

2P043 コロナ放電下にて生成される酸化フラレンクラスターに関する研究

(中大理工¹・理研²・分子研³) 田中 秀樹¹, 武内 一夫², 根岸 雄一³, 佃 達哉³

【序】フラレンは対称性の高い特異的な構造を有しており、こうした構造を鋳型と見立てた新物質の創製法の確立に注目が集まっている。中でも酸化フラレンクラスター、 $C_{60}O_n$ については、安定性や光化学的な特性についてさまざまな興味を持たれてきた。実際、 n が比較的小さいいくつかのサイズのクラスターについては合成・単離等もなされてきた[1]。しかし、より大きなクラスター、具体的にはフラレン表面全体が酸化されていると推定される $n=30$ 程度の大きさのクラスターについては合成が困難と考えられていた。そこで本研究では、気相中におけるコロナ放電を利用することによって大きなサイズのクラスターを効率よく生成することを目指した[2]。生成されたクラスターは、飛行時間型の質量分析器によって質量分析を行った。またX線光電子分光法 (XPS) を併用することにより、クラスターの化学的な結合状態に関する検討も行った。

【実験】図1に装置の模式図を示す。 O_2 気体を1%混合したAr気体流下にて、 C_{60} 粉末を電気炉によって700 Kに加熱し C_{60} 蒸気を発生させた。これらをイオン化室に導入しコロナ放電によってイオン化した。生成されたイオンは2段の差動排気によって十分減圧させた後に加速領域に導入した。加速用のイオンレンズにパルス状に高電圧 (-15 kV) を印加することによって負イオンのみを垂直方向に引き出し、飛行時間型(TOF型)の質量分析器に導入し質量分析を行った。なお本研究においては、イオン化室に取り付けた圧力計によって粒子発生部の圧力を測定した。

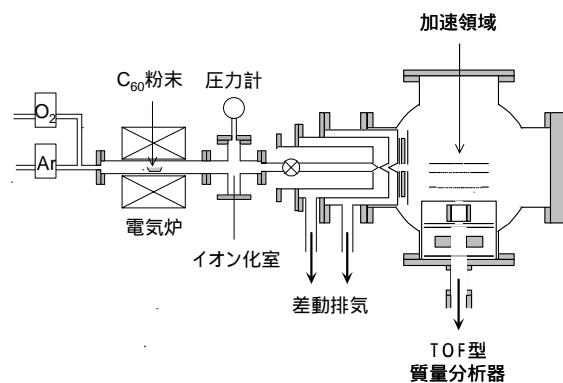


図1. 実験装置の模式図

【結果と考察】コロナ放電の放電電流を 100 mAとし、圧力を 12 kPaに設定した際に得られた質量スペクトルを図2に示す。図中には $(C_{60})_n$ クラスターに対応する質量数を示した。得られた質量スペクトルには、(1)おおよそ 800 amu程度の間隔をもつ大きな周期性、および(2)小さな間隔をもつ周期性が観測された。(1)の間隔は、 C_{60} 分子の質量数(720 amu)より大きく、また各周期毎の頂点は $(C_{60})_n$ クラスターの質量数と比較して大きくずれていることが見て取れる。一方、1000 amu付近のみを拡大した質量スペクトルを図3に示す。この質量スペクトルにおいては 16 amu間隔の周期性が観測されている。またこれらのピーク群は、784 amu近傍から観測されはじ

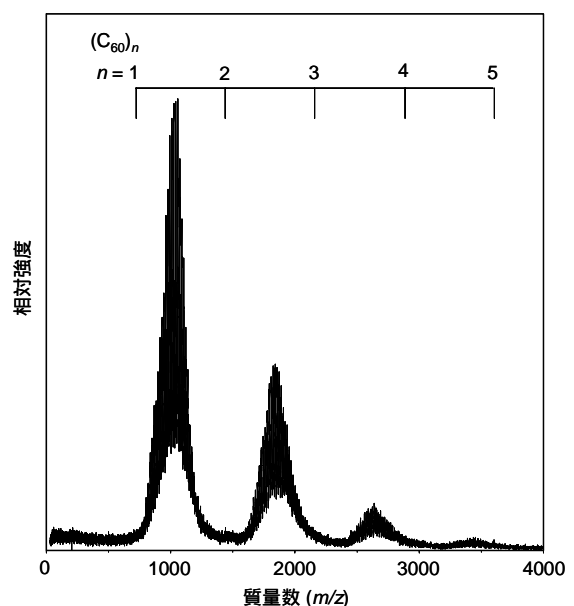
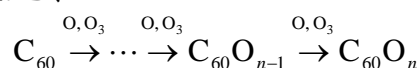


