

令和 4 年 6 月 6 日現在

機関番号：15401

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2021

課題番号：19K15507

研究課題名（和文）金属クラスター湿式合成メカニズムの気相分光による解明

研究課題名（英文）Synthesis mechanism of metal clusters studied by gas-phase spectroscopy

研究代表者

村松 悟（Muramatsu, Satoru）

広島大学・先進理工系科学研究科（理）・助教

研究者番号：40837796

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、配位子によって表面保護された金属クラスターの湿式合成メカニズムを気相分光によって明らかにすることを最終的な目的として、合成中に形成される鍵中間体を気相中に導入・質量選別して気相分光法を適用するための新規装置の開発に取り組んだ。最終的に、エレクトロスプレーイオン導入源、八極子イオンガイド、極低温四重極イオントラップ、飛行時間型質量分析計からなる装置を開発し、テスト試料の極低温冷却-光解離分光を実現した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究を通して開発した新規装置で、金属クラスターの湿式合成系中に形成される鍵中間体の構造を明らかにすることができれば、これまで半ばブラックボックスとされてきた複雑な合成経路の解明へとつながる。また、本分光装置は広い汎用性を有しており、これまで気相分光法の手が及んでこなかった（金属クラスター系に限らない）種々の分子イオン種の幾何・電子構造の探究へと研究が展開していくことが期待される。

研究成果の概要（英文）：With the ultimate goal of elucidating the synthesis mechanism of ligand-protected metal clusters, we have developed a novel apparatus for gas-phase spectroscopy of key-intermediates formed in the synthetic systems. During the project period, an apparatus consisting of an electrospray ion source, an octupole ion guide, a cryogenic quadrupole ion trap, and a time-of-flight mass spectrometer has been developed. By using the apparatus, photodissociation spectroscopy under the cryogenic gas-phase condition was achieved for test samples.

研究分野：物理化学，クラスター科学，分子分光学

キーワード：金属クラスター 気相分光 極低温分光 エレクトロスプレーイオン化 イオントラップ 飛行時間型質量分析

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

有機配位子によって表面を保護された金属クラスターは、特定の構成原子数(サイズ)からなる種のみを選択的に湿式合成することが可能なため、近年、新たな触媒やナノ材料の機能中心として注目を集めている。しかし、合成中の系の複雑さに起因して、その合成メカニズムを解明することは困難である。この課題に対し、研究代表者・村松が専門としてきた質量分析技術を組み合わせた先端的な気相分光を活用すれば、合成系中に生成する種々の中間体を気相中で選別し、その幾何・電子構造を分光学的に決定することができるのではないかと着想し、研究の最終目標として掲げた(図1)。本研究では、特にその第一段階として、最終生成物である有機配位子保護金属クラスターを気相中に取り出し気相分光(特に光解離分光)手法を適用すること、および高質量なクラスター(およびその合成中間体)であっても取り扱えるような新たな気相分光装置を開発することに取り組んだ。



図1. 研究の背景と最終目標. (a)金錯体の還元による湿式クラスター合成の模式図. (b)気相分光を利用した合成系中の化学種の構造決定による合成メカニズムの解明の戦略.

2. 研究の目的

本研究課題の目的は、大きく分けて以下の2点にある。

- (2-1) 有機配位子保護金属クラスター(およびその湿式合成中間体)を気相中に取り出す手法を確立し、実際に光解離分光法を適用すること
- (2-2) 一般的な有機配位子保護金属クラスター(およびその合成中間体)は大きな質量数(>>1000 Da)を有するが、そのような高質量化学種であっても取り扱えるような新たな気相分光装置を開発すること

