

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, 化学的に単一な化合物として, 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か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ユ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イオンがみられるごとく, 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0.5g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2m 内径3mm
キャリヤーガス: 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によった。

注入口
カラム } 温度: 試料に応じて適宜変更した。

() 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

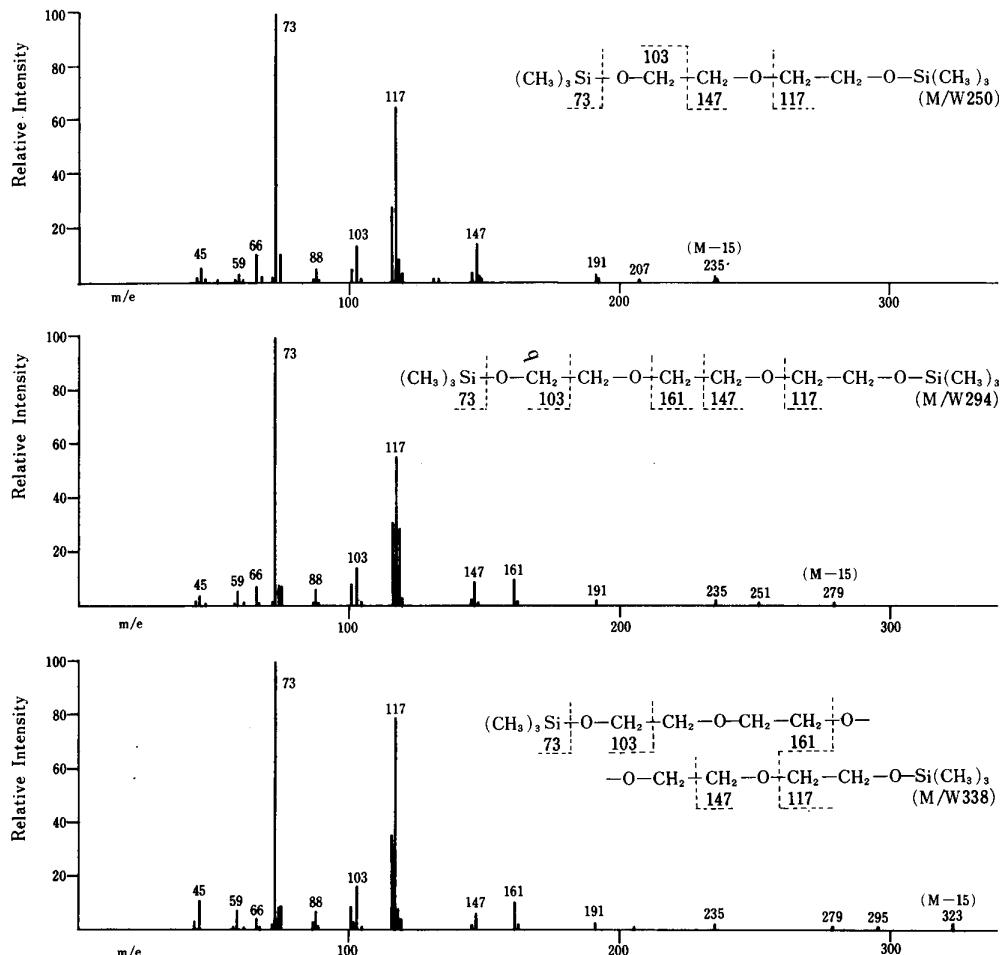


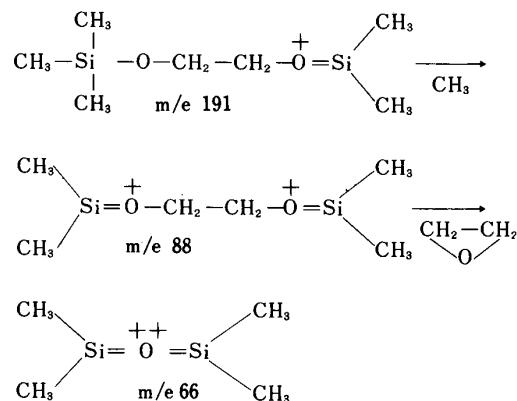
Fig.1 Mass Spectra of TMS Derivatives of Polyethylene glycols

