

JMS-T100CS Application Data

Coldspray-TOFMS ~AccuTOF CS を用いたポルフィリン異性体の分析~

プロトンや特定アニオンの膜輸送をポルフィリン系化合物を使って実現する試みが、九州大学 古田教授らにより展開されている。この研究において、ポルフィリン異性体の一種である N-混乱ポルフィリン (NCP) の持つ分子内ピロール環回転特性と環拡張性を組み合わせた、多重 N-混乱型拡張ポルフィリンの特性が有効に機能することが報告されている。^{1)~3)}

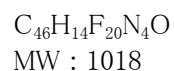
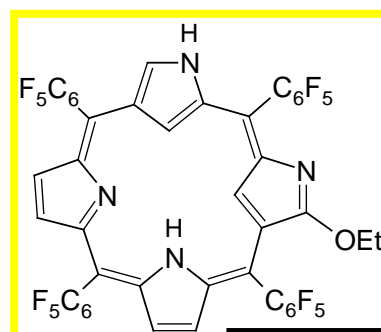
この N-混乱ポルフィリンは多くの金属元素と比較的安定な錯体を形成することが知られている。N-混乱ポルフィリン金属錯体は環内部に特異的な反応性を示す炭素-金属結合を持ち、有機金属錯体としての特性を示す。

混乱ピロールが環内に導入されることにより通常ポルフィリンに比べて不安定化がもたらされ、結果として通常の ESI 法への適用は困難となることが予想される。このような不安定な試料に対しては Cold-Spray 法の適用が有効であると考えられる。下図にコールドスプレーシステムの概略図を示す。(Cold-Spray 法に関する詳細については MS Tips No.035 を参照)。

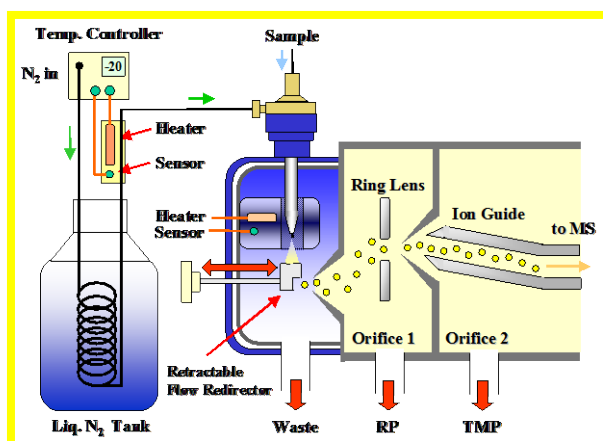
今回、試料として二重 N-混乱型ポルフィリンおよびその銅錯体を用い、Cold-Spray 法への適用について検討を行った。なお、分析は ESI 法および Cold-Spray 法により行い、それぞれの条件において得られたマススペクトルの比較を行った。



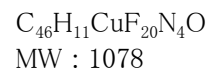
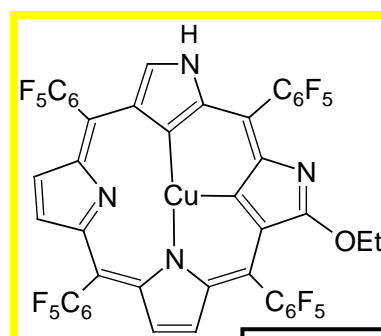
AccuTOF CS 装置写真



二重 N-混乱型ポルフィリン (NCP)



コールドスプレーシステム概略図



二重 N-混乱型ポルフィリン銅錯体 (NCP-Cu)

【分析結果】

二重 N-混乱型ポルフィリン(MW:1018)に関しては ESI 法、Cold-Spray 法、ともに M+H⁺イオン(m/z 1019)がベースピークとして検出された。また、得られたスペクトルパターンもほぼ同等であった。

一方、N-混乱型ポルフィリン銅錯体に関しては Cold-Spray 法においてのみ分子イオンが検出された。また、同位体シミュレーションスペクトルとも非常に良い一致を示した。ESI 法においても近い質量にイオンピークが検出されているが、得られたスペクトルの同位体パターンからは銅を含まない組成であることが推定され、目的化合物とは異なるイオン種であると考えられる。

