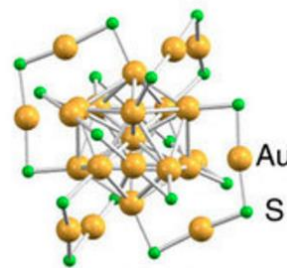


2E04

チオラート保護金属クラスターの表面誘起解離質量分析

(東大院理¹, 京大 ESICB²) ○平田圭祐¹, 高野慎二郎¹, 江守宗次郎¹,
北澤啓和^{1,2}, 山添誠司^{1,2}, 小安喜一郎^{1,2}, 佃達哉^{1,2}Surface-Induced Dissociation Mass Spectrometry of
Thiolate-Protected Metal Clusters(Sch. of Sci., The Univ. of Tokyo¹, and ESICB, Kyoto Univ.²)○Keisuke Hirata¹, Shinjiro Takano¹, Sojiro Emori¹, Hirokazu Kitazawa^{1,2}, Seiji Yamazoe^{1,2},
Kiichirou Koyasu^{1,2}, and Tatsuya Tsukuda^{1,2}

【序】金属クラスターの表面を有機分子で保護した配位子保護金属クラスターは原子数を厳密に制御して高収量の合成が可能であり、汎用的な分析が適用できることから、構造と物性の相関を調べる上で理想的な系といえる。例えば、チオラート保護貨幣金属クラスター $M_{25}(SR)_{18}^-$ ($M = Au, Ag$) では、6つの $-SR-(M-SR-)_2-$ オリゴマーが正二十面体型の M_{13} 核を保護していることが単結晶構造解析によって明らかにされている(図1)[1]。このように、配位子保護金属クラスターは特異的な幾何構造を持つことが理解されつつあるが、幾何構造が単結晶 X 線構造解析によって明らかになった例は、これまでに単離された化合物のごく一部に過ぎない[2]。一般的に、分子を衝突励起するとその構造を反映した解離パターンを示す。そこで、我々は、解離質量分析法による配位子保護金属クラスターの幾何構造解析の可能性を検討した。励起方法として、金属結合や共有結合を解離するのに十分な内部エネルギーを与えることができる表面誘起解離 (SID) [3]を採用した。本講演では、 $Au_{25}(SR)_{18}^-$ と $Ag_{25}(SR)_{18}^-$ の SID 質量スペクトルの測定結果を中心に報告する。

図1. $Au_{25}(SC_2H_4Ph)_{18}^-$ の結晶構造[1].

【実験手法】既報[4,5]に従って $Au_{25}(SR)_{18}^-$ ($SR = SC_2H_4Ph, SC_2H_4Py$)、および $Ag_{25}(SPhMe_2)_{18}^-$ を化学的に合成し、その組成を吸収分光法と質量分析法によって確認した。SID 質量スペクトルの計測には、自作のタンデム飛行時間型質量分析計を用いた(図2)[6]。合成した配位子保護金属クラスターをエレクトロスプレーイオン化法によって質量分析計に導入した。生成したイオンを 12.8 keV まで加速した後、折り返し電場によって減速し、折り返し電場の終端に取付けた固体表面(ステンレス表面、またはシリコン表面)に衝突させた。衝突で生じた解離物を折り返し電場によって加速し、穴開きマイクロチャンネルプレート (MCP) で検出した。衝突エネルギー E_c はイオンの初期運動エネルギー E_0 と衝突プレートに印加した電圧 V_s から(式1)のように求めることができる。

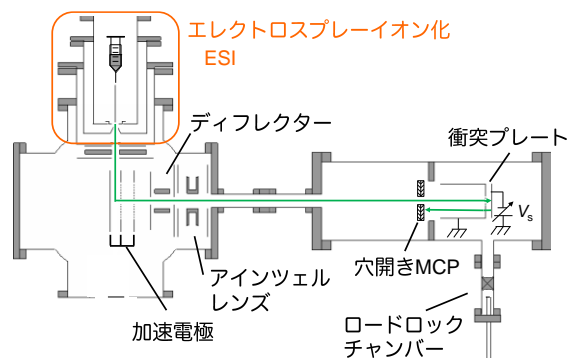


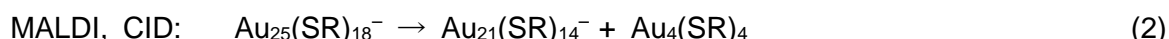
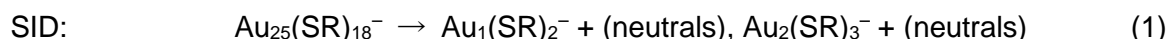
図2. 実験装置.

$$E_c = E_0 - ze|V_s| \quad (1)$$

ここで、 z はイオン価数を、 e は電気素量

を表す。 $E_c = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3$ keV について SID 質量スペクトルを測定した。