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 からエチレンオキサイドの脱離した 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。

ジエチレンオキサイド 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サイドの脱離した $m/e191$, 更に $m/e191$ よりエチレオキサイドの脱離した $m/e147$ のイオンが認められる。これらエチレンオキサイドの脱離は $m/e155.2$, 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サイドが順次脱離していったイオンが認められる。このエチレンオキサイドの脱離は早野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、エチレンオキサイド重合物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 $(CH_3)_3Si-O-$ $Si(CH_3)_2$ 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、 $(CH_3)_3Si-O-CH_2-CH_2-O-CH_2$ 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。

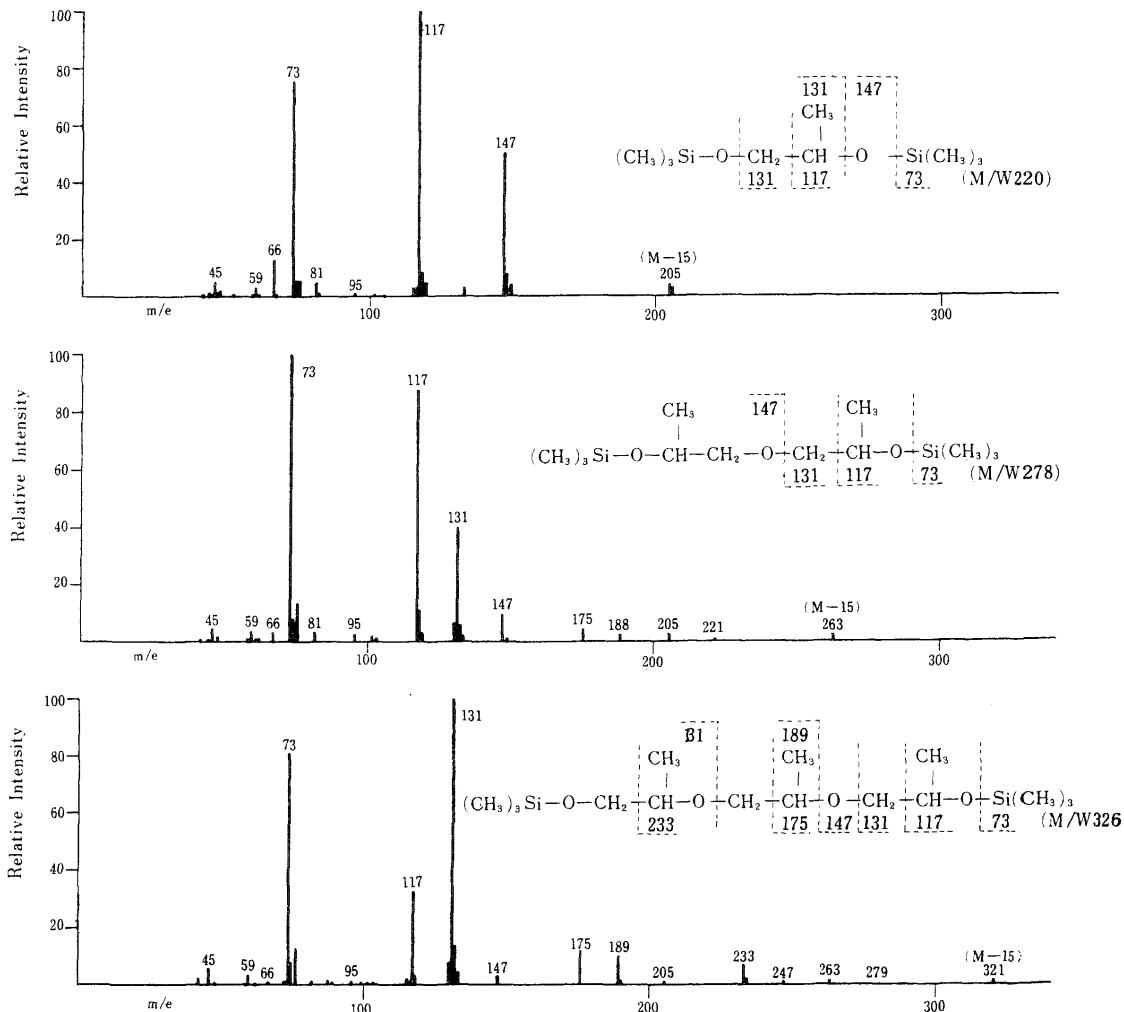
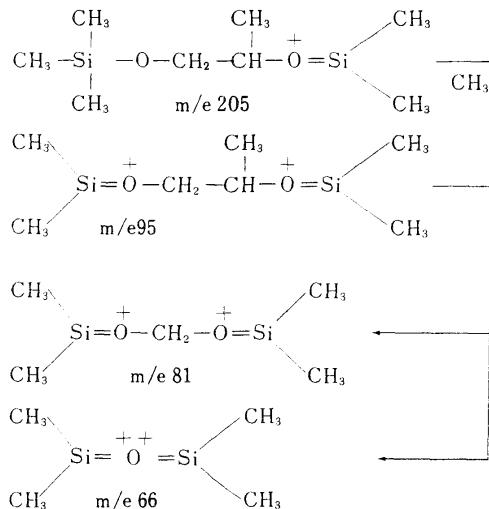