3. 研究の方法

気相分光手法としては、我々がここ数年来開発を進めてきた極低温光解離分光法を採用した。すなわち、ヘリウム冷凍機のヘッド(~4 K)に接続した Paul 型四重極イオントラップ(QIT)に測定対象イオンを捕捉することで、あらかじめ内部に導入しておいたヘリウム緩衝ガスとの衝突を介した冷却(collisional cooling)を実現する(図2a)。そこにレーザー光を照射し、生じた光解離イオンを後段の飛行時間型質量分析計(TOF-MS)で検出する。レーザー光波長を掃引しながら解離収量をプロットすることで、吸収スペクトルに相当する光解離スペクトルを取得することが可能となる。図2bに、テスト試料であるカリウムイオン・ジベンゾ-18-クラウン-6-エーテル錯体(K⁺DB18C6)について、一般的な分光光度計による吸収スペクトル(メタノール溶液中・室温下)と本手法で得られた光解離スペクトル(気相中・極低温(振動温度: ~10 K))を比較する。スペクトルが先鋭化することで明瞭な振電バンドが出現し、詳細な幾何構造・電子状態の帰属が可能になることがわかる。

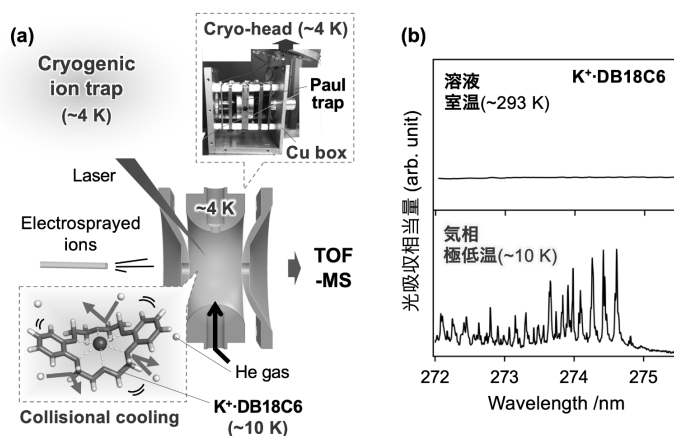


図2. (a)極低温イオントラップを用いた光解離分光の模式図. (b) K⁺DB18C6の電子遷移スペクトルの比較.

図2bに、テスト試料であるカリウムイオン・ジベンゾ-18-クラウン-6-エーテル錯体(K⁺DB18C6)について、一般的な分光光度計による吸収スペクトル(メタノール溶液中・室温下)と本手法で得られた光解離スペクトル(気相中・極低温(振動温度: ~10 K))を比較する。スペクトルが先鋭化することで明瞭な振電バンドが出現し、詳細な幾何構造・電子状態の帰属が可能になることがわかる。

4. 研究成果

(1) ホスフィン保護金クラスター $Au_nL_m^+$ の極低温イオントラップへの補足と気相分光の試み

代表的な配位子保護金属クラスターであるホスフィン保護金クラスター $Au_nL_m^+$ ($L =$ ホスフィン配位子) を取り上げ、現有自作装置によるクラスターの気相導入、極低温 QIT への補足、光解離分光を試みた。比較的軽量なクラスターである $Au_4(PR_3)_4^{2+}$ ($m/z \sim 950$; 以下では $R =$ アルキルまたはフェニル) について、エレクトロスプレーイオン化 (ESI) 法により対象クラスターを気相中に導入し、種々の装置条件を精査することによってイオントラップに補足されたクラスターイオンを TOF-MS によって検出することに成功した。さらに、 Au_4 クラスターコアに非局在化した電子が作る軌道 (超原子軌道) 間の遷移に相当する 249.0 nm の紫外光を照射したところ、 $Au_4(PR_3)_4^{2+}$ の質量ピーク強度が減少し、対応する解離イオンとして $Au(PR_3)_2^+$ および $Au_3(PR_3)_2^+$ が新たに観測され、実際に光解離が進行することを明らかにした。一方で、組成の異なるクラスターである $Au_9(PR_3)_8^{3+}$ ($m/z \sim 1300$) について同様の測定を試みたところ、光照射の有無に関わらず QIT に補足されたクラスターイオンの質量ピーク強度は $1/100$ 以下まで低下した。また、このとき、質量スペクトルは光照射に由来しない解離イオンに支配されていた。これらのイオンは衝突誘起解離 (CID) 質量分析によって生成する解離イオンに一致することを突き止め、現有自作装置における QIT 入射時 (または捕捉中) に意図しない CID が生じていることを明らかにした。この点に関して、意図的に衝突エネルギーを調整しながら生じる解離イオンの組成や解離収量を精査することで $Au_9(PR_3)_8^{3+}$ の特異な解離パターンを見出すことができ、現在論文投稿に向けた準備を進めている。さらに大きな質量電荷比を有する $Au_6((PR_2)_2R')_4^{2+}$ ($m/z \sim 1400$) については、質量ピークを全く観測できず、他の予備検討とも突き合わせた結果、主に現有装置の高質量イオンに対する検出感度の低下に起因するものと結論した。

