

デンドリマーのナノ粒子化と錯形成挙動の評価

(東北大多元研¹, 東工大資源研²) ○三浦 慧¹・小野寺 恒信¹・
笠井 均¹・今岡 享稔²・山元 公寿²・及川 英俊¹

【背景】剛直なフェニルアゾメチン骨格を有するデンドリマー(DPA-Ph)は、逐次錯形成によって金属イオンを集積することから、金属ナノ粒子を精密にサイズ制御するための鋳型として研究が進められている[1]。この作製技術の特徴は、還元反応の際にナノ粒子化に供する金属イオンの数が、DPA-Ph分子によって精密に制御可能な点である。一方で、集積できる金属イオンの数は、樹状構造に由来する限定された集積数に制限されることから、従来の分子設計では達成できない非制限数の集積を実現できれば、新たな物性や機能の発現に興味を持たれる。

そこで本研究では、金属イオンの集積数を広範囲に変化させるためのアプローチとして、DPA-Ph分子の会合状態(クラスター, ナノ粒子)の形成に着目した。すなわち、会合状態を形成したDPA-Phと金属イオンとの相互作用を明らかにし、非制限数の金属イオンを集積したDPA-Phを作製することを目的として、DPA-Phをナノ粒子化し、錯形成挙動を検討することとした。

【実験】有機化合物のナノ粒子化に有効な再沈法[2]を用いて、DPA-Phをナノ粒子化した。溶媒の組み合わせや注入溶液濃度といった再沈条件を変化させることで、DPA-Phナノ粒子のサイズと形状の制御を試みた。さらに、光消失スペクトルの経時変化測定により、作製したナノ粒子と金属イオンとの錯形成について検討した。

【結果】再沈法により、H₂Oやcyclohexaneを貧溶媒とするDPA-Phナノ粒子分散系の作製に成功した(Figure 1)。ナノ粒子のサイズは用いた溶媒の組み合わせと濃度に依存した。その一例として、CHCl₃/cyclohexane系では、THF/H₂O系よりも大きな粒子が得られ、溶液濃度の減少に伴って大きくなるという傾向が見られた。また、得られたナノ粒子は真球に近い整った形状であった。以上の結果から、溶媒の組み合わせや注入溶液濃度によって、DPA-Phナノ粒子のサイズと形状が制御可能であることを初めて見出した。

続いて、作製したDPA-Phナノ粒子を石英基板に吸着させ、塩化銅との錯形成をアセトニトリル中で行った。錯形成に伴う色調変化を光消失スペクトルで追跡したところ、そのスペクトル変化は溶液状態の錯形成とは著しく異なった。錯形成したDPA-Phナノ粒子は自身の会合状態を変化させるとともに、吸着していた基板から脱離して、アセトニトリル中に再分散することが示唆された。詳細は当日報告する。

[1] K. Yamamoto *et al.*, *Nature*, **2002**, *415*, 509-511.

[2] H. Kasai *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1992**, *31*, L1132-L1134.

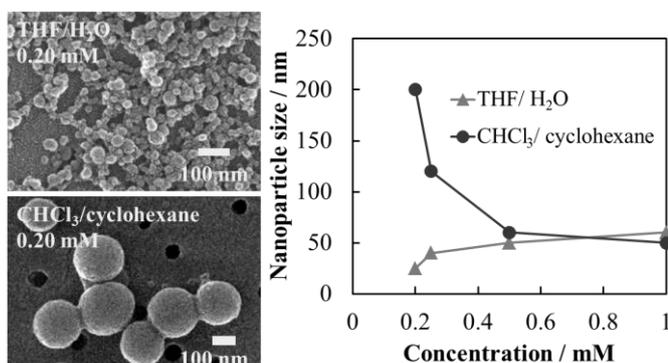


Figure 1 SEM images of DPA-Ph nanoparticles produced by the reprecipitation method, using THF/H₂O or CHCl₃/cyclohexane, and the dependence of size for DPA-Ph nanoparticles on concentration of the injected solution.

Fabrication of Dendrimer Nanoparticles and their Complexation Behavior

A. Miura¹, T. Onodera¹, H. Kasai¹, T. Imaoka², K. Yamamoto², H. Oikawa¹ (¹IMRAM, Tohoku Univ., ²Chemical Resources Laboratory, Tokyo Institute of Technology, E-mail: miuraa@mail.tagen.tohoku.ac.jp)

Dendrimer (DPA-Ph) shows the accumulation property of various metal ions by complexation. The accumulation number of metal ions in one DPA-Ph would be limited, depending on DPA-Ph structure. However, the physical properties are of much interest in the case of non-limited number of metal ions in DPA-Ph.

In the present study, the formation of DPA-Ph molecular associates (clusters and/or nanoparticles) has been focused as the approach to change the accumulation number of metal ions in a wide range. That is to say, we have fabricated DPA-Ph nanoparticles and investigated their complexation behavior in order to clarify the interaction of DPA-Ph associates with non-limited accumulation number of metal ions.

As a result, well-defined DPA-Ph nanoparticles have been successfully fabricated using the controlled reprecipitation method. It was also found that the complexation behavior was significantly different from that in solution state.