Fig. 2 Mass spectra of TMS Derivatives of Polypropylene glycols

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。



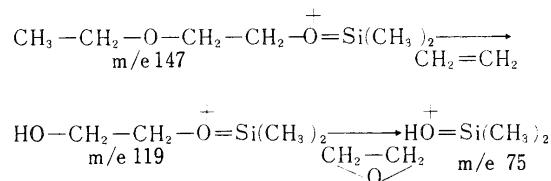
プロピレングリコールTMS誘導体の質量スペクトルにおいてm/e147は分子イオンより $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ の脱離によるものとも考えられるが、エチレングリコール類のTMS誘導体にみられるエチレンオキサイドの脱離と同じく、M-15イオンよりプロピレンオキサイドの脱離したものと考えられる。m/e147に2箇のSi原子が含まれることはm/e147の同位体ピークm/e149の強度より知ることができる。ジ-、トリ-プロピレングリコールTMS誘導体においてもM-15イオンより順次プロピレンオキサイドの脱離したイオンがm/e263, 205, 147にみられ、エチレングリコー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

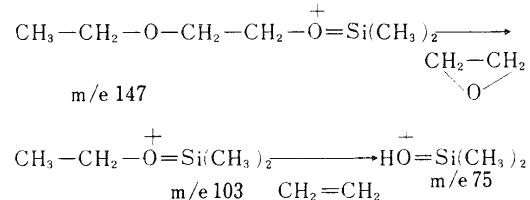
エチレングリコールモノエチル-、n-プロピル-、i-プロピル-、n-ブチル-エーテルのTMS誘導体の

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サイド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

