嵩高い P^{t}Bu$_3$ で保護された[Fe$_{55}$]ナノクラスターの合成と同定

（京大化研[1]・名大院理・名大物質国際研[2]）○田中 奏多[1]，川本 晃希[2]，大石 峻也[2]，唯 美津木[2]，檜垣 達也[1]，大木 靖弘[1]

Synthesis and Characterization of a [Fe$_{55}$] Nanocluster Protected by Bulky P^{t}Bu$_3$

([1]*Institute for Chemical Research, Kyoto Univ.*, [2]*Graduate School of Science and RCMS, Nagoya University*) ○Kanata Tanaka,[1] Koki Kawamoto,[2] Shunya Oishi,[2] Mizuki Tada,[2] Tatsuya Higaki,[1] Yasuhiro Ohki[1]

Metal nanocluster complexes feature multiple metal-metal bonds, and their sizes fall between typical transition metal complexes and nanoparticles. This field has been intensively studied with coinage metals (Au in particular) owing to their stability as cluster forms, while we have developed a new synthetic protocol to assemble Fe or Co atoms and successfully isolated highly reactive [Fe$_6$] and [Co$_6$] clusters. In this study, we extended our protocol to synthesize a gigantic and cationic Fe nanocluster complex, which is packed in a Mackay icosahedron.

The entitled nanocluster was obtained as [Fe$_{55}$H$_x$(P^{t}Bu$_3$)$_{12}$][Fe$_6$H$_8${N(SiMe$_3$)$_2$}$_6$] (hereafter [Fe$_{55}$]-[Fe$_6$], $x > 30$), from the reaction of Fe{N(SiMe$_3$)$_2$}$_2$ with pinacolborane in the presence of P^{t}Bu$_3$. X-ray crystallographic analysis revealed that the icosahedral [Fe$_{55}$] cation accompanies an octahedral [Fe$_6$]-hydride cluster as the counter anion. Electrospray-ionization mass spectrometry (ESI-MS) suggested the chemical formulae of [Fe$_{55}$] and [Fe$_6$], while uncertainty remains for the number of hydrides in the [Fe$_{55}$] cation.

Keywords : Iron; Phosphine; Metal Clusters; Hydride Clusters

金属間結合（や金属-水素結合）で骨格が構成され，大きさが古典的な金属錯体とナノ粒子の間にあたる金属ナノクラスター錯体の化学は，比較的安定で反応性の低い貨幣金属を用いて発展している。一方で我々は、Fe や Co を集積化する独自反応を開発し，高い反応性を示す[Fe$_6$], [Co$_6$]クラスター錯体の合成に成功してきた[1)]。本研究ではこの独自反応を発展させ，金属粒子径が 1.2 nm のカチオン性[Fe$_{55}$]クラスター錯体が合成できることを見出したので報告する。

嵩高い P^{t}Bu$_3$ 配位子の存在下で Fe{N(SiMe$_3$)$_2$}$_2$ をピナコールボランと反応させたところ，カチオン性[Fe$_{55}$]クラスターとアニオン性[Fe$_6$]クラスターの塩である[Fe$_{55}$H$_x$(P^{t}Bu$_3$)$_{12}$][Fe$_6$H$_8${N(SiMe$_3$)$_2$}$_6$] ($x > 30$)の結晶が収率 10%程度で得られた。X 線結晶構造解析により，正二十面体型[Fe$_{55}$]クラスターの 12 箇所の頂点に１つずつ P^{t}Bu$_3$ が配位していることと(**Fig. 1**)，正八面体型[Fe$_6$]クラスターの鉄原子に１つずつアミド基が結合していることを確認した。また，イオン対[Fe$_{55}$]-[Fe$_6$]のエレクトロスプレーイオン化質量分析（ESI-MS）測定により，[Fe$_{55}$]クラスターには 30 以上のヒドリド配位子が，[Fe$_6$]クラスターには 8 つのヒドリド配位子が存在することを明らかにした。さらに ^{1}H NMR 等の分光測定により，イオン対の同定を進めている。

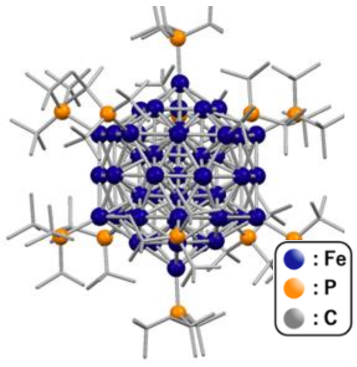

Fig.1 Structure of the [Fe$_{55}$] cluster cation. Fe and P atoms are drawn in a ball-and-stick model, while carbon atoms are included in a capped stick mode. Hydrogen atoms are omitted for clarity.

1) *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 15821, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 5596.

© The Chemical Society of Japan