

JMS-S3000“SpiralTOF”を用いた合成ポリマー構造解析例 1

【はじめに】

JMS-S3000 “SpiralTOF”は、弊社独自の SpiralTOF 型イオン光学系を搭載した MALDI-TOFMS であるが (Fig.2), これに TOF-TOF オプションを装着することで、高エネルギー衝突誘起解離 (高エネルギーCID) により生成したプロダクトイオンの観測が可能となる。TOF-TOF モードにおいてプリカーサーイオンを選択するために必要なイオンゲートは、イオン源から 15 m の位置にある。そのため JMS-S3000 “SpiralTOF”は、従来の MALDI-TOF-TOF に比べて高いプリカーサーイオン選択能を有している。

第 2TOF には、弊社独自の再加速機構とオフセットパラボリックリフレクトロンを採用しており、低質量のプロダクトイオンからプリカーサーイオンまで 1 度の測定で観測することが可能である。

本 MS Tips では、TOF-TOF モードを用いた Poly Propylene Glycol (PPG) の分析結果について報告する。

【試料】

ポリマー : PPG
マトリックス剤 : α -Cyano-4-hydroxycinnamic acid (CHCA)
カチオン化剤 : NaI

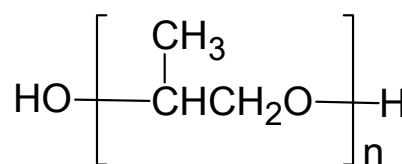


Fig.1 Structural formula of PPG.

【測定と結果】

Fig.3 に得られた PPG の MALDI マススペクトルと、 m/z 1027.7 をプリカーサーイオンとした ($n=17$, $[\text{M}+\text{Na}]^+$) プロダクトイオンスペクトルを示す。

Fig.3 上段に示すように、MALDI マススペクトルでは 16mer の m/z 969.7 をベースピークとした分布が得られた。Fig.3 下段には 17mer をプリカーサーイオンとしたプロダクトイオンスペクトルを示しているが、低質量の m/z 23.0 $[\text{Na}]^+$ からプリカーサーイオン m/z 1027.7 までイオンを観測することが可能であった。またプリカーサーイオンはモノアイソトピックイオンのみを選択しているため、得られるプロダクトイオンもまた全てモノアイソトピックイオンとなる。Fig.3 下段中にプロダクトイオンスペクトル拡大図を示しているが、繰り返し単位 ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) 58 u の質量範囲内において少なくとも 5 つのプロダクトイオンが観測されていることから、PPG の高エネルギーCID においては、5 つの開裂経路が存在していることが示唆された。観測された 5 つのプロダクトイオンの構造は、文献¹⁾から Fig.4 に示すものを推測し、この情報を元に Polymerix



Fig.2 JMS-S3000“SpiralTOF” with TOF-TOF attachment.

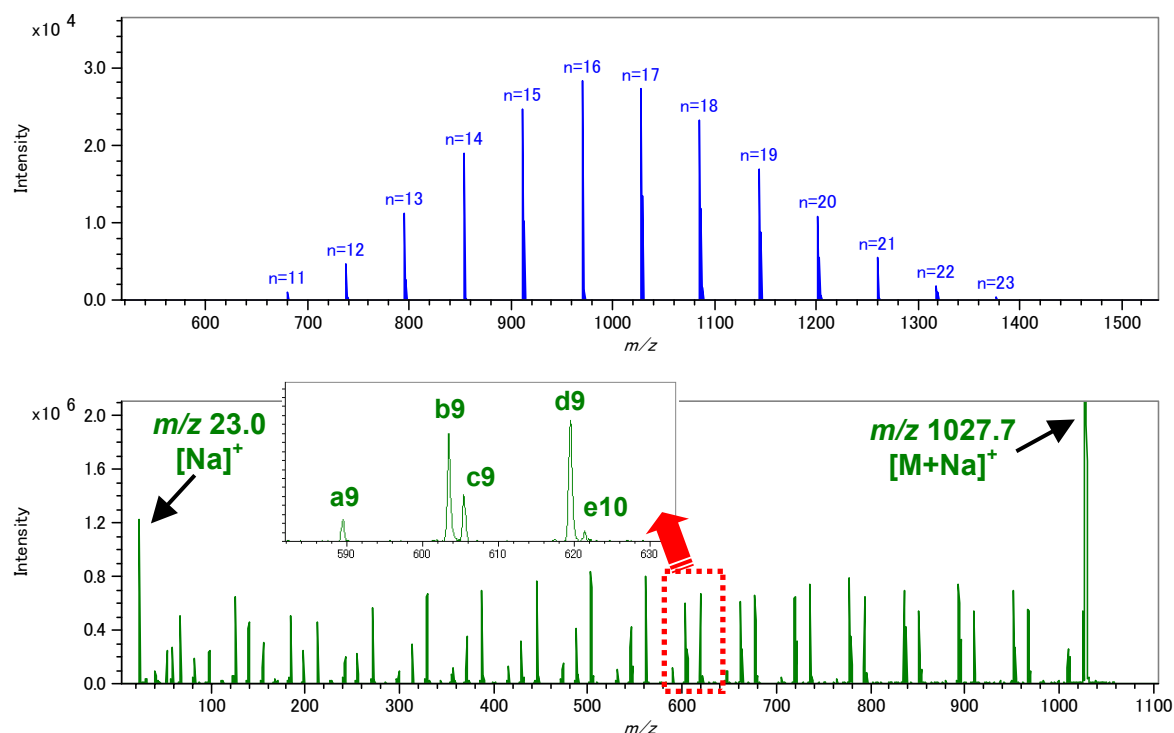


Fig.3 MALDI mass spectrum of PPG (upper) and product ion spectrum of m/z 1027.7 ($n=17$, $[M+Na]^+$) (lower).

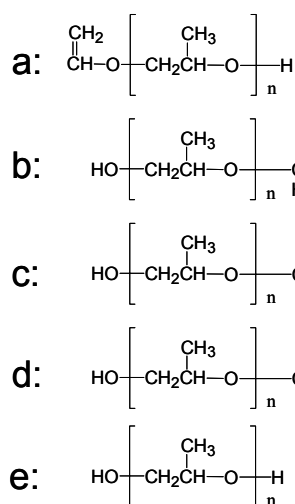


Fig.4 Structural formula of product ions series.

