

JMS-T100LC によるフラーレン関連化合物の分析

フラーレンは炭素原子がかご状に結合してできた中空の分子を指し、代表的なサッカーボール型の C_{60} をはじめ、その他に C_{70} や C_{84} などが知られている。

フラーレンの直径は約1nm であり、ナノレベルで原子や分子を操作し、物質の持つ構造や原子の配列をコントロールするナノテクノロジー分野の新素材として、炭素原子が筒状に結合したカーボンナノチューブとともに注目されている。

このような状況の中、東京大学大学院理学研究科の中村栄一教授らは図1に示すようなフラーレン C_{60} に5本の官能基を化学修飾したシャトルコックのような形をした構造の分子を合成した。¹⁾ この分子はシャトルと同様に縦方向に積層可能であるため、ナノメートルサイズの電線や次世代の光コンピュータの光スイッチ材料、さらには新しい液晶分子としてなどと多様な応用範囲で有望視されている。

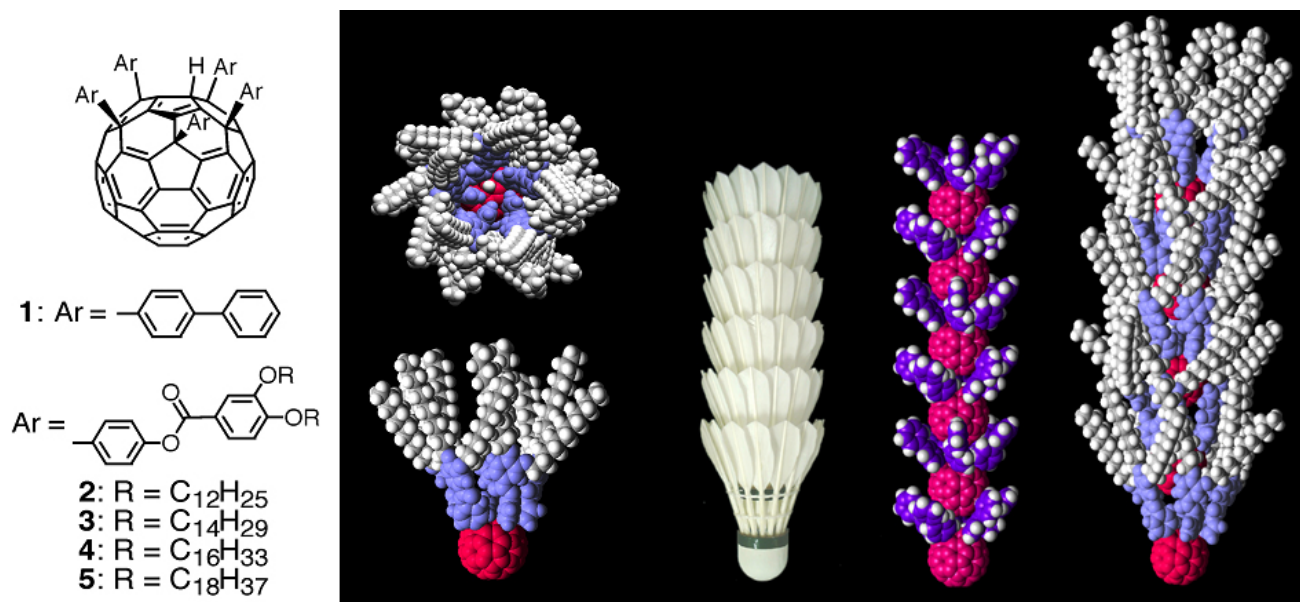


図1 シャトルコック形フラーレンの構造 (ご提供: 東京大学大学院理学研究科 中村栄一教授)

一方、大気圧イオン化-飛行時間質量分析計は多くの有機分子の質量分析に広く用いられており、さらにフラーレン C_{60} などに対しても良好な結果を得ることが可能である。特に、図1の化合物2~5はその分子量が3500以上であるため、測定質量範囲の広く、かつスペクトル感度の高い飛行時間質量分析計が有効であると考えられる。

本稿では、このシャトルコック形フラーレンを日本電子製飛行時間質量分析計 JMS-T100LC により質量分析した結果を報告する。

大気圧イオン化質量分析を行なう場合、エレクトロスプレーイオン化(ESI)法と大気圧化学イオン化(APCI)法からイオン化法を選択する。La@ C_{82} などの金属内包フラーレンの場合はESIのほうが良好な結果を示すが、標準的なフラーレン C_{60} や今回のシャトルコック形フラーレンの場合はAPCIのほうが良好な結果を得られた。

また、反応副生成物などが混在するため、オンライン LC-MS 分析を行なった。

主な分析条件は表1に示す。また、分析試料は図1に示したシャトルcock形フラレン2 (C₁₂) (分子量 3548.1)とフラレン3 (C₁₄) (分子量 3828.4)を用いた。

図2にシャトルcock形フラレン2および3(図1参照)の APCI+ スペクトルを示した。(上図:フラレン2、下図:フラレン3)