(2) 高質量イオンのための新たな気相分光装置の開発

上述の課題を受け、金属クラスター研究に占有・特化するための新たな気相分光装置の設計・開発に取り組んだ。全体的な構成については現有装置に倣って、ESI 源、八極子イオンガイド (OPIG)、極低温 QIT、TOF-MS で構成した。これらの素子に関して全ての設計・製作を進め、図 3 に示す装置を組み上げた。テスト試料としてカリウムイオン・ベンゾ-18-クラウン-6-エーテル錯体 ($K^+ \cdot B18C6$) を用いて紫外光解離分光を試みたところ、 26 cm^{-1} 間隔の振電バンド (クラウン環の骨格振動) を明瞭に観測することができ、イオンの極低温冷却が実証された (図 4)。さらに、高質量イオンに対する検出感度を高めるために、TOF-MS におけるイオン飛行速度を高めることを着想し、そのための高電圧パルス電源 (最大出力: 30 kV (設計値), パルス立上り時間: 80 ns (実測値)) を新規に製作した。テスト試料として、電子衝撃法により生成したプロトン化水クラスター正イオン ($H^+(H_2O)_n$ ($n = 1, 2, 3, \dots$)) の質量分析を達成し、電源が TOF-MS のイオン加速に使用可能であることを確認した。現在は、これらを組み合わせ、新規装置での高質量な有機配位子保護金属クラスターの検出に取り組んでいる。