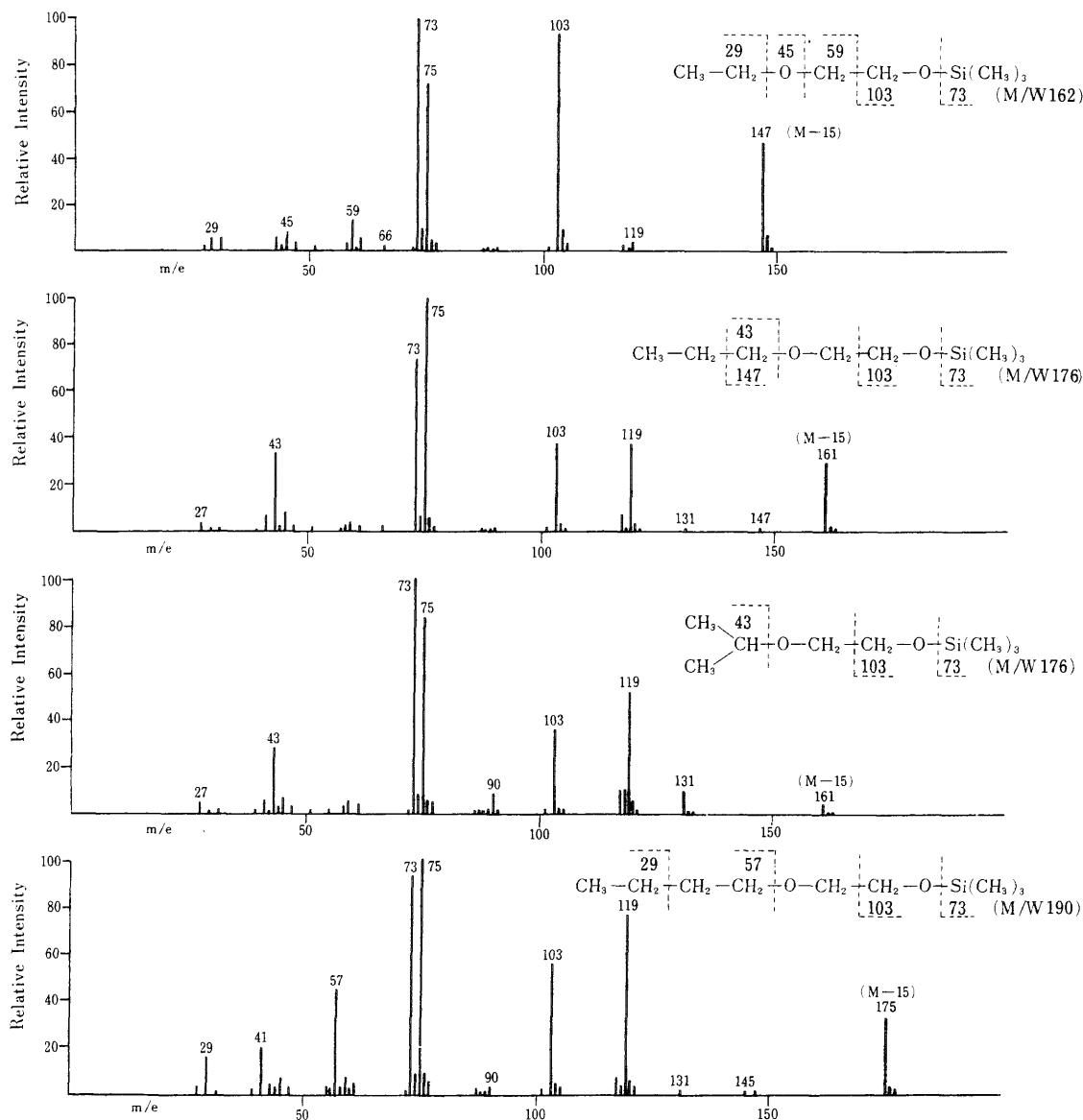


Fig.3 Mass spectra of TMS Derivatives of Ethylene glycol monoalkyl ether

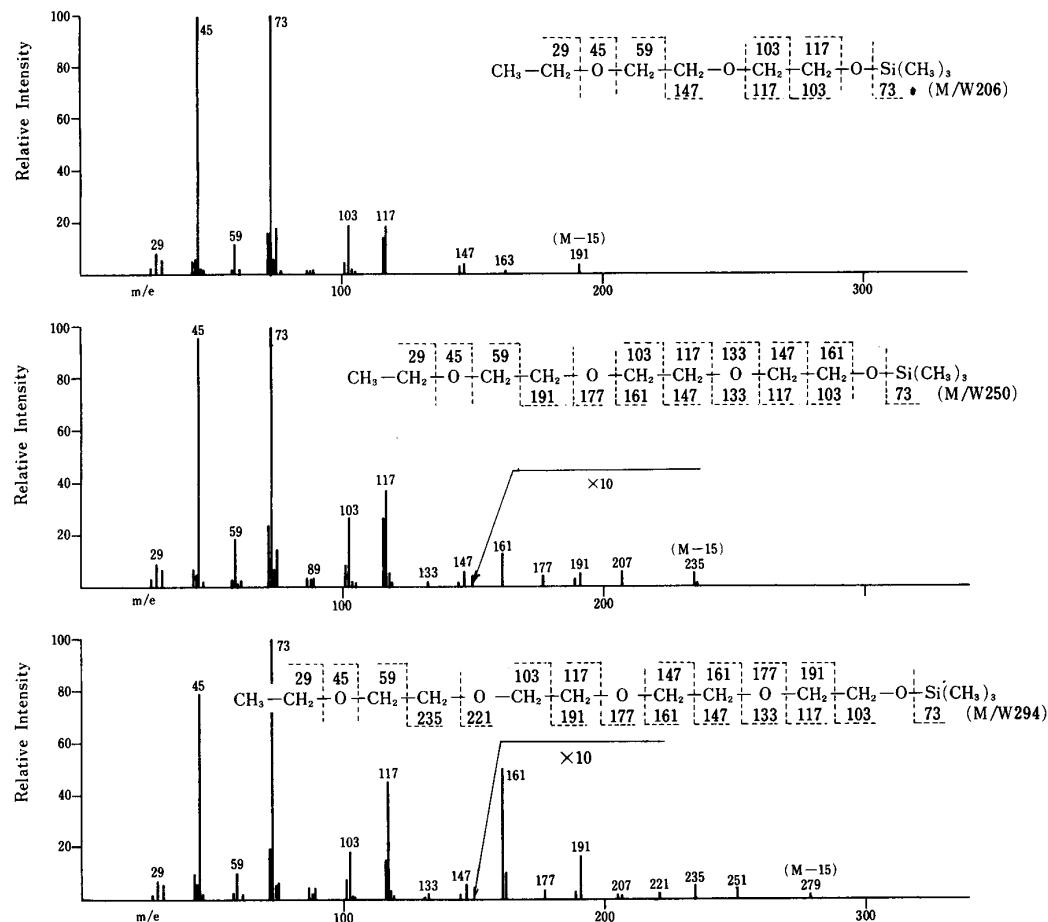


Fig. 4 Mass spectra of TMS Derivatives of Polyethylene glycol monoethyl ethers

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 $m/e 147$ に $M - 15$ イオンが認められる。 $m/e 117, 73, 59$ 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、 $m/e 117, 73$ 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、 $m/e 59$ が強く、 $m/e 103$ 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。

