

ノート

グリコール系化合物のトリメチルシリル誘導体の質量スペクトル

入江隆夫, 前田 宏

1. 緒 言

“Ceilosolve”, “Carbitol”, “Dowanol”等の商品名でよく知られている溶剤はエチレングリコール, プロピレングリコール系化合物であって, 化学的に単一の化合物として, 又は同系列の副産物を相当量含有する混合物として輸入されるほか, 他の有機溶剤, 例えばトルエン, キシレンなどとの混合溶剤として輸入される。この種の溶剤の税表分類では単一の化合物の場合その構造式, 混合物の場合には異性体の混合物か, 単なる不純物か, 又は全く異種の化合物を配合したものが等の知見を必要とする。

この種の溶剤の分析では従来より赤外分光法, ガスクロマトグラフィーによっていた。特にガスクロマトグラフィーでは容易に各構成成分を分離することができ有効な手段であるが, その構成成分を同定することは一般に困難である。水酸基をもつエチレングリコール, プロピレングリコール系化合物そのまゝの質量スペクトルは分子量より高い質量部にエルーションによると思われるピークを生じ, 分子の大きさを知ることが困難であるばかりでなく, 構造を示唆するような質量スペクトルが得られない。既に筆者¹⁾らがジオール類の分析に応用したトリメチルシリル誘導体(以下TMS誘導体と略す)のガスクロマトグラフ直結質量計を用いた質量分析法を検討した結果, TMS誘導体の質量スペクトルでは上述の不利な点は全く取り除かれ, 分子の大きさを示すM - 15イオンがみられること, 分子構造に関連した開裂イオン, 更にこの開裂機構を立証する準安定イオンがみとめられ, 水酸基をもつグリコール系溶剤の分析に有効であることがわかったので報告する。

2. 実験方法

2・1 装置及び試薬

質量スペクトルの測定は日立 K53 形ガスクロマトグ

ラフを直結した日立 RMU - 6E 形質量分析計で行なった。

試料の TMS 化には東京化成工業(株)製ヘキサメチルジシラザン, トリメチルクロロシランを用いた。

2・2 測定試料

ジ -, トリ -, テトラ - エチレングリコール, プロピレングリコール, ジ -, トリ - プロピレングリコール, エチレングリコールモノアルキルエーテル, ジエチレングリコールモノエチルエーテルは市販の試薬をトリ -, テトラエチレングリコールモノエチルエーテル, プロピレングリコールモノメチルエーテル, ジプロピレングリコールモノメチルエーテルは輸入された商品を用いた。

2・3 TMS 誘導体の調製

TMS 誘導体の調製方法は試料約 0.5 g を 20ml 容アンプルにとり, 脱水ピリジン 1.0ml, ヘキサメチルジシラザン 1.0ml, トリメチルクロロシラン 1.5ml を加え, アンプルを封じ約 70 ° で 30 分間加熱したのち, 反応液を水を入れた分液ろとに移し入れベンゼンを加え, 水でピリジン等を除去し, ベンゼン層を加熱ベンゼンを除去した。TMS 化された試料はガスクロマトグラフ直結質量分析計により質量スペクトルの測定を行なった。

2・4 ガスクロマトグラフ直結質量スペクトル測定条件

(i) ガスクロマトグラフの測定条件

カラム: Chromosorb W (80 ~ 100 メッシュ) 5 %
Silicone Gum SE - 30 長さ 2 m 内径 3 mm
キャリアーガス: ヘリウム
ガスクロマトグラム: 質量分析計付属全イオンモニタールによる。

