

Application News

No. B96

MALDI-TOF 質量分析法

卓上型 MALDI-TOF MS を用いた 有機機能材料の合成確認

マトリックス支援レーザー脱離イオン化飛行時間型質量分析計 (MALDI-TOF MS) には、低分子から高分子に至るまで、様々な試料の分子量情報を簡便・迅速に得られるという特長を持っています。この MALDI-TOF MS は、研究開発や品質管理の現場において、合成品や天然物の分子量確認等に広く用いられています。

MALDI-TOF MS は LC-MS 等の他の質量分析計と比べて多様な溶媒が使用可能で条件検討の手間も少なく、かつ、高分子量の試料でも一価のイオン (1 成分 = 1 ピーク) が主に検出されることなどから、有機色素や有機 EL、有機太陽電池などの有機機能材料の合成確認が簡便・迅速に行えます。

ここでは、卓上型の MALDI-TOF MS を用いた各種有機機能材料の測定例を紹介します。

K. Shima

試料の前処理

東京化成工業株式会社または Sigma-Aldrich Co. LLC から購入した市販品の有機機能材料を試料として使用しました。これらの試料は、1 mg/mL 程度の濃度になるように THF (tetrahydrofuran) に溶解しました。試料溶液をマトリックス (DCTB(trans-2-[3-(4-tert-Butylphenyl)-2-methyl-2-propenyldene]malononitrile)、10 mg/mL THF 溶液) とともに MALDI 測定用ステンスプレート上に滴下して乾燥させました。測定は卓上型 MALDI-TOF MS MALDI-8020 (図 1) を用いて行いました。

有機機能材料の測定例

有機機能材料の測定例として、高分子半導体ビルディングブロックと有機 EL 材料のマススペクトルを図 2 に示します。それぞれ、一価のラジカルカチオンが良好な S/N 比で観測されました。さらに、観測された同位体分布のパターンも理論的な同位体分布と一致していました。このことは、MALDI-TOF MS を用いた際に、観測されたイオンの質量だけでなく、同位体分布のパターンからも合成品の確認が行えることを示しています。



図 1 卓上型 MALDI-TOF MS MALDI-8020

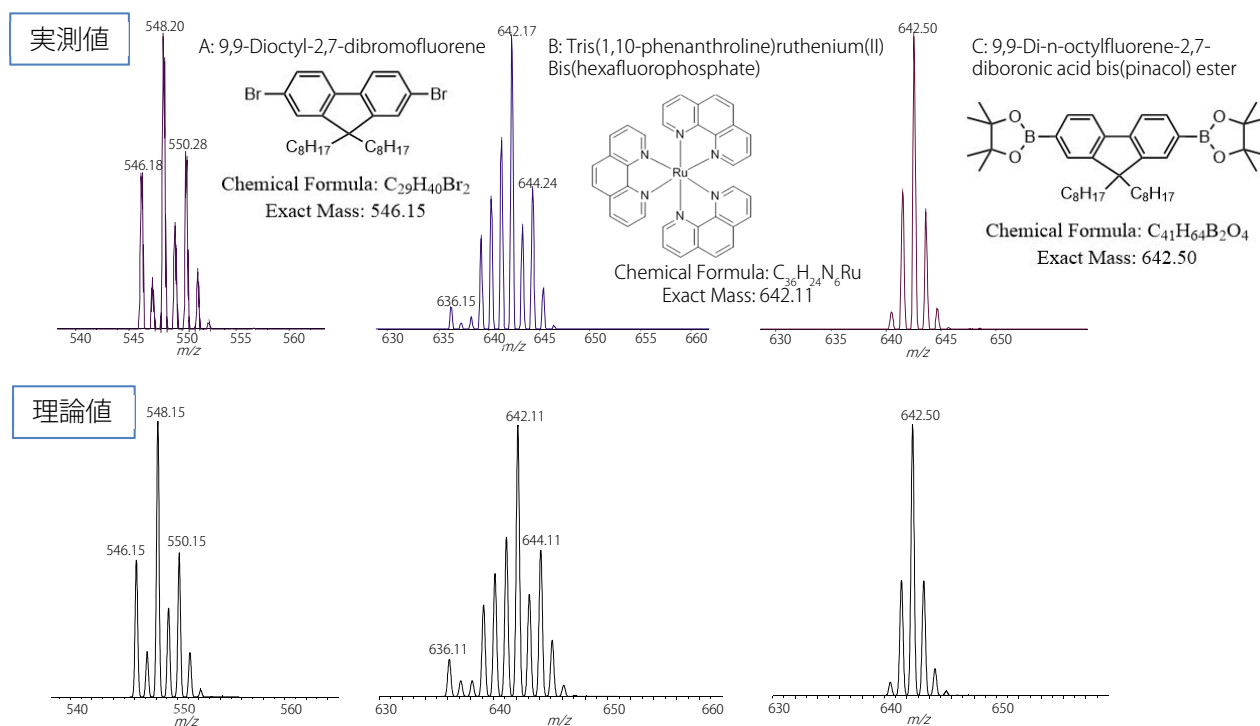


図 2 高分子半導体ビルディングブロック (A、C)、有機 EL 材料のマススペクトル (B) 上; 実測値、下; 理論値

* 構造式は東京化成工業株式会社ウェブサイトより抜粋

■分子量 1,000 を超える有機機能材料の測定例

図2に示したような分子量が1,000未満の有機化合物については、直接イオン化法であるDART (Direct Analysis in Real Time) を用いても、同様のデータを得ることが可能です。しかし、DART-MSでは分子量が1000を超える分子のイオン化が難しいという問題があります。有機機能材料の中には分子量が1,000を超えるものも存在するため、DARTでカバーできる範囲は限定されます。

