

JMS-S3000 Application Data

JMS-S3000“SpiralTOF”を用いた合成ポリマー構造解析例 2

【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、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。本 MSTips では、TOF-TOF モードを用いた Poly Methyl Methacrylate (PMMA)の分析結果について報告する。

【試料】

ポリマー	: PMMA
マトリックス剤	: 2,5-Dihydroxybenzoic acid (DHB)
カチオン化剤	: NaI

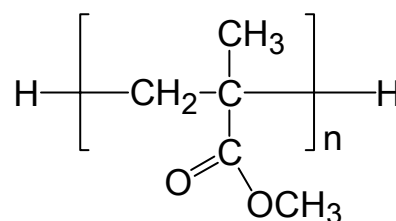


Fig.1 Structural formula of PMMA.

【測定と結果】

Fig.2 に得られた PMMA の MALDI マススペクトルと、 m/z 1525.8 ($n=15$, $[M+Na]^+$)及び m/z 2326.2 ($n=23$, $[M+Na]^+$)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す。

Fig.2 上段に示すように、MALDI マススペクトルでは 12mer の m/z 1225.6 をベースピークとした分布が得られた。Fig.2 中段には 15mer 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、下段には 23mer 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 $[Na]^+$ から各プリカーサーイオンまでシームレスに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. 2 中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 ($C_5H_8O_2$) 100 u の質量範囲内において、少なくとも 4 つのプロダクトイオンが観測されていることから、PMMA の高エネルギーCID においては、4 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 4 つのプロダクトイオンの構造は、文献¹⁾から Fig.3 に示すものを推測し、この情報を元に Polymerix ソフトウェアにて各プロダクトイオンシリーズのアサインを試みた。Fig.4 中に各プロダクトイオンシリーズのアサイン結果を示しているが、Polymerixソフトウェアによる解析により、構造 a, b, c 及び d のプロダクトイオンシリーズが、確かに存在していることが分かり、PMMA の構造を反映した結果が得られた。

JMS-S3000 “SpiralTOF”のTOF-TOFモードでは、高いプリカーサーイオン選択能により、同位体イオンを含まないシンプルなプロダクトイオンスペクトルを取得することが可能である。これにより、明確な開裂経路を確認出来るため、合成ポリマーの構造解析に対して極めて有効な手段であると言える。

【参考文献】

- 1) Liang Li, “MALDI Mass Spectrometry for Synthetic Polymer Analysis”, John Wiley & Sons, Inc., United

States of America (2010).