注入口 } 温度: 試料に応じて適宜変更した。
カラム }

() 質量スペクトルの測定条件

イオン化電圧: 70eV
イオン源温度: 250
記 録: オシログラフ記録計

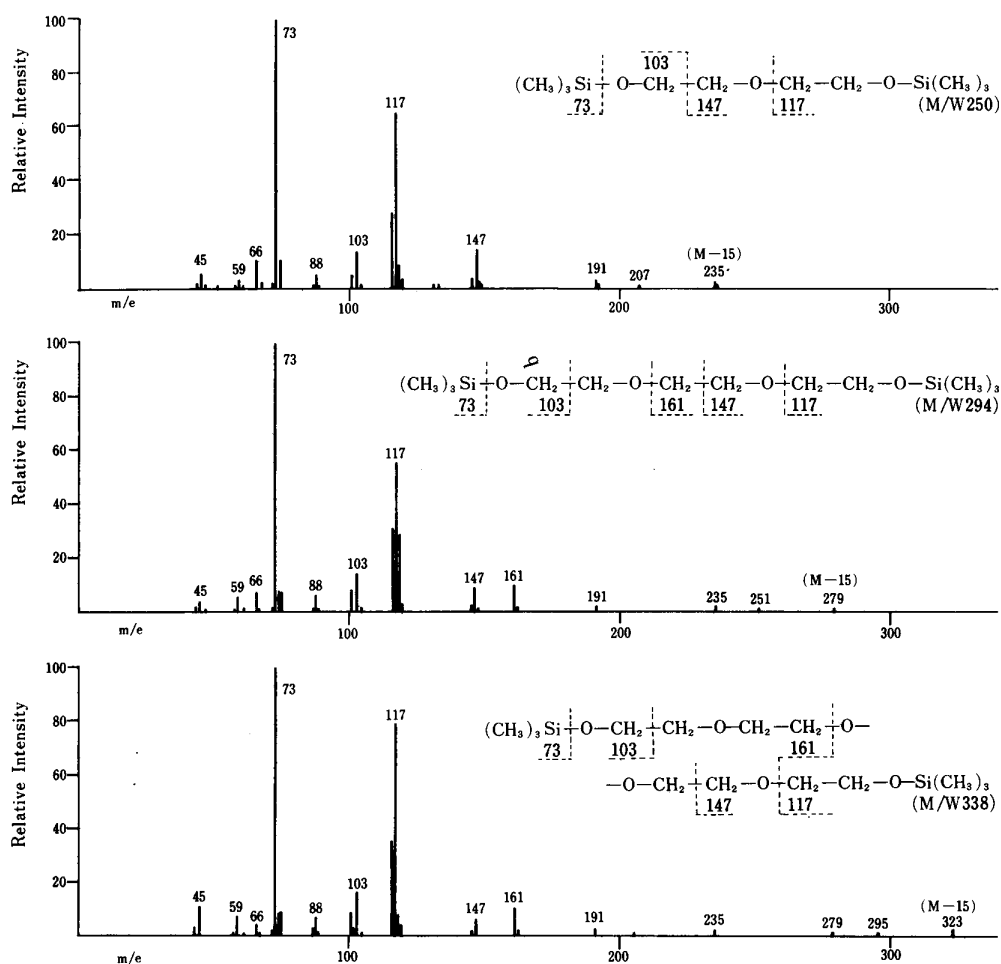
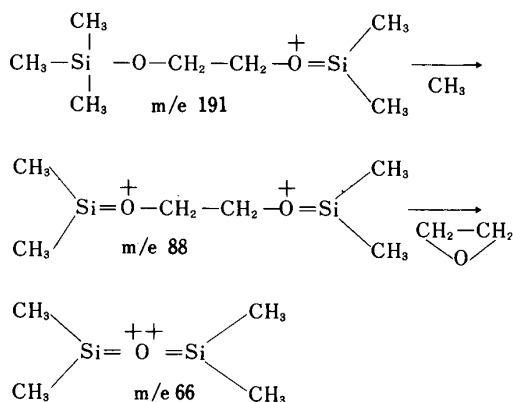


Fig.1 Mass Spectra of TMS Derivatives of Polyethylene glycols

3. 結果と考察

3・1 エチレングリコール類

ジ-, トリ-, テトラ エチレングリコールTMS誘導体の質量スペクトルをFig. 1に示す。これらの質量スペクトルでは分子イオンは認められなかったが, 分子より, メチルの脱離した M - 15 イオンが存在し, このイオンより分子の大きさを知ることができる。M/e43, 45, 59, 73, 147 等の TMS 誘導体に共通なイオン^{1), 2), 3)}の外に m/e66, 88 の偶数質量のイオン, m/e103 のイオンが認められた。m/e66, 88 は 2 価イオンと考えられ, そのイオンの生成は次式によって説明できる。



m/e88 からエチレンオキシドの脱離した m/e66 の生成過程は m/e49.5 の準安定イオンの存在より立証される。

ジエチレングリコール TMS 誘導体では m/e235 に M - 15 イオンがみられ、この M - 15 イオンよりエチレンオキシドの脱離した m/e191, 更に m/e191 よりエチレンオキシドの脱離した m/e147 のイオンが認められる。これらエチレンオキシドの脱離は m/e155.2, 113.1 の準安定イオンが裏付けている。

