

## 衝突誘起解離質量分析によるカドミウム硫黄クラスター [Cd<sub>10</sub>S<sub>4</sub>(SPh)<sub>16</sub>]<sup>4-</sup>および解離イオンの構造評価

(広島大理<sup>1</sup>・広島大院先進<sup>2</sup>・京大化研<sup>3</sup>) ○湯川 圭祐<sup>1</sup>・村松 悟<sup>2</sup>・高畑 遼<sup>3</sup>・寺西利治<sup>3</sup>・井口 佳哉<sup>2</sup>

Collision induced dissociation mass spectrometry of cadmium-sulfide cluster [Cd<sub>10</sub>S<sub>4</sub>(SPh)<sub>16</sub>]<sup>4-</sup> and fragments ions

(<sup>1</sup>School of Science, Hiroshima Univ., <sup>2</sup>Grad. School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima Univ. <sup>3</sup>Institute for Chemical Research, Kyoto Univ.) ○Keisuke Yukawa<sup>1</sup>, Satoru Muramatsu<sup>2</sup>, Ryo Takahata<sup>3</sup>, Toshiharu Teranishi<sup>3</sup>, Yoshiya Inokuchi<sup>2</sup>

We performed collision induced dissociation mass spectrometry (CID-MS) of two cadmium-sulfur clusters [Cd<sub>9</sub>S<sub>4</sub>(SPh)<sub>12</sub>]<sup>2-</sup> (**Cd9**) and [Cd<sub>9</sub>S<sub>4</sub>(SPh)<sub>11</sub>]<sup>-</sup> (**Cd9'**), which were obtained by prompt partial dissociation of [Cd<sub>10</sub>S<sub>4</sub>(SPh)<sub>16</sub>]<sup>4-</sup> upon electrospray ionization. It was revealed that the dissociation energy of **Cd9'** is much (by ca. 0.25 eV) larger than **Cd9**. Quantum chemical calculations implied that **Cd9** takes a three-fold symmetric pyramidal structure similar to [Cd<sub>10</sub>S<sub>4</sub>(SPh)<sub>16</sub>]<sup>4-</sup>, whereas **Cd9'** has rather low-symmetry structure with more Cd-S bonds. We concluded that the above-described large structural difference accounts for the higher durability of **Cd9'** against the collision.

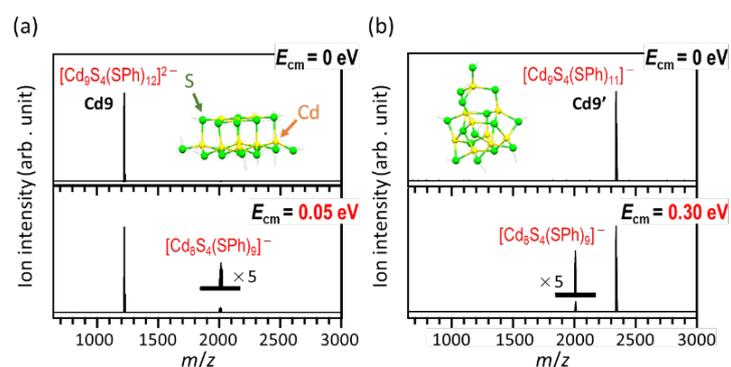
**Keywords** : Metal cluster; Transition metal chalcogenide; Mass spectrometry; Collision induced dissociation; Quantum chemical calculation

近年、衝突誘起解離質量分析 (CID-MS) を配位子保護金属クラスターに適用することで、クラスターコア構造を反映した特異な解離メカニズムが明らかにされてきた<sup>(1)</sup>。本研究では、正四面体型構造を持つカドミウム硫黄クラスター[Cd<sub>10</sub>S<sub>4</sub>(SPh)<sub>16</sub>]<sup>4-</sup><sup>(2)</sup>にこの手法を適用し、コア構造が解離パターン・解離エネルギーに与える影響を調べることを目的とした。

[Cd<sub>10</sub>S<sub>4</sub>(SPh)<sub>16</sub>](NMe<sub>4</sub>)<sub>4</sub>/アセトニトリル溶液のエレクトロスプレーイオン化 (ESI) 質量分析を行うと、対象クラスターの速やかな解離によって生じた Cd 9 量体クラスター[Cd<sub>9</sub>S<sub>4</sub>(SPh)<sub>12</sub>]<sup>2-</sup> (**Cd9**) および [Cd<sub>9</sub>S<sub>4</sub>(SPh)<sub>11</sub>]<sup>-</sup> (**Cd9'**) が観測された。これらは SPh<sup>-</sup> 配位子の数が 1 つだけ異なる。そこで、それぞれを質量選別して CID-MS を試みたところ、解離に要するエネルギー

が大きく (約 0.25 eV) 異なることが見出された (Fig. 1)。量子化学計算によると、**Cd9** は[Cd<sub>10</sub>S<sub>4</sub>(SPh)<sub>16</sub>]<sup>4-</sup>の構造を反映した 3 回対称のピラミッド構造をとるのに対し、**Cd9'**は一部の(Cd-S)<sub>3</sub> 6 員環ユニットを崩して(Cd-S)<sub>2</sub> 4 員環を形成することで低対称ながらより多くの Cd-S 結合数を持つコア構造をとり (Fig. 1)、上述の解離エネルギーの違いに寄与することが示唆された。すなわち、本研究により、カドミウム硫黄クラスターの構造および安定性が配位子 1 つに大きく依存することが明らかになった。

(1) Muramatsu, S.; et al. *J. Phys. Chem. Lett.* **2023**, *14*, 5641. (2) Dance, I.; et al. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, *21*, 1246.



**Fig. 1.** CID mass spectra of (a) **Cd9** and (b) **Cd9'**.  $E_{cm}$  represents collision energy in the center-of-mass frame. Insets show DFT-optimized most stable structures while substituting the Ph groups to Me groups (wireframe).