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

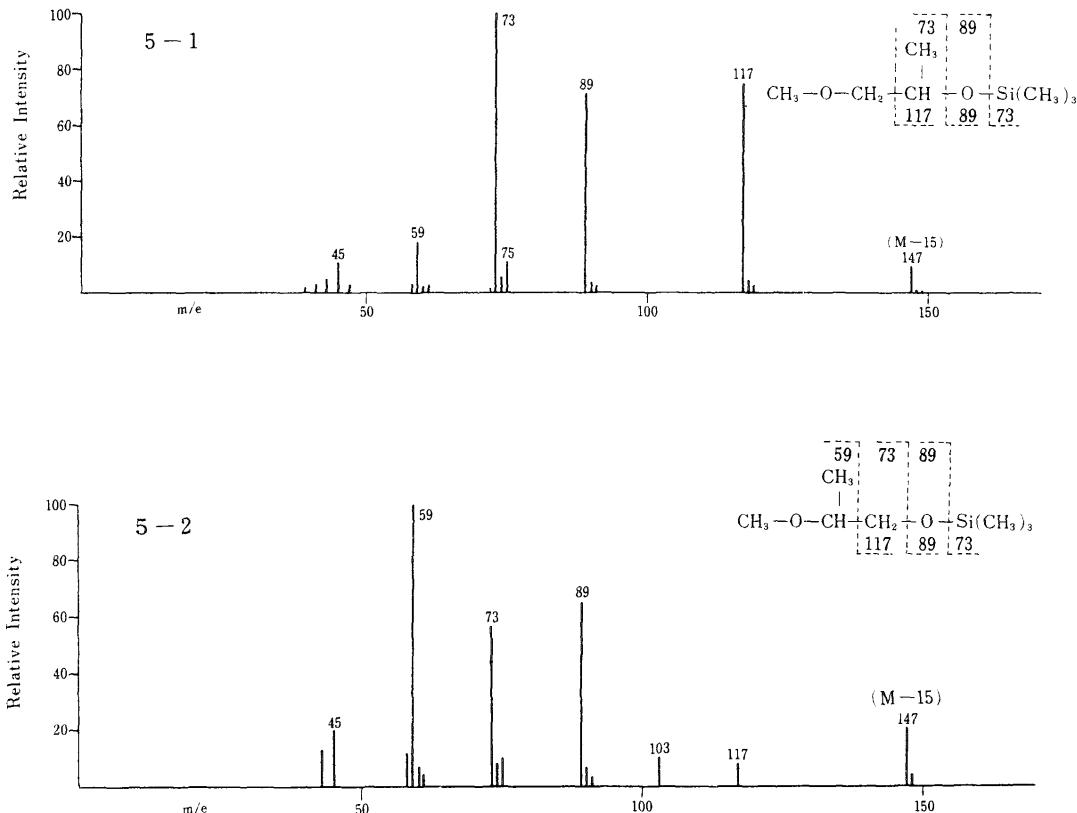


Fig. 5 Mass spectra of TMS Derivatives of Propylene glycol monomethyl ether

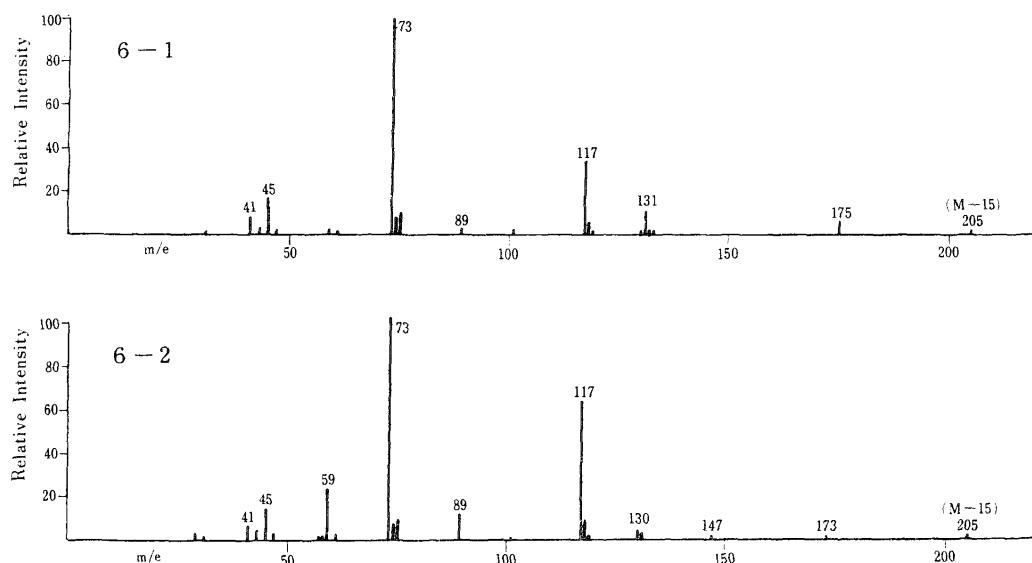


Fig. 6 Mass spectra of TMS Derivatives of Dipropylene glycol mono methyl ethers

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つた。

1. 分子イオンは認められなかつたが、M - 15 イオンより分子の大きさを加ることができた。

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サイド 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サイド 1 モルに相当する質量の差のあるピークが特徴的であつた。

3. 準安定イオンが多数認められ、質量スペクトル解説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 關稅中央分析所報 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 關稅中央分析所報 8, 45(1969)

Mass Spectra of Trimethylsilyloxy Derivatives of Glycol Series Compounds

Takao IRIE
Hirosi MAEDA

Central Customs Laboratory
531, Iwase Matsudo.

Received April 10, 1970