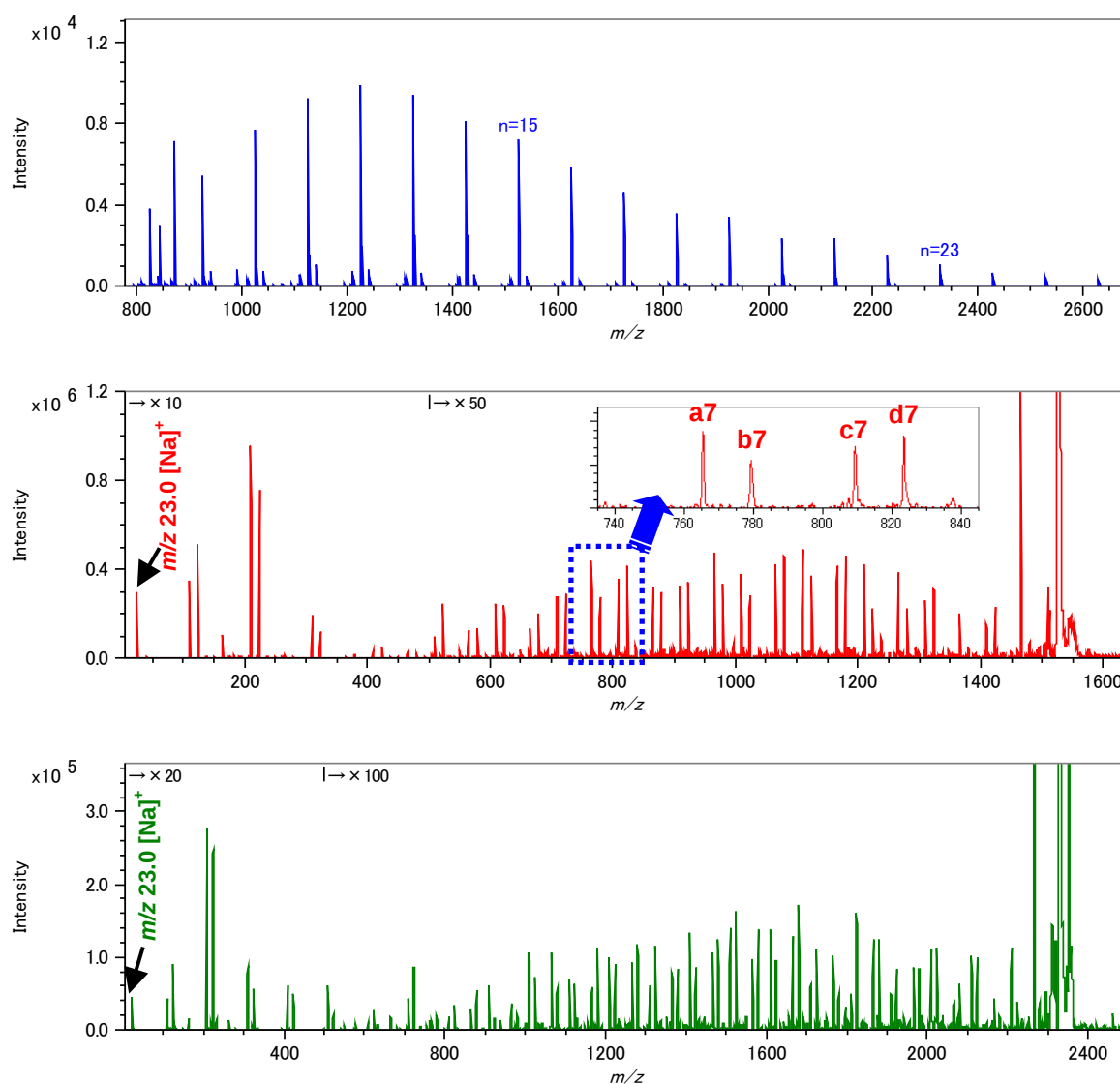


Fig. 2 MALDI mass spectrum of PMMA (upper), product ion spectrum of $m/z 1525.8$ ($n=15$, $[M+Na]^+$) (middle) and product ion spectrum of $m/z 2326.2$ ($n=23$, $[M+Na]^+$) (lower).

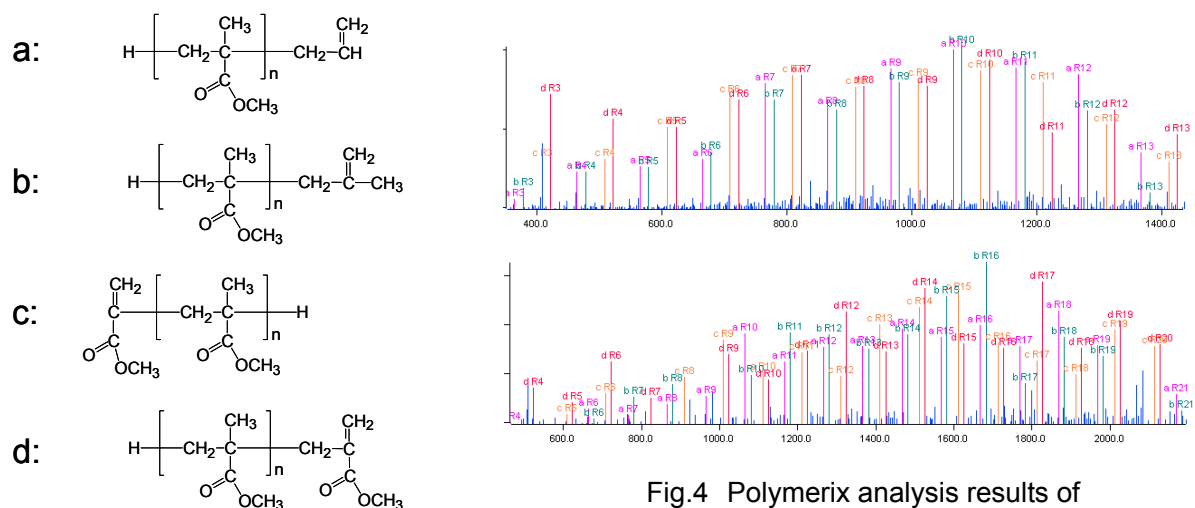


Fig.3 Structural formula of product ions series.

Fig.4 Polymer analysis results of $m/z 1525.8$ ($n=15$, $[M+Na]^+$) (upper) and $m/z 2326.2$ ($n=23$, $[M+Na]^+$) (lower).