

## 配位子保護金属クラスターのインソース衝突誘起解離

<sup>1</sup>東大院理, <sup>2</sup>京大ESICB○富原良平<sup>1</sup>, 高野慎二郎<sup>1</sup>, 山添誠司<sup>1,2</sup>, 小安喜一郎<sup>1,2</sup>, 佃達哉<sup>1,2</sup>

## In-source collision-induced dissociation of ligand-protected metal clusters

○Ryohei Tomihara<sup>1</sup>, Shinjiro Takano<sup>1</sup>, Seiji Yamazoe<sup>1,2</sup>, Kiichirou Koyasu<sup>1,2</sup>,  
Tatsuya Tsukuda<sup>1,2</sup><sup>1</sup> School of Science, The University of Tokyo, Japan<sup>2</sup> ESICB, Kyoto University, Japan

## 【Abstract】

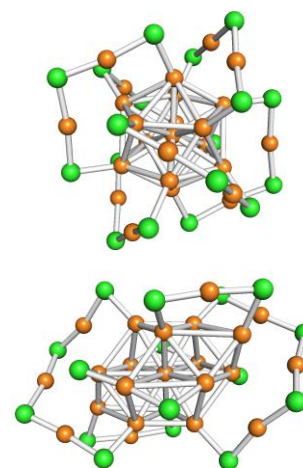
Phosphines and thiolates on the Au clusters form a variety of interfacial motifs depending on the size and geometric structures of metal cores. In this study, we measured collision-induced dissociation mass spectra of a series of ligand-protected Au clusters  $\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_8\text{Cl}_2^+$ ,  $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}^-$  (SR =  $\text{SC}_3\text{H}_7$ ,  $\text{SC}_6\text{H}_{13}$ ,  $\text{SC}_8\text{H}_{17}$ ,  $\text{SC}_{10}\text{H}_{21}$ , and  $\text{SC}_{12}\text{H}_{25}$ ), and  $\text{Au}_{23}(\text{SC}_6\text{H}_{11})_{16}^-$  to gain insights into their structures and stability. Fragmentation patterns are discussed on the basis of the geometric structures of the clusters determined by single crystal X-ray diffraction.

## 【序】

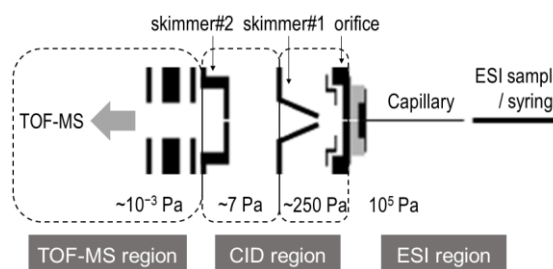
配位子保護金クラスターは、配位子と金コアのサイズに応じて多様な構造を持つ。ホスフィン配位子が金原子に対して直接結合するのに対して、チオラート配位子の場合、 $-\text{SR}-(\text{Au}-\text{SR})_n$  オリゴマー構造 (staple) が形成され 2 座配位子として結合する。コアの形状によって形成される staple 構造は異なり、 $\text{Au}_{25}$  では 6 つの  $\text{Au}_2\text{SR}_3$ 、 $\text{Au}_{23}$  では 2 つの  $\text{Au}_3\text{SR}_4$  と 2 つの  $\text{AuSR}_2$  からなることが知られている (Fig. 1)。本研究では、幾何構造が単結晶 X 線構造解析によって明らかにされている配位子保護金クラスター  $\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_8\text{Cl}_2^+$ 、 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}^-$  (SR =  $\text{SC}_3\text{H}_7$ ,  $\text{SC}_6\text{H}_{13}$ ,  $\text{SC}_8\text{H}_{17}$ ,  $\text{SC}_{10}\text{H}_{21}$ ,  $\text{SC}_{12}\text{H}_{25}$ ) および  $\text{Au}_{23}(\text{SC}_6\text{H}_{11})_{16}^-$  の衝突誘起解離質量 (CID-MS) スペクトル<sup>[1,2]</sup>を測定し、保護基やコアの構造の違いとその安定性について考察した。

## 【実験方法】

既報<sup>[3]</sup>を参考に合成した金クラスター  $\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_8\text{Cl}_2^+$ 、 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}^-$  (SR =  $\text{SC}_3\text{H}_7$ ,  $\text{SC}_6\text{H}_{13}$ ,  $\text{SC}_8\text{H}_{17}$ ,  $\text{SC}_{10}\text{H}_{21}$ ,  $\text{SC}_{12}\text{H}_{25}$ ) および  $\text{Au}_{23}(\text{SC}_6\text{H}_{11})_{16}^-$  を試料として用いた。本研究では、既存のエレクトロスプレーイオン化飛行時間型質量分析装置 (ESI-TOF-MS)<sup>[4]</sup>を改良し、イオンを真空中に導入する差動排気部で in-source CID を起こさせた (Fig. 2)。金クラスターを含む (~2 mg/mL) トルエン/アセトニトリル または ジクロロメタンをシリンジに充填し、高電圧 (+/-2.9



**Fig. 1.** Structures of  $\text{Au}_{25}$  and  $\text{Au}_{23}$ . The brown and green balls represent Au and S atoms, respectively. The organic residues are omitted for clarity.