トリ - , テトラ - エチレングリコール TMS 誘導体でも M - 15 イオンよりエチレンオキシドが順次脱離していったイオンが認められる。このエチレンオキシドの脱離は早野⁴⁾らがポリオキシエチレンアルキルフェノール TMS 誘導体の質量スペクトルで明らかにし

ているもので、エチレンオキシド重合体に特有な開裂機構といえる。

ジ - , トリ - , テトラ - エチレングリコール TMS 誘導体の質量スペクトルに m/e93.1 の準安定イオンが存在し、このイオンは m/e147 より m/e117 に開裂したことを示しているが、m/e147 を $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}=\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ とのみ考えると 30 マスの脱離を説明することは困難であって、 $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2$ より OCH_2 の脱離と考えるのがよいように思われる。即ち、m/e147 には 2 種類のイオンが存在するものと推定される。

又、ジ - , トリ - , テトラ - エチレングリコール TMS 誘導体に M - 43 イオンがみられるのは M - 15 イオンより $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ の脱離したイオンと考えられる。

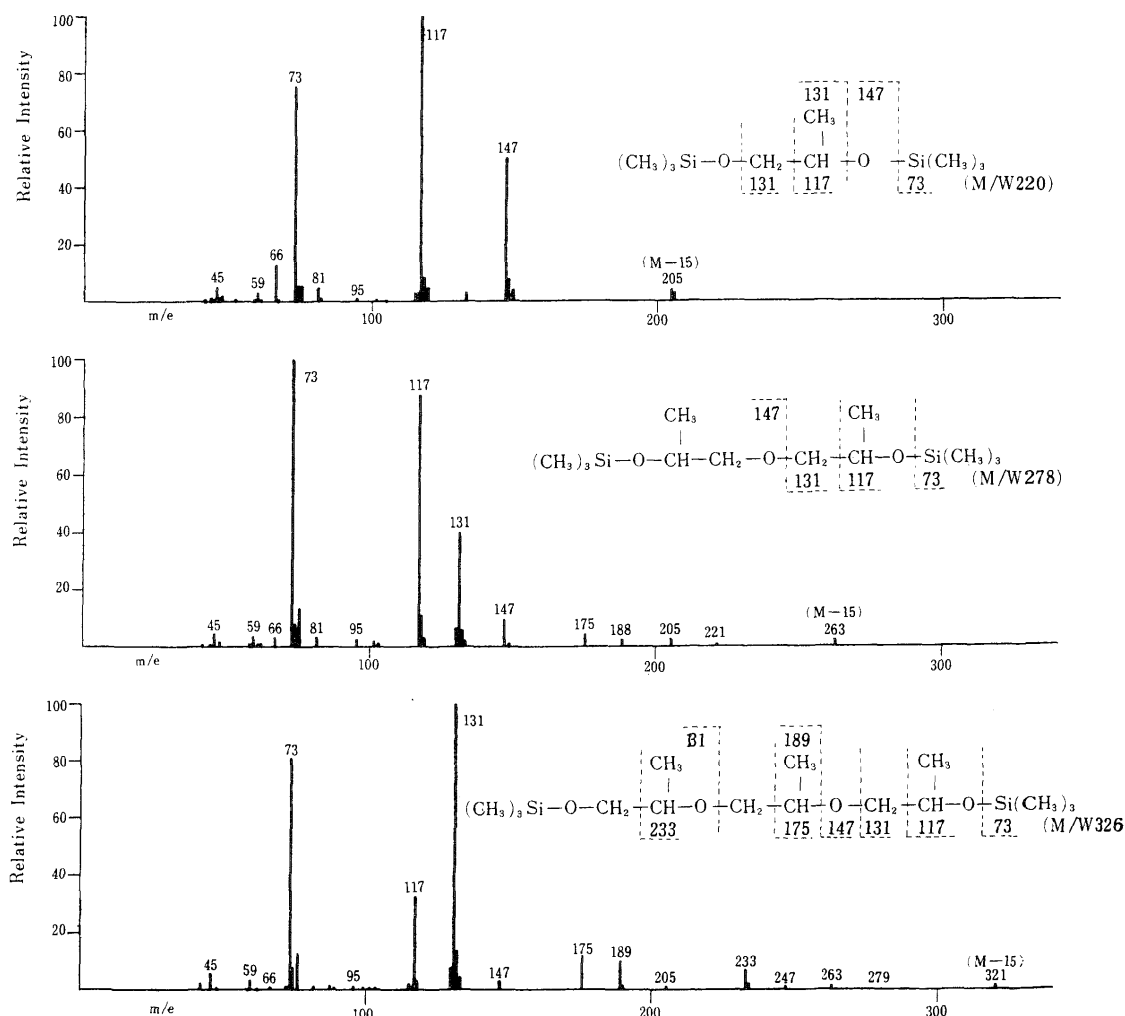
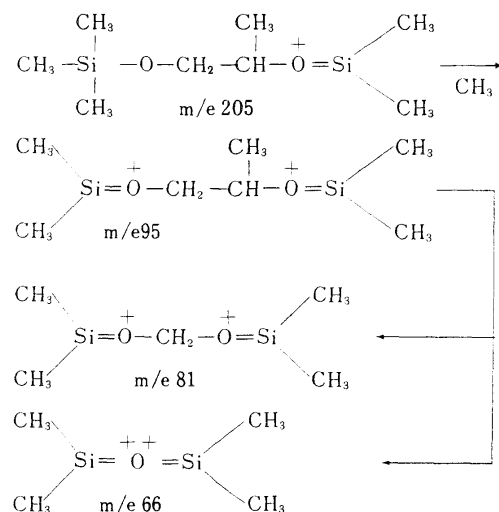


