

液中レーザーアブレーションを用いた鉄錯体形成

¹阪大院工, ²東大院総合, ³青学院理工, ⁴阪大レーザー研
○本橋優香¹, 焼山佑美¹, 真船文隆², 岡島元³, 坂本章³, 清水俊彦⁴, 南佑輝⁴,
猿倉信彦⁴, 櫻井英博¹

Formation of iron complex using liquid-phase pulsed laser ablation

○Yuka Motohashi¹, Yumi Yakiyama¹, Fumitaka Mafune², Hajime Okajima³, Akira Sakamoto³, Toshihiko Shimizu⁴, Yuki Minami⁴, Nobuhiko Sarukura⁴, Hidehiro Sakurai¹
¹ Division of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Osaka University, Japan
² Department of Basic Science, School of Arts and Sciences, The University of Tokyo, Japan
³ Department of Chemistry and Biological Science, Aoyama Gakuin University, Japan
⁴ Institute of Laser Engineering, Osaka University, Japan

【Abstract】

Liquid-phase pulsed laser ablation has been recognized as a unique method to generate the corresponding nanoparticle through the rapid cool-down process. However, it is still difficult to control the precise composition. Here we report the liquid-phase pulsed laser ablation of pyrite (FeS₂). In the hexadecyltrimethylammonium bromide (CTAB) solution, iron oxides were generated, indicating the metallic Fe particles as a primary product. In contrast, FeS₂ particles were detected when acetone was used as a solvent. The result prompted us to ablate in the presence of a series of coordinating ligand molecules to give the mixture of iron complexes. In particular, the ESI-MS analysis revealed the formation of an iron mononuclear-glutathione complex during the ablation in glutathione solution.

【序】

液中レーザーアブレーションでは、アブレートされた金属が溶液中で急冷されナノ粒子化する。金などの貴金属を用いた場合は、その金属のナノ粒子を与える[1]。一方、鉄などの卑金属を用いた場合、水中では水中もしくは空気中の酸素と結合して酸化物ナノ粒子を与え、有機溶媒中では溶媒が分解し、アブレートされた金属と結合することで炭化物を与えることが知られている[2]。このように、レーザーアブレーションによって生じるナノ粒子は非常に高い反応性を示すため、その組成や形状を制御する方法論が強く望まれる。我々はタンパク質中に含まれ、酸化還元能を有する鉄-硫黄クラスターの生成を目的に、黄鉄鉱 (FeS₂) のアブレーションに着目した。これまで金属硫化物をターゲットとした研究例はなく、アブレーションによってそのまま金属硫化物クラスターとして生成するのか、それとも金属クラスターが生成するのか、またその制御の可能性について研究を行った。

【方法 (実験・理論)】

液中レーザーアブレーションは以下のように実施した。1064 nm Nd:YAG レーザー 30 mJ/cm², 10Hz をフォーカスレンズで集光し、室温空气中で反応溶液 25 mL 中に沈めた黄鉄鉱に対して 1.5-2 mm のスポット径で 10-15 分間照射した。なお、局所的なレーザー照射を避けるためターゲットは溶液中で常に回転させた。また、反応溶液と

しては、1 mM 臭化ヘキサデシルトリメチルアンモニウム (CTAB)水溶液、および配位性の有機溶媒としてエタノール、アセトン、その比較にヘキサン、トルエンを使用した。さらに、Fig. 1 に示した各種配位性有機化合物の 200 mM 水溶液についても検討した。その際、pH をそれぞれ示した pKa に合わせた。生成物の同定は、各種分光学的測定及び質量スペクトルを用いて行った。

【結果・考察】

CTAB 溶液中でのアブレーションでは、ヘマタイト型酸化鉄が得られた。これは鉄をターゲットとした時とほぼ同様の結果であることから、この場合はアブレーションによって鉄微粒子が生成し、これが速やかに酸化されることによってヘマタイトが生成したものと考えられる[3]。また、用いたいずれの有機溶媒においても、ヘマタイトが主生成物として生成した一方、配位性有機溶媒であるアセトンを溶媒として用いた場合には、ヘマタイト型酸化鉄ナノ粒子に加え、わずかではあるが硫化鉄ナノ粒子の生成が確認された。従って、配位性分子共存下では、金属鉄粒子ではなく、硫化鉄ナノ粒子が直接生成する可能性があることが示唆された。

そこで次に、種々の配位性有機分子を溶解した水溶液中で検討したところ、グルタチオン(1)、システイン(3)、ジメルカプトこはく酸(5)、メルカプトこはく酸(6)、などの含硫黄有機分子存在下では、酸化鉄ナノ粒子の生成は確認されず、UV-vis スペクトル (Fig. 2)などの結果より、様々な鉄錯体の混合物が得られることがわかった。特に、1

水溶液中でのレーザーアブレーションでは、ESI-MS 測定により、鉄-硫黄結合を有する鉄単核錯体 8 が生成物に含まれていることが確認できた (Fig. 3)。

【参考文献】

- [1] F. Mafune, J. Kohno, Y. Takeda, T. Kondow, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 12589 (2003).
 [2] V. Amendola, P. Riello, M. Meneghetti, *J. Phys. Chem. C*, **115**, 5140 (2011).
 [3] 本橋, 焼山, 真船, 岡島, 坂本, 清水, 南, 猿倉, 櫻井, 日本化学会第98春季年会, 4E4-06 (2018).

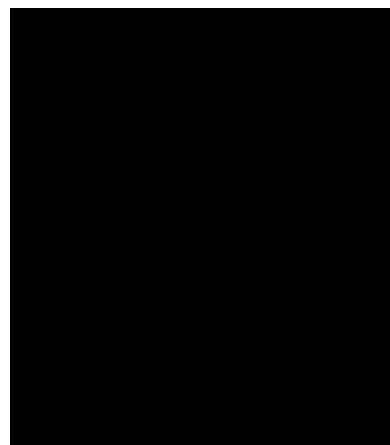


Fig. 1. List of the molecules used in this experiment.

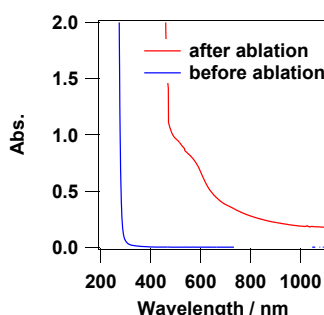


Fig. 2. UV-vis spectrum obtained before and after the ablation in 1.

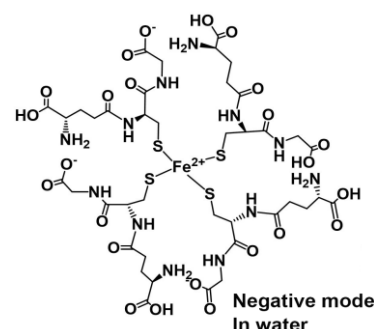


Fig. 3. Plausible molecular structure of the iron complex 8 detected by ESI-MS.