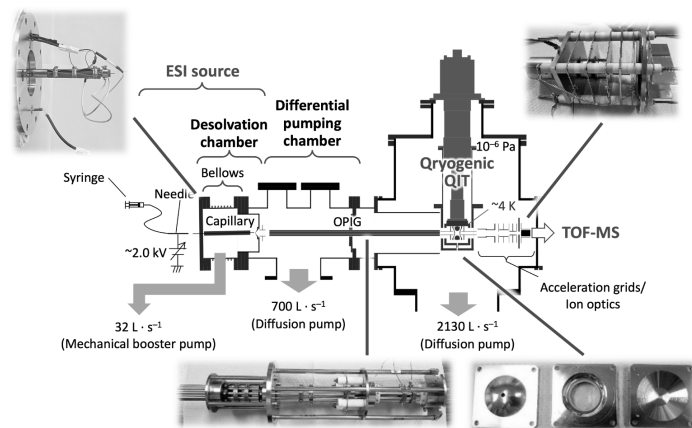


図 3. 設計・製作した気相分光装置と各部の写真。

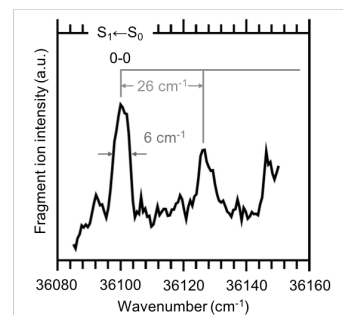


図 4. 新規装置で測定した $K^+ \cdot B18C6$ の極低温紫外光解離スペクトル。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計13件（うち査読付論文 12件 / うち国際共著 2件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 村松悟、井口佳哉	4. 巻 20
2. 論文標題 極低温気相分光で紐解く超分子相互作用：赤外分光の例を中心に	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ナノ学会会報	6. 最初と最後の頁 9～13
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Goda Ryosuke, Kanazawa Saya, Machida Shiori, Muramatsu Satoru, Inokuchi Yoshiya	4. 巻 125
2. 論文標題 Conformation of Benzo-12-Crown-4 Complexes with Ammonium Ions Investigated by Cold Gas-Phase Spectroscopy	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry A	6. 最初と最後の頁 10410～10418
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.jpca.1c09091	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kida Motoki, Wada Kanako, Muramatsu Satoru, Shang Rong, Yamamoto Yohsuke, Inokuchi Yoshiya	4. 巻 23
2. 論文標題 Spherand complexes with Li ⁺ and Na ⁺ ions in the gas phase: encapsulation structure and characteristic unimolecular dissociation	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 25029～25037
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D1CP03336K	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Machida Shiori, Kida Motoki, Muramatsu Satoru, Hirao Takehiro, Haino Takeharu, Inokuchi Yoshiya	4. 巻 125
2. 論文標題 Gas-Phase UV Spectroscopy of Chemical Intermediates Produced in Solution: Oxidation Reactions of Phenylhydrazines by DDQ	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry A	6. 最初と最後の頁 6697～6702
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.jpca.1c04669	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kitamura Yuma, Muramatsu Satoru, Abe Manabu, Inokuchi Yoshiya	4. 巻 125
2. 論文標題 Structural Investigation of Photochemical Intermediates in Solution by Cold UV Spectroscopy in the Gas Phase: Photosubstitution of Dicyanobenzenes by Allylsilanes	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry A	6. 最初と最後の頁 6238 ~ 6245
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpca.1c04807	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Muramatsu Satoru, Chaki Nobumasa, Kinoshita Shin-nosuke, Inokuchi Yoshiya, Abe Manabu, Iimori Toshifumi, Ebata Takayuki	4. 巻 11
2. 論文標題 New aspect of photophysics of 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane and its solvated complexes: intra- <i>vs.</i> inter-molecular charge-transfer	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 22381 ~ 22389
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1RA01430G	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Kubo Mayuko, Kida Motoki, Muramatsu Satoru, Inokuchi Yoshiya	4. 巻 124
2. 論文標題 Induced Fit of Crown Cavity to Ammonium Ion Guests and Photoinduced Intracavity Reactions: Cold Gas-Phase Spectroscopy of Dibenzo-18-Crown-6 Complexes with NH ₄ ⁺ , CH ₃ NH ₃ ⁺ , and CH ₃ CH ₂ NH ₃ ⁺	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry A	6. 最初と最後の頁 3228 ~ 3241
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpca.0c02341	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Iida Yuji, Kinoshita Shin-nosuke, Kenjo Seiya, Muramatsu Satoru, Inokuchi Yoshiya, Zhu Chaoyuan, Ebata Takayuki	4. 巻 124
2. 論文標題 Electronic States and Nonradiative Decay of Cold Gas-Phase Cinnamic Acid Derivatives Studied by Laser Spectroscopy with a Laser-Ablation Technique	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry A	6. 最初と最後の頁 5580 ~ 5589
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpca.0c03646	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Tainaka Sota, Ujihira Tomoyuki, Kubo Mayuko, Kida Motoki, Shimoyama Daisuke, Muramatsu Satoru, Abe Manabu, Haino Takeharu, Ebata Takayuki, Misaizu Fuminori, Ohshimo Keijiro, Inokuchi Yoshiya	4. 巻 124
2. 論文標題 Conformation of K+(Crown Ether) Complexes Revealed by Ion Mobility?Mass Spectrometry and Ultraviolet Spectroscopy	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry A	6. 最初と最後の頁 9980 ~ 9990
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpca.0c09068	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 村松悟	4. 巻 74
2. 論文標題 極低温イオンラップで拓く気相分子分光学	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 化学と工業	6. 最初と最後の頁 220 ~ 221
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Wada Kozue, Kida Motoki, Muramatsu Satoru, Ebata Takayuki, Inokuchi Yoshiya	4. 巻 21
2. 論文標題 Conformation of alkali metal ion-calix[4]arene complexes investigated by IR spectroscopy in the gas phase	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 17082 ~ 17086
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9CP03194D	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kitamura Yuma, Muramatsu Satoru, Kida Motoki, Ebata Takayuki, Inokuchi Yoshiya	4. 巻 123
2. 論文標題 Geometric and Electronic Structures of Ag+(benzo-18-crown-6), Ag+(dibenzo-18-crown-6), and Ag+(dibenzo-15-crown-5) Complexes Investigated by Cold Gas-Phase Spectroscopy	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry A	6. 最初と最後の頁 9185 ~ 9192
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpca.9b06991	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Muramatsu Satoru, Nakayama Shingo, Kinoshita Shin-nosuke, Onitsuka Yuuki, Kohguchi Hiroshi, Inokuchi Yoshiya, Zhu Chaoyuan, Ebata Takayuki	4. 巻 124
2. 論文標題 Electronic State and Photophysics of 2-Ethylhexyl-4-methoxycinnamate as UV-B Sunscreen under Jet-Cooled Condition	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry A	6. 最初と最後の頁 1272 ~ 1278
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpca.9b11893	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計9件 (うち招待講演 4件 / うち国際学会 3件)