Fig. 2 Mass spectra of TMS Derivatives of Polypropylene glycols

3・2 プロピレングリコール類

プロピレングリコール, ジ -, トリ - プロピレングリコール TMS 誘導体の質量スペクトルを Fig. 2 に示す。これらの質量スペクトルではエチレングリコール類と同じく分子イオンは認められず, 常に M - 15 イオンが存在し, 分子の大きさを示している。m/e66, 81, 95 に 2 価イオンが存在し, m/e45.9, 69.1 の準安定イオンより次式の開裂が行なわれたものと認められる。



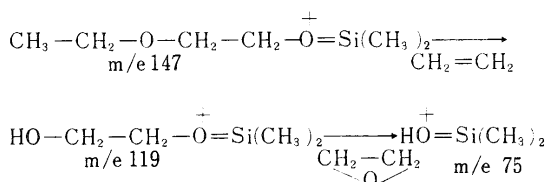
プロピレングリコール TMS 誘導体の質量スペクトルにおいて m/e147 は分子イオンより $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ の脱離によるものとも考えられるが, エチレングリコール類の TMS 誘導体にみられるエチレンオキシドの脱離と同じく, M - 15 イオンよりプロピレンオキシドの脱離したものと考えられる。m/e147 に 2 箇の Si 原子が含まれることは m/e147 の同位体ピーク m/e149 の強度より知ることができる。ジ -, トリ - プロピレングリコール TMS 誘導体においても M - 15 イオンより順次プロピレンオキシドの脱離したイオンが m/e263, 205, 147 にみられ, エチレングリコール類 TMS 誘導体の場合と同じく特徴的な開裂機構といえる。

ジ -, トリ - プロピレングリコール TMS 誘導体では M - 57 イオンがみられるが, ジ -, トリ -, テトラ - エチレングリコール TMS 誘導体にみられた M - 43 イオンに相当するもので, M - 15 イオンより $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ の脱離したものと推定される。

3・3 エチレングリコールモノアルキルエーテル

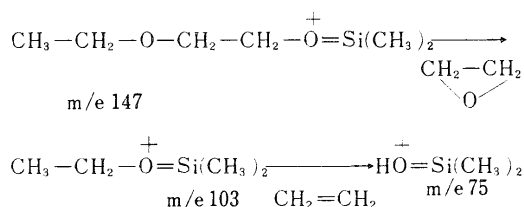
エチレングリコールモノエチル -, n-プロピル -, i-プロピル -, n-ブチル - エーテルの TMS 誘導体の