フラレン2ではm/z3571、フラレン3ではm/z3851 に[M+Na]⁺が、また、それぞれの2価イオン[M+2Na]²⁺が検出された。この他にそれぞれのスペクトル中に 122 マス高質量にイオンが検出されているが、これは合成の最終段階で使用したジメチルアミノピリジン (DMAP:分子量 122)がシャトルcock形フラレンの[M+Na]⁺に付加した[M+DMAP+Na]⁺と帰属された。また、[2M+DMAP+2Na]²⁺と考えられる2価イオンも確認された。

表1 分析条件

LC 条件	
カラム	DEVELOASIL C30-UG-5
溶媒 A	イソプロパノール
溶媒 B	トルエン
グラジエント条件	50%B(5分)-100%B(10分)
MS 分析条件	
イオン化法	APCI+
脱溶媒室温度	500°C
オリフィス1温度	150°C
ニードル電圧	4000V
オリフィス1電圧	80V

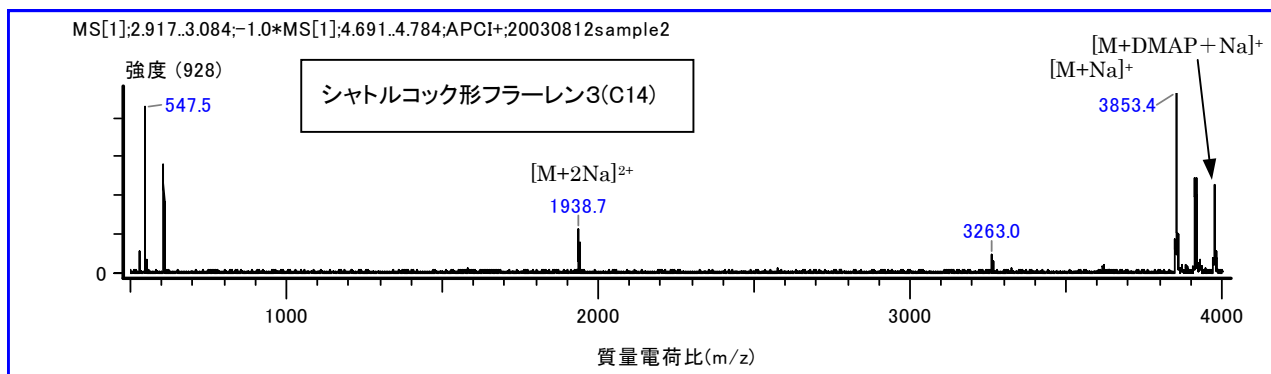
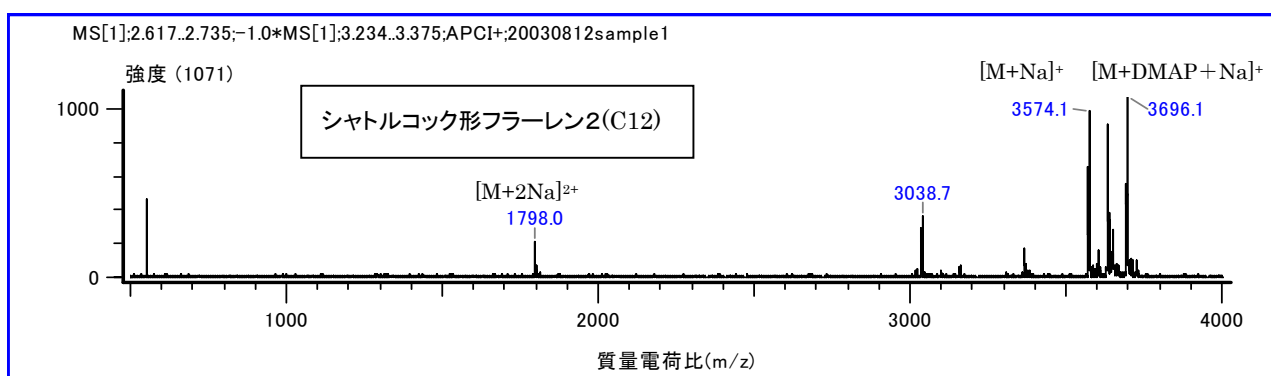


図2 シャトルcock形フラレン2(上図)および3(下図)(図1参照)の APCI+スペクトル
(試料ご提供: 東京大学大学院理学研究科 中村栄一教授)

まとめ

APCI+を用いた質量分析によりシャトルcock形フラレンの分子イオンを明瞭に確認することができた。飛行時間質量分析計を用いることで、今回の試料のような高分子フラレンに対しても良好なスペクトルを得ることができた。一般にフラレン分析はLD-TOFで行われることがあるが、大気圧イオン化法でも十分に分析することが可能であり、かつ LC-MS と接続したオンライン分析も行なうことが可能であることが示せた。

謝辞

今回の分析にあたり試料および図をご提供いただいた東京大学大学院理学研究科 中村栄一教授ならびに松尾豊助手に深謝いたします。

参考文献

- 1) Sawamura, M., Kawai, K., Matsuo, Y., Kanie, K., Kato, T. & Nakamura, E. *Nature* **419**, 702–705(2002)