MALDI-TOF MSはDARTと比べて測定可能な質量範囲が大幅に広いので、分子量が1,000を超える分子でも容易にイオン化することが可能です。そこで、有機太陽電池材料として用いられる金属錯体とフラーレン類の中から分子量1,000を超えるものをテスト試料としてMALDI-TOF MSで測定しました(図3)。ともに、一価のラジカルカチオンが良好なS/N比で観測され、拡大図からは同位体ピークがそれぞれよく分離されていることがわかります。

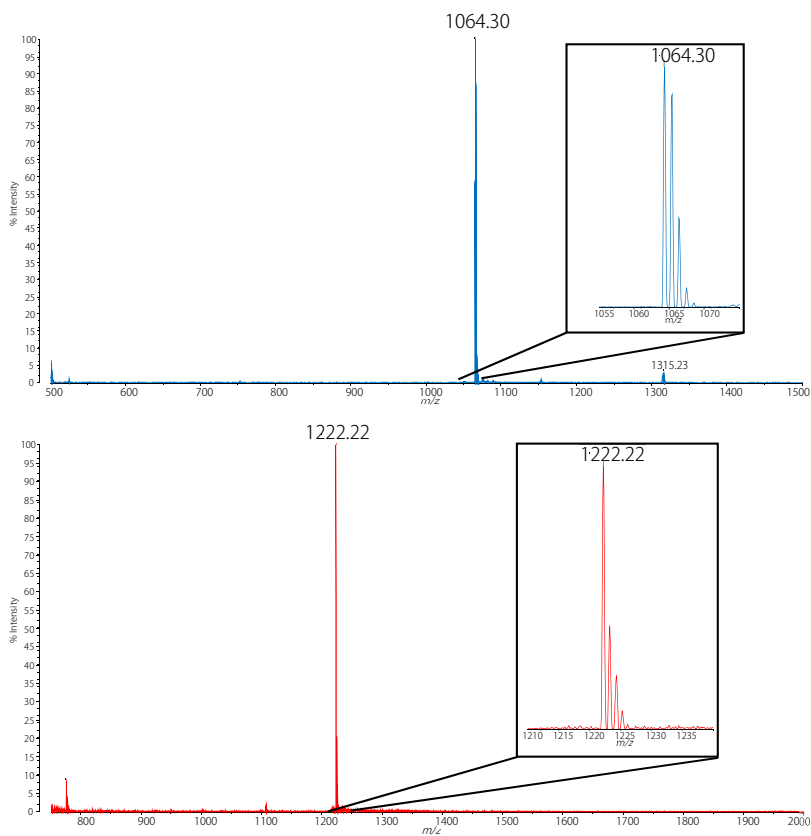


図3 分子量 1,000 を超える有機機能材料のマススペクトル 上；有機薄膜太陽電池 (OPV) 材料、下；色素増感太陽電池 (DSSC) 材料

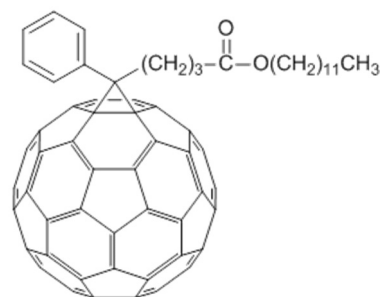
■まとめ

卓上型 MALDI-TOF MS MALDI-8020 が、分子量 1,000 を超える有機 EL や有機太陽電池などの有機機能材料の測定を行えることが示されました。今回の試料に限らず、MALDI-TOF MS は、他の質量分析計では測定が困難な場合 (溶解性が低い、あるいは比較的分子量が大きく構造の複雑な有機化合物) でも測定できるため、各種有機機能材料やその合成中間体の合成確認に有用です。

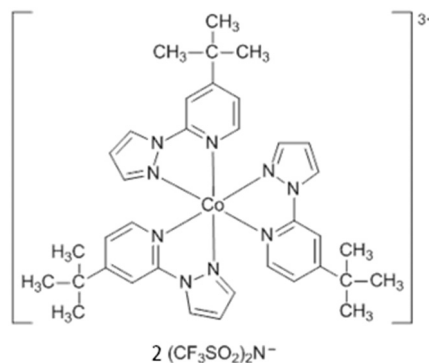
近年の MALDI-TOF MS は、ハイスpekク化と同時に装置の大型化や複雑化が進んだため、MALDI の用途の多くを占めるリニアモードを用いた測定ニーズに対してはオーバースpekクで、かつ、サイズや導入/維持コスト等の面から導入のハードルが高いという側面もありました。

これに対し、コンパクトでありながらも合成品の確認には十分な性能を有する MALDI-8020 は、有機機能材料の測定ニーズを満たす製品として、今後の展開が期待されます。

[6,6]-Phenyl-C₆₁-butyric Acid Dodecyl Ester



Tris[4-*tert*-butyl-2-(1*H*-pyrazol-1-yl)pyridine] cobalt(III) Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide



* 構造式は東京化成工業株式会社ウェブサイトより抜粋

DART は、日本電子株式会社の登録商標です。

その他、本資料に掲載されている会社名、製品名、サービスマーク、およびロゴは、各社の商標および登録商標です。

なお、本文中には TM、®マークを明記していない場合があります。

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

初版発行：2019年5月

島津コールセンター ☎0120-131691
(075) 813-1691

※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。
改訂版は下記の会員制 Web Solutions Navigator で閲覧できます。

<https://solutions.shimadzu.co.jp/solnavi/solnavi.htm>

会員制情報サービス「Shim-Solutions Club」にご登録ください。

<https://solutions.shimadzu.co.jp/>

会員制 Web の閲覧だけでなく、いろいろな情報サービスが受けられます。