

溶媒媒介化学イオン化 (SMCI) 法を用いた オレフィンの二重結合位置解析

北野 理基

ユーザーベネフィット

- ◆ 可燃性の高圧ガスボンベを使用することなく、化学イオン化法を用いることができます。
- ◆ アセトニトリルを用いることで、反応イオンが炭素間の二重結合に特異的に結合したイオンが確認できます。
- ◆ 加えてGC-MS/MSによるプロダクトイオンスキャンから、その二重結合位置を解析することができます。

■はじめに

オレフィンとは炭素間の二重結合を一つ有する不飽和炭化水素であり、様々な素材や塗料の原料として使用されています。加えて近年では、ケミカルリサイクルによる生成物の一つとして着目されている化合物群です。

このオレフィンは炭素数は勿論、二重結合位置により化学特性が異なるため、その解析が必要です。クロマトグラフィーでは標準試料が必要になりますが、すべての化合物に対して入手できるものではありません。そこで本アプリケーションニュースでは、溶媒媒介化学イオン化 (SMCI) 法およびGC-MS/MSを用いたマススペクトルから、オレフィンの二重結合位置を解析する手法をご紹介します。

■測定試料

8種のオレフィンの標準試料を、それぞれ50 μg/mLとなるように調製しました。

■分析条件

表1 使用装置と分析条件

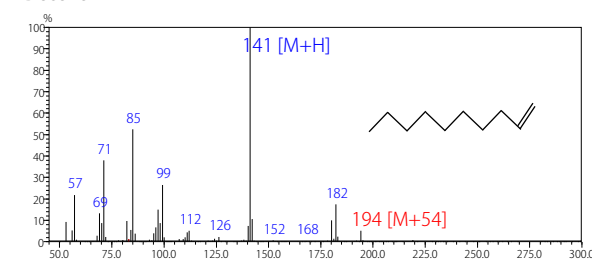
使用装置	
GCMS:	GCMS-TQ8040 NX
オートサンブラ:	AOC-20i+s Plus
カラム:	SH-I-5MS (30 m x 0.25 mm I.D., df = 0.25 μm)
インサートライナー:	Split-less Deactivated Liner w/ Low Wool
GC 条件	
気化室温度:	250 °C
注入量:	1 μL
注入モード:	スプリットレス
キャリアガス制御:	線速度 (42.5 cm/sec)
カラムオープン温度:	60 °C (1 min) → (15 °C/min) → 300 °C (3 min)
MS 条件	
インターフェース温度:	250 °C
イオン源温度:	200 °C
イオン化法:	SMCI (アセトニトリル)
測定モード:	スキャン、 プロダクトイオンスキャン (CE = 2 V)
測定 <i>m/z</i> :	50 - 300

■分析結果

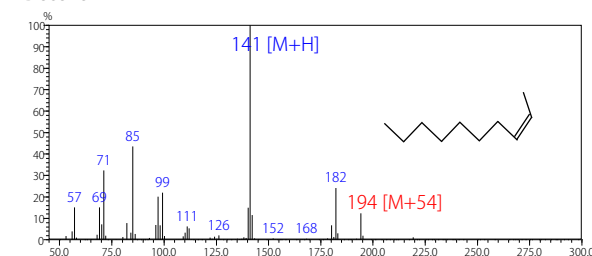
・スキャン分析による付加イオンの確認

まずは[M+H] (*m/z* 141) がベースピークとして確認でき、分子量から炭素鎖長が分かります。SMCIにてアセトニトリルを用いた場合、イオン源内部で二重結合への反応イオンとなる *m/z* 54 の (1-methyleimino)-1-ethenylum (MIE) が生成されます。スキャン分析では、このMIEが二重結合に付加した[M+54] (*m/z* 194) が他のイオンと合わせて確認できます (図 2)。この[M+54]を確認することで、炭素鎖間の二重結合の有無が判断できます。しかし、図 2に二重結合位置が異なる化合物のマススペクトルを示していますが、それらの位置までは解析することはできません。そこで次に、この[M+54]をプリカーサーイオンとしたプロダクトイオンスキャン分析を行います。