1. 発表者名 村松悟
2. 発表標題 気相極低温分光で見るホストゲスト相互作用: 超分子の構造と機能の解明に向けて
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 村松悟
2. 発表標題 気相分光による溶液内化学反応機構の解明に向けて: 中間体の気相単離と質量選別分光
3. 学会等名 一般社団法人レーザー学会学術講演会第42回年次大会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Satoru Muramatsu, Keijiro Ohshimo, Motoki Kida, Yuan Shi, Fuminori Misaizu, Yohsuke Yamamoto, Yoshiya Inokuchi
2. 発表標題 Structural characterization of hypervalent carbon compounds in the gas phase: penta-versus tetra-coordinated isomers
3. 学会等名 Pacifichem 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Satoru Muramatsu
2. 発表標題 Cold gas-phase spectroscopy: a case study of hypervalent carbon compounds
3. 学会等名 The 18th Nano Bio Info Chemistry Symposium (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 村松悟, 大下慶次郎, Yuan Shi, 美齊津文典, 山本陽介, 井口佳哉
2. 発表標題 超原子価5配位炭素化合物の気相中における構造と安定性: 光解離分光とイオン移動度質量分析
3. 学会等名 第15回分子科学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Satoru Muramatsu
2. 発表標題 Gas-Phase Characterization of Hypervalent Carbon Compounds: Penta- versus Tetra-Coordinated Isomers
3. 学会等名 The 29th International Symposium on Molecular Beams (ISMB2021) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 村松悟, 大下慶次郎, 木田基, Yuan Shi, 美齊津文典, 山本陽介, 井口佳哉
2. 発表標題 Penta-coordinated hypervalent carbon compounds in the gas-phase: photodissociation spectroscopy and ion mobility spectrometry
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 村松悟、大下慶次郎、木田基、Yuan Shi、美齊津文典、山本陽介、井口佳哉
2. 発表標題 Structural characterization of hypervalent penta-coordinated carbon compounds by photodissociation spectroscopy and ion mobility mass spectrometry
3. 学会等名 第68回質量分析総合討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 村松悟，木田基，Yuan Shi，山本陽介，井口佳哉
2. 発表標題 SN2遷移状態構造を有する超原子価5配位炭素化合物の気相光解離分光
3. 学会等名 第13回分子科学討論会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関