

## 六配位サイトを有する新規四面体型有機ケージ分子の合成と錯形成挙動

(筑波大院数物<sup>1</sup>) ○伊藤 大輝<sup>1</sup>・三原 のぞみ<sup>1</sup>・志賀 拓也<sup>1</sup>・二瓶 雅之<sup>1</sup>

Syntheses and coordination behavior of new tetrahedral organic cages with six-coordination sites (<sup>1</sup>Univ. of Tsukuba) ○Daiki Ito,<sup>1</sup> Nozomi Mihara,<sup>1</sup> Takuya Shiga,<sup>1</sup> Masayuki Nihei<sup>1</sup>

Metal oxides show a wide variety of properties based on their unique orbital structures and electronic states. Although their properties are known to significantly change depending on their sizes, there have been only few synthesis reports of metal oxides nanoparticles with the diameter of 1-2 nm. This research is aiming to establish the synthetic method of metal oxides nanoparticles with controlled sizes by using internal space of organic cage molecules. In this work, we report synthesis and coordination behavior of a new tetrahedral organic cage molecule with six-coordination sites in the cavity. The tetrahedral organic cage **3** was obtained by dehydration condensation reaction between triamine **1** and trialdehyde **2** (Fig. 1). The reaction of **3** with  $\text{Zn}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{2+}$  resulted in the formation of  $\text{M}_8@3$  ( $\text{M}=\text{Fe}, \text{Zn}$ ). It is expected that the metal oxide nanoparticles grow from metal complexes in the cavity of  $\text{M}_8@3$ .

**Keywords :** Organic cage molecules; Multi-nuclear clusters; Metal oxides

金属酸化物は金属イオンに特有の軌道構造や電子状態に由来する多様な物性・機能を示し、粒子のサイズは物性や機能に大きく影響することが知られている。これまでに様々なサイズの金属酸化物が合成されてきたが、粒径 1-2 nm の金属酸化物の合成例はごく僅かである。ナノ粒子の内部と表面の原子数が拮抗する特異な粒径である 1-2 nm の範囲において金属酸化物のサイズを制御して合成できれば、粒径の大きなナノ粒子と全く異なる物性・機能の発現が期待できる。本研究は、有機ケージ分子の内部空間を反応場として利用した金属酸化物ナノ粒子のサイズ制御合成法の確立を目的とする。本発表では、内部空間に六配位サイトを有する新規四面体型有機ケージ分子の合成および錯形成挙動について報告する。

トリアミン**1**とトリアルデヒド**2**の脱水縮合反応により四面体型有機ケージ分子**3**を得た(Fig. 1)。**3**と  $\text{Zn}^{2+}$ および  $\text{Fe}^{2+}$ との錯形成反応を MALDI-TOF-MS により追跡した結果、反応初期に **3** が 8 つの金属イオンと会合した  $\text{M}_8@3$  ( $\text{M}=\text{Fe}, \text{Zn}$ ) が生成したことがわかった。今後、 $\text{M}_8@3$  を粒子成長の起点とした酸化物ナノ粒子合成を検討する予定である。

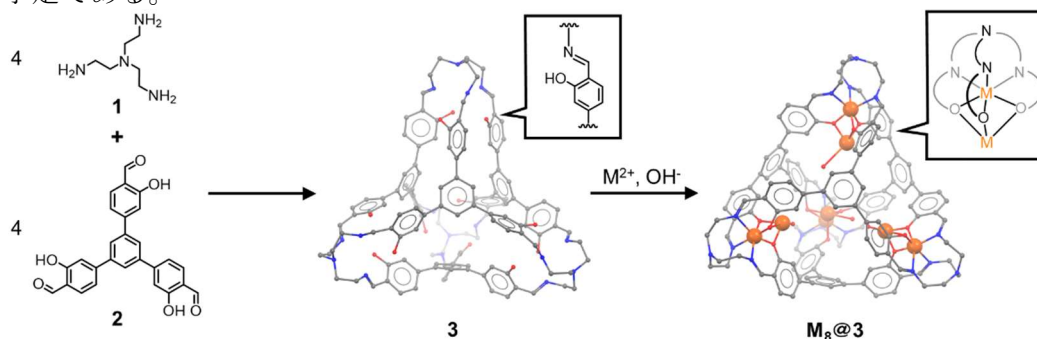


Fig. 1