質量スペクトルを Fig. 3 に示す。これら 4 種類の質量スペクトルに共通なことは分子イオンが存在せず, M - 15 イオンが認められることと, m/e75 のイオンの存在である。m/e75 はかなり強く, このイオンの生成はエチレングリコールモノエチルエーテルの場合, m/e96.3, 47.3 の準安定イオンの存在より次式のように説明することができる。



又, エチレングリコールモノ n-プロピル -, i-プロピル -, n-ブチル - エーテルにおいても同様な開裂が認められる。

更に, エチレングリコールモノエチルエーテル TMS 誘導体での m/e75 は m/e72.2, 54.6 の準安定イオンより次式のような開裂過程を経て生成される。



m/e75 はエチレングリコールモノアルキルエーテルに特徴的なイオンであって, 後述するジ -, トリ -, テトラ - エチレングリコールモノエチルエーテルでは余り強いピークではない。

n-プロピル -, i-プロピル - エーテルの 2 つの異性体間の相違は M - 15 イオン, m/e131, 119, 90 の強度に差が認められた。

3・4 ジ -, トリ -, テトラ - エチレングリコールモノエチルエーテル

ジエチレングリコール -, トリエチレングリコール -, テトラエチレングリコール - モノエチルエーテル TMS 誘導体の質量スペクトルを Fig. 4 に示す。これら 3 種の化合物においても分子イオンは認められず, M - 15 イオンがみられる。又, 他のエチレングリコール系化合物の TMS 誘導体の場合と同様にエチレンオキシド 1 モルずつ脱離したイオンがみられる。m/e45 はエチレングリコールモノエチルエーテルに較べて著しく強い。