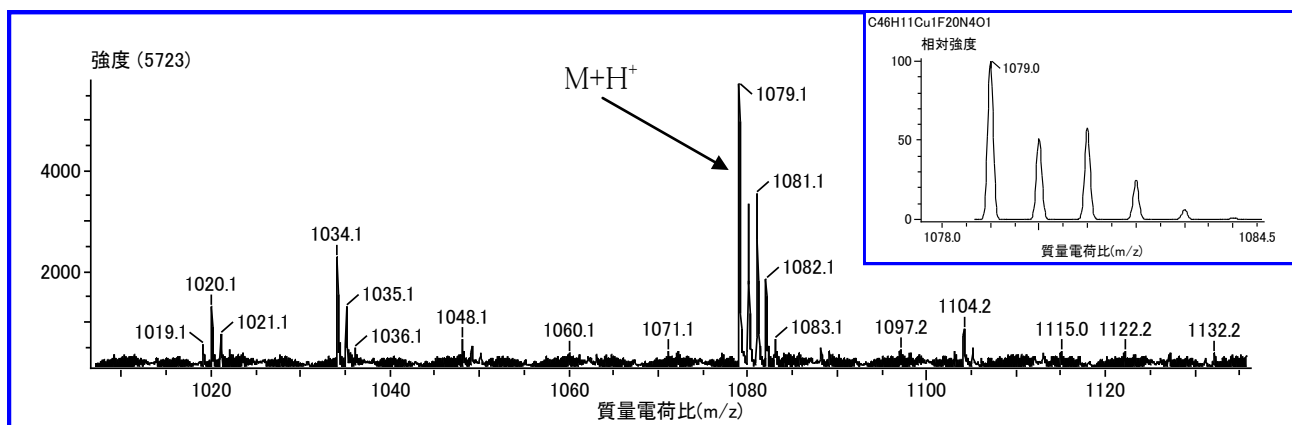
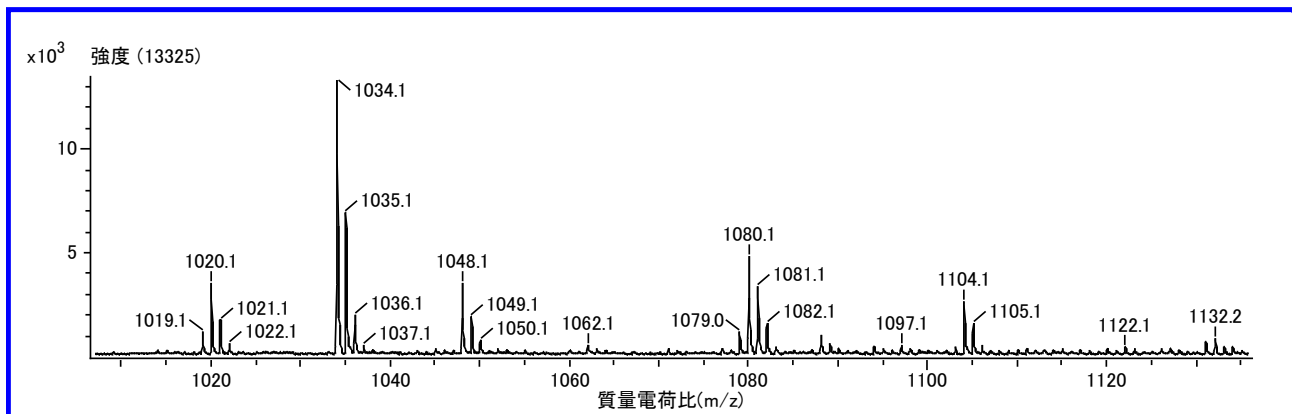
今後、機能性材料や反応触媒など、広範囲の分野へ展開されていくことが期待されるポルフィリン化学の分野においても、Cold-Spray 法が大きな力を発揮する可能性を持つことが確認された。

測定条件(N-混乱ポルフィリン金属錯体)

試料導入方法: シリンジポンプを用いたインフュージョン法
 試料溶媒: クロロホルム
 流量: 10 μl/min
 イオン化法: ESI および Cold-Spray 法
 冷却溶媒: Liq. N₂
 ヒーター設定温度: -10℃

脱溶媒室温度制御: 250℃ (ESI)、off (Cold-Spray)
 オリフィス1温度制御: 80℃ (ESI)、off (Cold-Spray)
 ネブライジングガス: N₂ (1.0 L/min)
 ドライガス: on (ESI)、off (Cold-Spray)
 ニードル電圧: 2000V
 リングレンズ電圧: 15V
 オリフィス1電圧: 100V
 オリフィス2電圧: 5V
 イオンガイド電圧: 2500V
 検出器電圧: 2800V

測定質量範囲: m/z 100-2000
 測定時間: 3min
 スペクトル記録間隔: 5sec



上段: NCP-Cu の ESI マススペクトル

下段: NCP-Cu の Cold-Spray マススペクトルおよび同位体シミュレーションマススペクトル

【参考文献】

- 1) H.Furuta, H.Maeda, A.Osuka, M.Yasutake, T.Shinmyozu, Y.Ishikawa: Inner C-arylation of Doubly N-Confused Porphyrin-Pd Complex in Toluene ; A Possibility of Pd³⁺ Intermediate, Chem. Commun., 2000, 1143-1144
- 2) K.Araki, F.N.Engelmann, I.Mayer, H.E.Toma, M.S.Baptista, H.Maeda, A.Osuka, H.Furuta: Doubly N-Confused Porphyrins as Efficient Sensitizers for Singlet Oxygen Generation, Chem. Lett., 2003, 32, 244-245
- 3) S.Alagar, T.Ishizuka, A.Osuka, H.Furuta: Doubly N-Confused Hexaphyrin : A Novel Aromatic Expanded Porphyrin that Complexes Bis-Metals in the Core, J. Am. Chem. Soc., 2003, 125, 878-879