**Fig. 2.** Schematic image of in-source CID apparatus

kV) を印加したニードルから、接地したキャピラリーに向けて一定速度 (1.5  $\mu\text{L}/\text{min}$ ) で押し出すことで、ESI 法によってイオン化した。キャピラリーを $\sim 120^\circ\text{C}$ に通電加熱することで、脱溶媒を促進した。キャピラリーを通過した金クラスターイオンは、イオン光学系を経由して、飛行時間型質量分析器に導入した。orifice と skimmer#1 間の電圧差 ( $\Delta V_1$ ) や skimmer#1 と skimmer#2 の間の電圧差 ( $\Delta V_2$ ) を調整することで、金クラスターと残留ガスの実効的な衝突エネルギーを変えながら、CID 質量スペクトルを測定した。

### 【結果・考察】

まず、 $\Delta V_1$  をイオンが減速される条件 (正イオンの場合  $\Delta V_1 < 0$ 、負イオンの場合  $\Delta V_1 > 0$ ) に設定して各クラスターの質量スペクトルを測定したところ、単一組成の親イオンのみが観測された。次に、イオンが加速されるような  $\Delta V_1, \Delta V_2$  の条件で質量スペクトルを測定すると、下記に示すように各クラスターからの特徴的な解離が観測された。

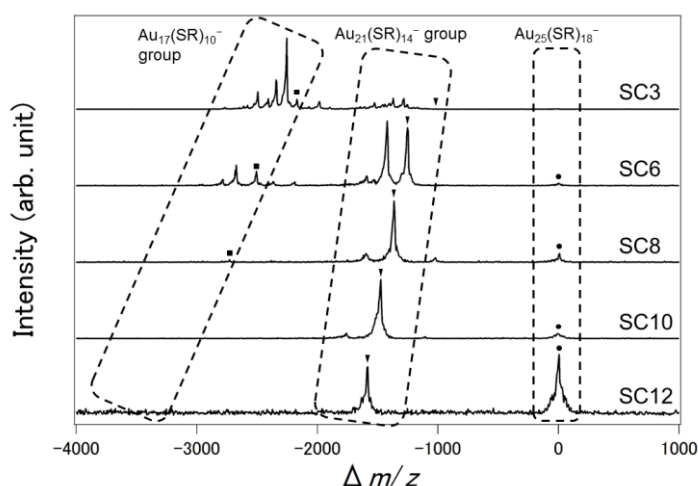
**Au<sub>11</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub><sup>+</sup>の場合:** PPh<sub>3</sub> と AuCl の脱離が観測され、 $\Delta V_1, \Delta V_2$  の増加とともに多くの PPh<sub>3</sub> と AuCl が脱離する様子が観測された。観測されたフラグメントイオンの金コアの形式的な価電子数は 8 であり、生成物の電子的な安定性が解離過程を支配していると言える。

**Au<sub>25</sub>(SR)<sub>18</sub><sup>-</sup>の場合:** アルキル鎖長および  $\Delta V_1, \Delta V_2$  に応じて解離パターンが変化した。SR = SC<sub>12</sub>H<sub>25</sub> の場合には、Au<sub>4</sub>SR<sub>4</sub> の脱離のみが観測された (Fig. 3)。Au<sub>4</sub>SR<sub>4</sub> の脱離は、フラグメントイオン Au<sub>21</sub>(SR)<sub>14</sub><sup>-</sup> の金コアの形式的な価電子数が 8 であることに加え、Au<sub>4</sub>SR<sub>4</sub> が環状の安定構造を持つことによるものと考えられる。SR = SC<sub>8</sub>H<sub>17</sub>, SC<sub>10</sub>H<sub>21</sub> の場合、 $\Delta V_2$  の増加とともにさらに有機鎖 R<sub>2</sub> が脱離する様子が観測された (Fig. 3)。炭素鎖が SR = SC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, SC<sub>6</sub>H<sub>13</sub> まで短くなると、二つ目の Au<sub>4</sub>SR<sub>4</sub> の脱離が観測された (Fig. 3)。以上のように、アルキル鎖が長い方が解離に対して安定であるという結果は、アルキル鎖間のファンデルワールス相互作用<sup>[5]</sup>が鎖長とともに強くなったためであると考えられる。

**Au<sub>23</sub>(SC<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>16</sub><sup>-</sup>の場合:** 1 個の Au<sub>4</sub>SR<sub>4</sub> とさらに Au や SR の脱離が観測された。この解離パターンの違いは初期構造の違いを反映しているものと考えられる (Fig. 1)。

### 【参考文献】

- [1] G. E. Johnson *et al.* *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 14636 (2015).
- [2] (a) D. M. Black *et al.* *J. Phys. Chem. A* **118**, 10679 (2014). (b) L. Angel *et al.* *ACS Nano* **4**, 4691 (2010).
- [3] (a) L. C. McKenzie *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 13426 (2014). (b) M. A. Tofanelli *et al.* *Chem. Sci.* **7**, 1882 (2016). (c) A. Das *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 18264 (2013).
- [4] Y. Negishi, K. Nobusada, and T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 5261 (2005).
- [5] S. Antonello *et al.* *ACS Nano* **8**, 2788 (2014).



**Fig. 3.** Typical CID-MS spectra of Au<sub>25</sub>(SR)<sub>18</sub><sup>-</sup> ( $\Delta V_1 = 0.40$  kV,  $\Delta V_2 = 300$  V). Horizontal axis is the difference from the mass of Au<sub>25</sub>(SR)<sub>18</sub><sup>-</sup>. Circles, triangles, and squares indicate the Au<sub>25</sub>SR<sub>18</sub><sup>-</sup>, Au<sub>21</sub>SR<sub>14</sub><sup>-</sup>, and Au<sub>17</sub>SR<sub>10</sub><sup>-</sup>, respectively.