ノート グリコール系化合物のトリメチルシリル誘導体の質量スペクトル

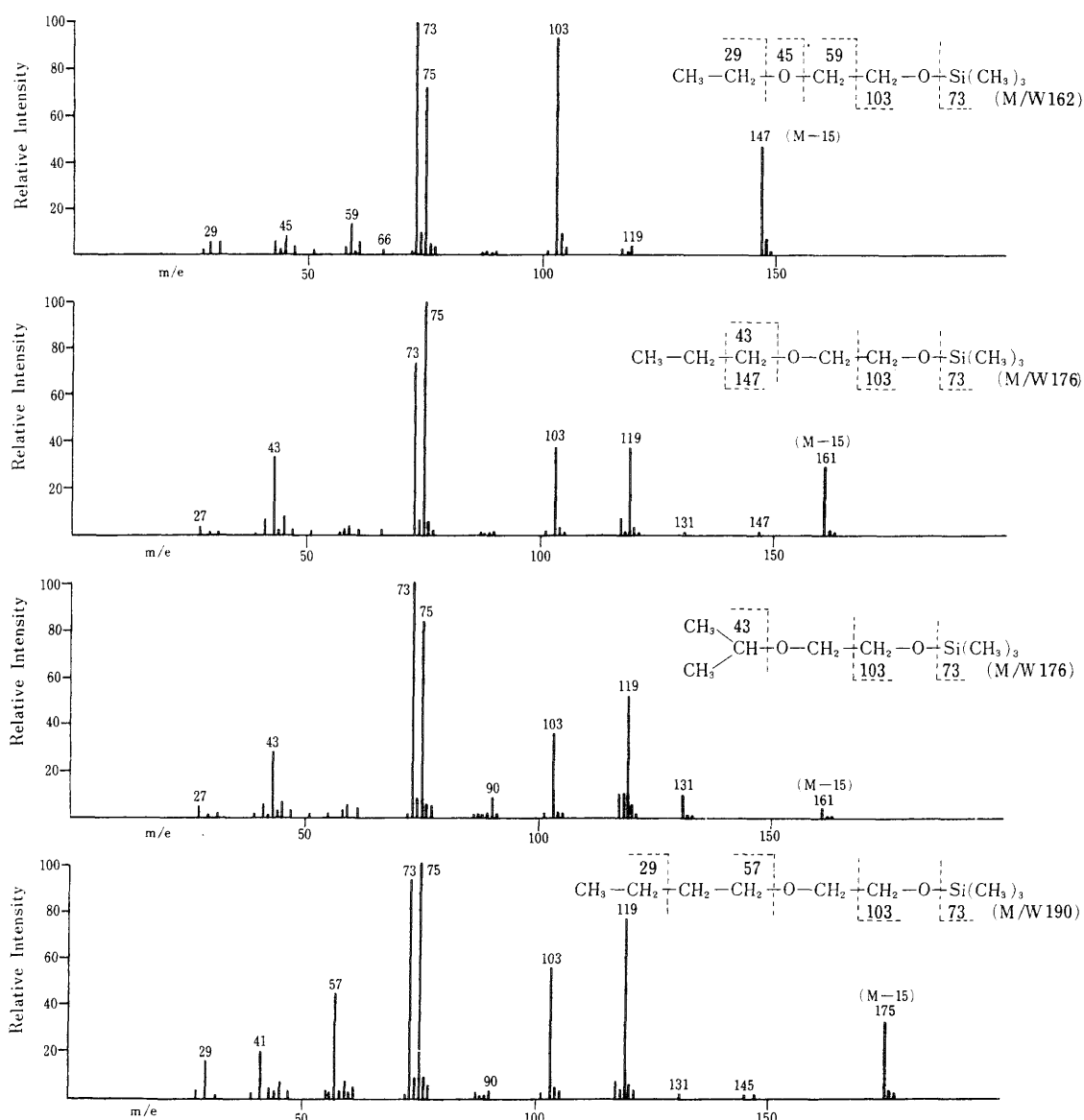


Fig.3 Mass spectra of TMS Derivatives of Ethylene glycol monoalkyl ether

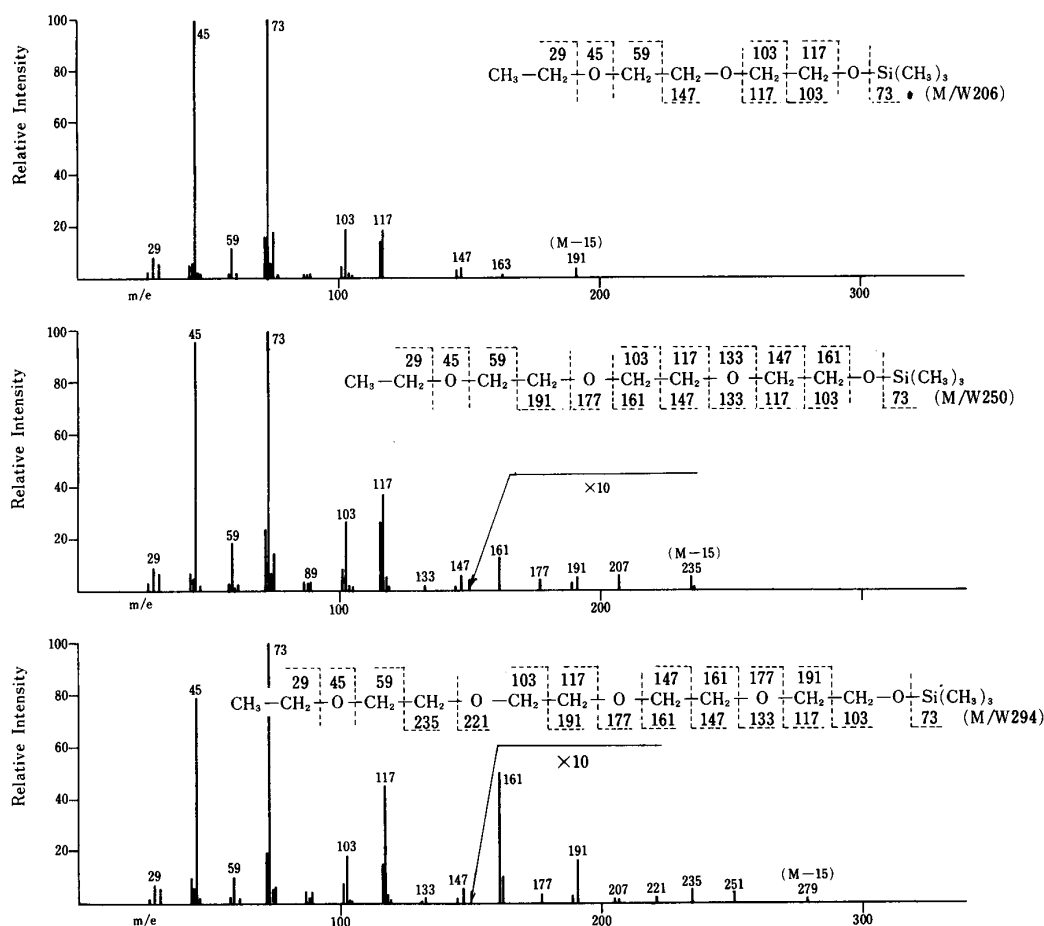


Fig. 4 Mass spectra of TMS Derivatives of Polyethylene glycol monoethyl ethers

3・5 プロピレングリコールモノメチルエーテル
 プロピレングリコールモノメチルエーテル TMS 誘導体の質量スペクトルを Fig. 5 に示す。市販の商品ではガスクロマトグラム上に2つのピークを示したが、Fig. 5 - 1 に掲げた質量スペクトルが主成分のものであって Fig. 5 - 2 のものは少量成分であった。両者の質量スペクトルとも m/e147 に M - 15 イオンが認められる。m/e117, 73, 59 の強度が異なっているのは両者の構造の相違を示唆している。即ち、m/e117, 73 の強い Fig. 5 - 1 は 1 - メトキシ - 2 - プロパノールの TMS 誘導体であり、m/e59 が強く、m/e103 の存在する Fig. 5 - 1 は 2 - メトキシ - 1 - プロパノールの TMS 誘導体である。プロピレンオキサイドの重合したもの、即ち、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリ

コールメチルエーテルの TMS 誘導体となると考えられる異性体の数も多くなり質量スペクトルのみでどの構造をしているか判定することは困難なようである。

Fig. 6 はジプロピレングリコールモノメチルエーテル TMS 誘導体の質量スペクトルを掲げたが考え得る4種類の構造のうちどの種類のものに相当するか判定できなかった。

