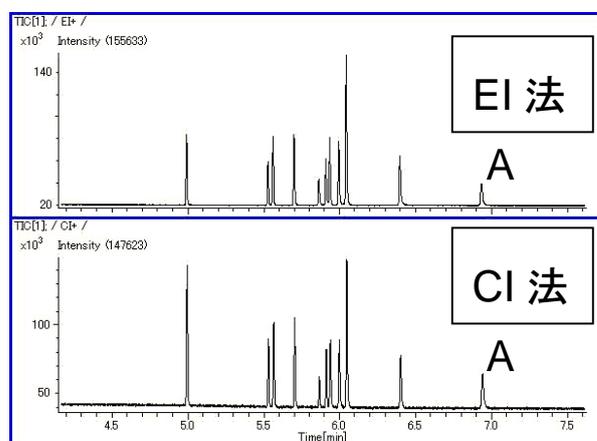


図 1. 液晶の TIC(上段: EI 法、下段: CI 法)

検索しても、第一位候補の化学物質でさえそのスペクトルパターンは一致せず(Match: 557)、また分子量は 333 ではなかった。その他の候補に上がった化学物質の中にも分子量 333 というものはなく、スペクトルパターン、分子量の 2 点から、この成分は

NIST ライブラリデータベースには未登録の成分である可能性が高いと考えられる。そこで各イオンの精密質量を計算し、そこから組成を推定した。

まず分子量は 333 と奇数が予想されるため、『窒素ルール』より含まれる窒素原子数は奇数個であると考えられる。また推定するにあたり、代表的な液晶同族列から推測される元素種、個数の見当をつけて推定を行った^[1]。以下にCI法にて得られた質量スペクトル中のm/z334の精密質量から組成推定した結果を表1に示す。組成推定にあたりエラー値は2mmu以内で計算を行った。②の組成に関して、代表的な液晶同族列の成分で酸素原子を3つ含むものはアゾキシ化合物系とp-アルキル置換安息香酸のp-シアノフェニルエステル系に絞られてくるが、それらの化合物中でフッ素原子を含んだものは報告例がない^[1]。そのため、このイオンの組成は①の可能性が高く、①の組成式(C₂₂H₂₄NO₂)とEI法におけるフラグメントパターンから、その構造を推定した。EI法にて得られた各イオンの組成推定結果を表2に示す。

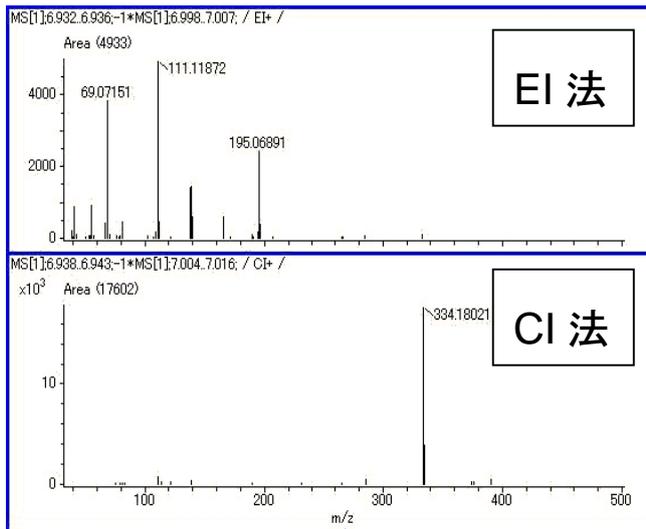


図2. 成分Aの質量スペクトル

表1. 成分AのCI法にて観測された[M+H]⁺の組成推定結果

	実測値	理論値	誤差 (mmu)	推定組成式	不飽和数
①	334.18021	334.18070	-0.49	C ₂₂ H ₂₄ NO ₂	11.5
②		334.18185	-1.64	C ₁₉ H ₂₅ FNO ₃	7.5

表2. 成分AのEI法にて観測された各イオンの組成推定結果

イオン (m/z)	実測値	理論値	誤差 (mmu)	推定組成式	不飽和数
333	333.17432	333.17288	1.44	C ₂₂ H ₂₃ NO ₂	12
195	195.06891	195.06841	0.5	C ₁₃ H ₉ NO	10
111	111.11872	111.11738	1.34	C ₈ H ₁₅	1.5
69	69.07151	69.07042	1.09	C ₅ H ₉	1.5

表1の①の組成には1つの窒素原子が含まれているが、液晶同族列にはアミノ基(-NH₂)やニトロ基(-NO₂)の存在する化合物は知られていないことから、この窒素原子はシアノ基(-CN)として成分中に存在していると考えられる。また酸素原子は2つあり、これはエステルを形成していると考えられる。さらに[M]⁺の不飽和数は12であることから、ベンゼン核は1つないし2つは含まれていると考えられる。これらの点から推測される構造は、図3に示すp-シアノフェニルエステルとシクロヘキサンカルボン酸アリールエステル置換体の2つである。

m/z 111はアルキル基の単純開裂にて生じ、m/z 69はシクロヘキサン環内での水素転移を伴い生じていると考えられ、これら2つのイオンは構造[I]と[II]どちらからでも生じ得る。しかし、m/z 195は構造上[II]からの生成は考え難く、[I]にて水素転移を伴ったアルコキシ基の単純開裂により生成していると考えられる。したがってEI法にて観測されているフラグメントイオンから、成分Aの構造は図3の[I]であることが示唆される。

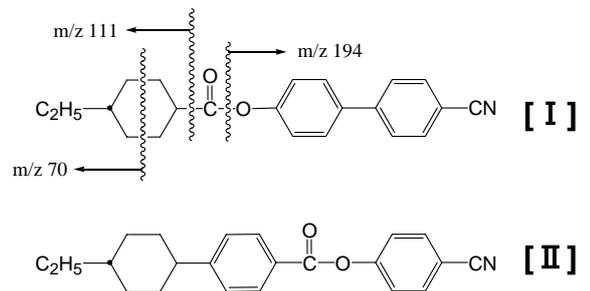


図3. 成分Aの予想される構造

【まとめ】

JMS-T100GC“AccuTOF GC”は本質的に、質量精度が高く、質量校正における系統的誤差が少ないという特長を持つ。そのため、“AccuTOF GC”では内部標準イオンが1つあれば精密質量測定が行える。従来機種では難しかったCI法における精密質量を簡単に得ることが出来るので、目的成分の構造解析、定性分析などを高い信頼性で行える。

【参考文献】

[1]液晶辞典、日本学術振興会 情報科学用有機材料第142委員会 液晶部会編、(株)培風館