1-Decene



2-Decene



5-Decene

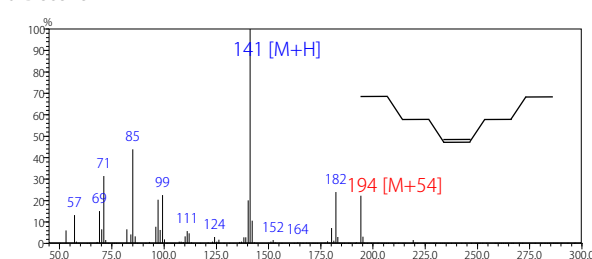


図1 SMCIユニット (左) とGCMS-TQ™8040 NX (右)

図2 スキャン分析によるマススペクトル

・プロダクトイオンスキャンによる二重結合位置解析

以下に各種オレフィンのプロダクトイオンスキャンマススペクトルを示します。α、β、γオレフィンでは二重結合が末端部に位置しているため、炭素鎖長に依らない一定のプロダクトイオンが生成されることが確認できます（図3）。この3種については、*m/z* 96、110、124に着目することにより二重結合位置を特定することができます。

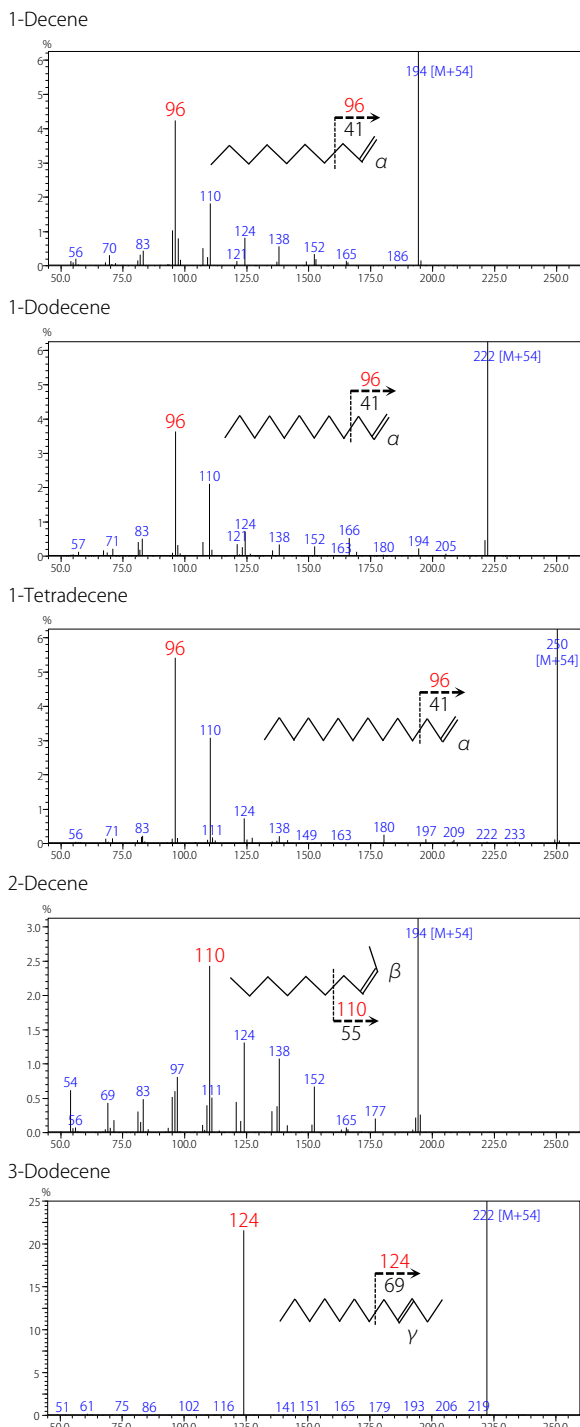


図3 α、β、γオレフィンのプロダクトイオンスキャンマススペクトル

その他のオレフィンについては、[M+54]に対するプロダクトイオンスキャンにて確認できる特異的な1つまたは2つのイオンから二重結合位置を解析することができます（図4）。MIEは二重結合に対して2方向から付加することができ、各々に応じた2種の開裂が生じるためです¹⁾。