【結果と考察】 $\text{Au}_{25}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}^-$ をステンレス表面に $E_c = 0.1$ keV の運動エネルギーで衝突させたときに得られた SID 質量スペクトルを図 3(a) に示す。2 種類の解離物 A1 と A2 が観測された。 $\text{Au}_{25}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Py})_{18}^-$ の SID 質量スペクトルでも同様の解離物が得られた。解離生成物が初期運動エネルギー 0 keV で散乱されたと仮定して質量スペクトルを解析したところ、A1 と A2 はそれぞれ $\text{Au}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_2^-$ 、 $\text{Au}_2(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_3^-$ と帰属された (式 1)。この解離パターンは、衝突誘起解離 (CID) やマトリックス支援レーザー脱離イオン化 (MALDI) での $\text{Au}_{21}(\text{SR})_{14}^-$ の解離と対照的である (式 2)。



一方、 $\text{Ag}_{25}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}^-$ の SID 質量スペクトル (図 3(b)) では、 $\text{Ag}_1(\text{SR})_2^-$ 、 $\text{Ag}_2(\text{SR})_1^-$ 、 $\text{Ag}_2(\text{SR})_2^-$ などの類似した組成の解離物が観測された。いずれの場合にも観測された解離物は、コア表面の $-\text{SR}-(\text{M}-\text{SR}-)_2$ -オリゴマー ($\text{M} = \text{Au}, \text{Ag}$) やその部分構造に相当するものと考えられる。最近、 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}^-$ の EXAFS 解析によって、クラスター内部の結合のうち、 $\text{Au}-\text{S}$ 結合が $\text{Au}-\text{Au}$ 結合よりも硬いことが明らかにされた[4]。今回の結果は、表面衝突によってクラスター内の硬い結合が優先的に切断されることを示唆している。

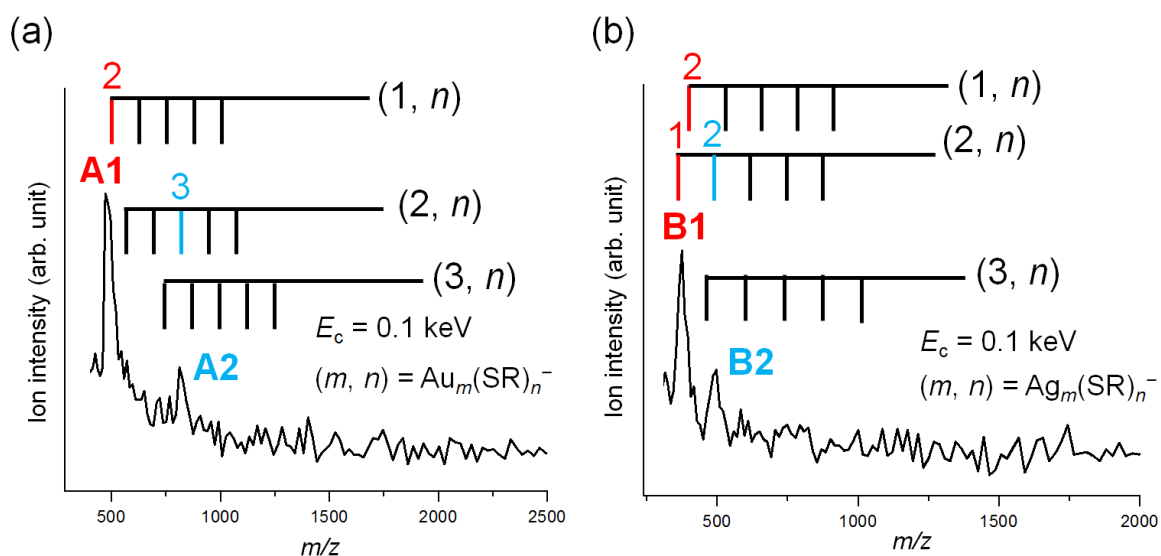


図 3. (a) $\text{Au}_{25}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}^-$, (b) $\text{Ag}_{25}(\text{SPhMe}_2)_{18}^-$ の $E_c = 0.1$ keV での SID 質量スペクトル。A1、A2 は $\text{Au}_{25}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}^-$ 、B1、B2 は $\text{Ag}_{25}(\text{SPhMe}_2)_{18}^-$ の表面衝突によって生じた解離生成物をそれぞれ表す。(m, n) は $\text{M}_m(\text{SR})_n^-$ ($\text{M} = \text{Au}, \text{Ag}$) を表す。

【参考文献】

- [1] Heaven, M. W. *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3754. [2] Tsukuda, T.; Häkkinen, H. *Protected Metal Clusters: From Fundamentals to Applications*, Elsevier, Amsterdam, Netherlands, 2015. [3] Terasaki, A. *et al.*, *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 1387. [4] Yamazoe, S. *et al.*, *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 10414. [5] Joshi, C. P. *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 11578. [6] Negishi, Y.; Nobusada, K.; Tsukuda, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5261.