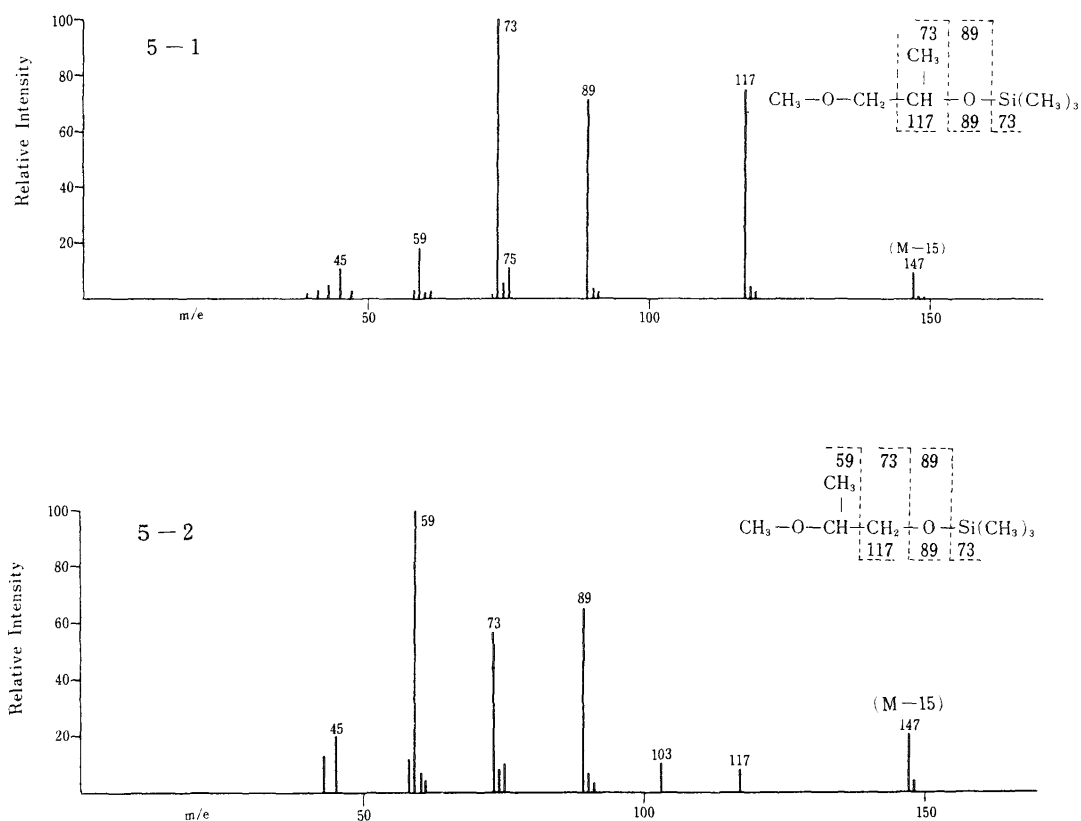


Fig. 5 Mass spectra of TMS Derivatives of Propylene glycol monomethyl ether

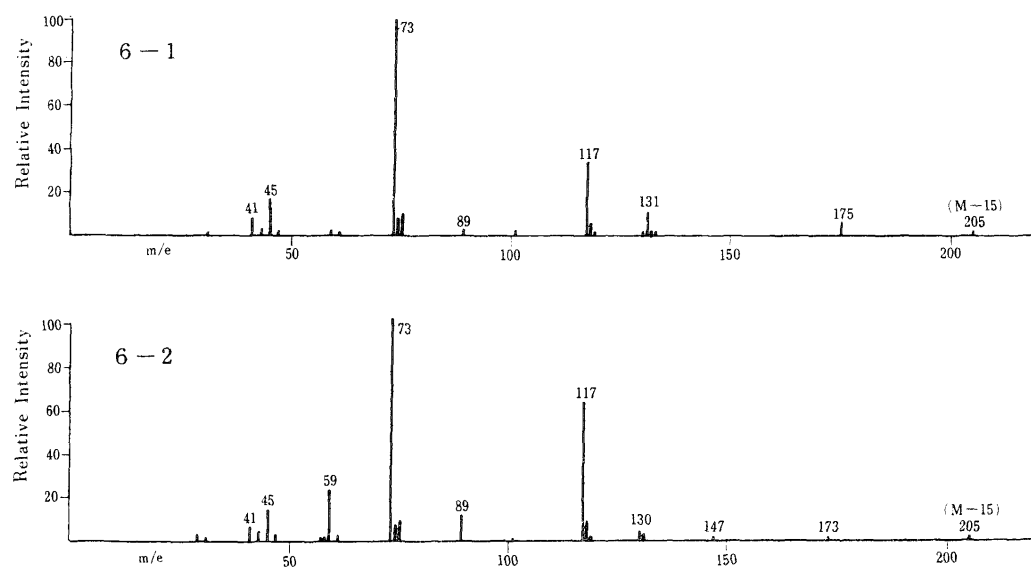


Fig. 6 Mass spectra of TMS Derivatives of Dipropylene glycol mono methyl ethers

4. 結 論

グリコール類及びそのモノアルキルエーテル TMS 誘導体の質量スペクトルより次の諸点が明らかとなった。

1. 分子イオンは認められなかったが, M - 15 イオンより分子の大きさを加えることができた。

2. エチレングリコール系化合物の TMS 誘導体ではエチレンオキシド 1 モル, プロピレングリコール系化合物の TMS 誘導体ではプロピレオキシド 1 モルに相当する質量の差のあるピークが特徴的であった。

3. 準安定イオンが多数認められ, 質量スペクトル解読に役立ちある種の開裂機構が説明できた。

文 献

- 1) 前田, 入江 関税中央分析所報 **8**, 39(1969)
- 2) Sharkey, A. G., Jr., Friedel, R. A., and Langer, S. H., *Anal. Chem.*, **29**, 770(1957)
- 3) Pompeo Capella and Zorzut, C.M., *Anal. Chem.*, **40**, 1458(1968)
- 4) 早野, 入江 関税中央分析所報 **8**, 45(1969)

Mass Spectra of Trimethylsilyloxy Derivatives of Glycol Series Compounds

Takao IRIE
Hiroshi MAEDA

Central Customs Laboratory
531, Iwase Matsudo.

Received April 10, 1970