図2. 質量スペクトル

め、1040 amu近傍で極大の強度として観測され、その後やや急激に減少し1200 amu近傍で消失している。さらにこれらのピーク群の強度には、偶奇性のような強度交代は見られなかった。

ピーク群の間隔(16 amu)からこれらのクラスターイオンの組成は $C_{60}O_n$ であると推測される。実際、これらのピーク群の質量数は図3中に示した $C_{60}O_n$ クラスターの質量数とよく対応していることが見て取れる。これらピーク群の強度の n 依存性に偶奇性が見られなかったことから、 $C_{60}O_n$ クラスターの生成は、 O_2 分子の付加によってではなく、コロナ放電によってよく生成することが知られている O あるいは O_3 といった活性酸素種による C_{60} 分子の酸化反応によって生成されたものと考えられる。すなわち、



と考えられる。また、これらのピーク群は1200 amuすなわち $n \sim 30$ 付近で消失していることから、 C_{60} 分子上に30個存在する6/6結合部位への酸素原子の付加反応が示唆される。実際、半経験的分子軌道計算法(PM3 レベル)を用いて構造最適化を行った $C_{60}O_{30}$ クラスターの幾何構造を図4に示す。6/6結合部位への酸素原子の付加反応としてはエポキシ付加反応が知られているが、実際生成されたクラスターイオンを静電捕集しXPS測定を行ったところ、エポキシ結合の生成に由来すると考えられる化学シフトが観測された。

以上の結果から、本方法はエポキシ構造を有する $C_{60}O_n$ クラスターを効率よく生成できると考えられる。また生成条件によっては C_{60} 分子上の6/6結合部位すべてをエポキシ化した $C_{60}O_{30}$ と推定されるクラスターの生成も示唆された。

[1] Y. Tajima *et al.*, J. Org. Chem. 67 (2002) 1696.

[2] H. Tanaka *et al.*, Chem. Phys. Lett. 384 (2004) 283.

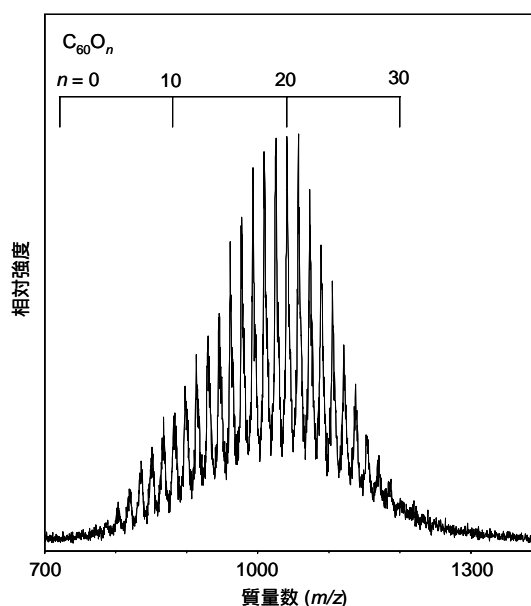


図3. $C_{60}O_n$ に対応する領域の質量スペクトル

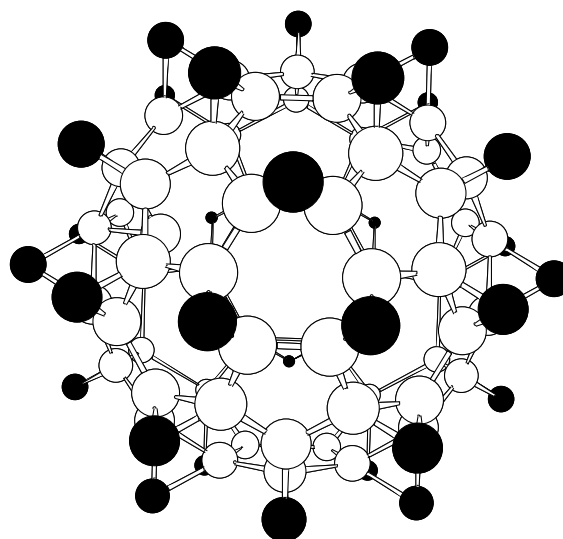


図4. 構造最適化によって求められた $C_{60}O_{30}$ クラスターの幾何構造