各構造式に示す矢印は開裂してマススペクトル上で確認できている部分を示し、赤字で示す数値はMIE等が付加している状態でプロダクトイオンスキャンにて確認できる*m/z*、黒字で示す数値は何も付加していない状態での開裂した部分の分子量を表しています。

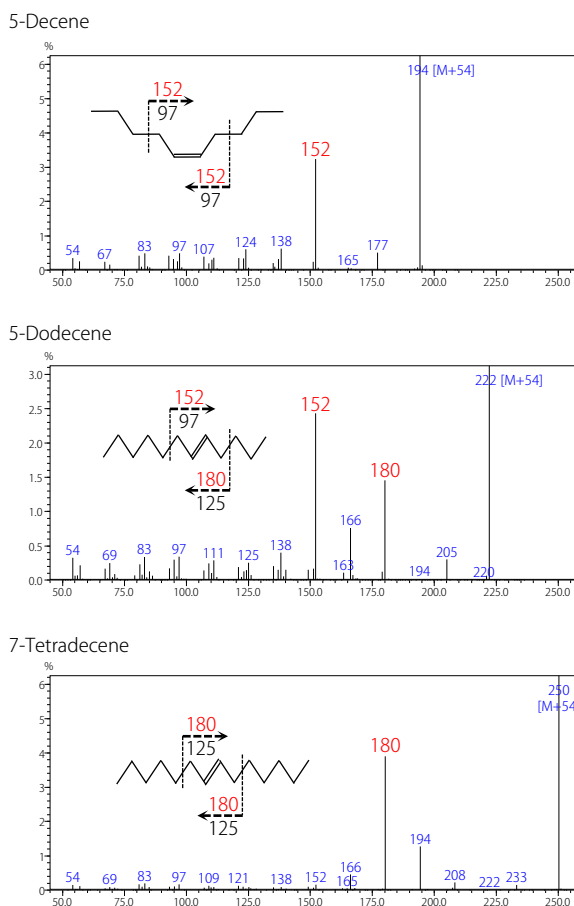


図4 その他のオレフィンのプロダクトイオンスキャンマススペクトル

■まとめ

SMCIは可燃性の試薬ガスを用いずに、化学イオン化法を実現します。本手法では分子量情報のみならず、GC-MS/MSと組み合わせることで炭素鎖中の二重結合位置の解析を可能にします。標準試料の入手が困難な化合物の構造解析に有用です。

<参考文献>

1) Van Pelt, C.K. and J.T. Brenna, *Anal Chem*, 1999, **71**(10): p. 1981-9.

GCMS-TQは、株式会社島津製作所の日本およびその他の国における商標です。

株式会社 島津製作所 分析計測事業部
グローバルアプリケーション開発センター

01-00315-JP 初版発行：2022年2月

島津コールセンター ☎ 0120-131691

本文中に記載されている会社名および製品名は、各社の商標および登録商標です。本文中では「TM」、「®」を明記していない場合があります。

本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。

最新版は、島津製作所>分析計測機器の以下のサイトより閲覧できます。

<https://www.an.shimadzu.co.jp/apl/index.htm>

会員情報サービス Shim-Solutions Clubにご登録いただきますと、毎月の最新情報をメールでご案内します。

新規登録は、<https://solutions.shimadzu.co.jp/> よりお願いします。

© Shimadzu Corporation, 2022