


ディビジョン番号	14
ディビジョン名	ナノテク・材料化学

大項目	1. ナノ物質
中項目	1-4. 錯体
小項目	1-4-1. クラスター

概要（200字以内）	
<p>デンドリマーは、中心から規則正しく分岐した樹状構造を持つ、新型の高分子である。内から外へ樹状構造が発達する特異な幾何学構造に基づく内部のナノスペースを活用できることなどからも、</p> <p>数多くの分野へ波及する機能材料として、盛んに研究が行われている。近年、このデンドリマーを利用した精密な微粒子合成が活発に行われている。デンドリマーと金属微粒子の精密複合材料(図1)は、新しいナノ材料として、高活性の触媒への応用はもとより光・電子・磁気デバイス材料や薬剤など、エレクトロニクス・医療に波及する物質として注目されている。</p>	
図1 金属内包デンドリマー	
現状と最前線	
<p>デンドリマーを用いた金属微粒子調製では、はじめにデンドリマー内へ金属イオンまたは金属塩を取り込み、還元により金属微粒子を得る手法が一般的である。試薬として販売されている poly(amidamine) 型デンドリマー (PAMAM) や、 poly(propyleneimine) 型デンドリマー (PPI) あるいは DAB-Am) などの配位子としてはたらくアミノ部位に、金属イオンを配位させて還元すると、デンドリマーに内包された金属微粒子を合成することができる(図2)。すなわち、デンドリマーが「鋳型(template)」として働いていることになる。大きさの揃った金属微粒子を得られると予想されるが、金属配位が平衡を伴うため、錯体種に統計的な分布があるため、一般的には微粒子の大きさに分散を持つことになる。また、デンドリマーの世代や濃度などの影響によって、生成してくる微粒子径および分布は大きく影響を受け、単分散の金属微粒子の調製は困難とされている。最近、精密金属集積デンドリマーが開発され、粒径の揃った金属微粒子の生成も報告されている。</p> <p>デンドリマーを鋳型とする手法により、Pt、Cu、Ag、Au、Pd など、多くの金属微粒子がこれまでに調整されている。単一組成の金属微粒子のほか、2種類のイオンを混合することで、Pd-Pt などのバイメタリック微粒子や、半導体である CdS 微粒子なども作製可能である。生成した微粒子は、シェル効果によって、デンドリマー内に包まれたまま存在する。したがって、微粒子同士の凝集が抑制されるため、長時間放置しても沈殿を生じたりせず、安定に存在する。代表的なアルカンチオールで被覆した金属微粒子は、表面がチオールで完全に覆われて安定に存在する。一方、デンドリマーでは、微粒子表面全体にデンドリマーが結合しているわけではなく、全体を緩やかに覆っている。金属微粒子の周囲にはデンドリマーの殻が覆う形で存在</p>	

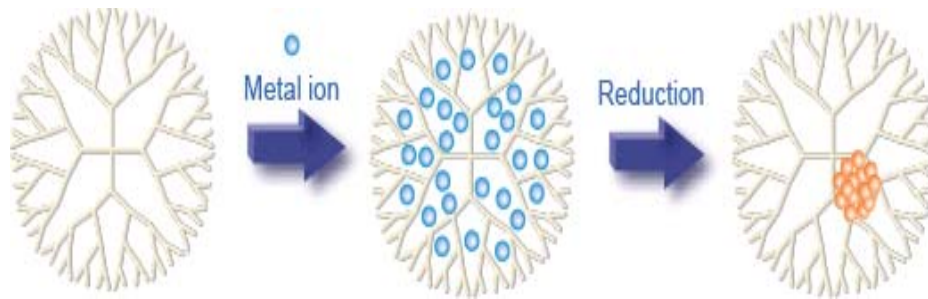


図2 デンドリマーを鋳型とする金属微粒子合成

するが、金属微粒子の表面は活性を保っている。一方で、デンドリマーの殻は、微粒子を安定化するには十分であるが、小分子であれば殻を自由に通り抜けることができる。つまり、デンドリマー内包金属微粒子は、小分子に対して高機能な触媒として働くことが大きく期待できる。実際、デンドリマー内包白金微粒子は、酸素還元触媒として有効に働く。また、デンドリマーにより、金属微粒子は有機溶媒中で安定に存在できるので、フェノールの酸化重合、鈴木カップリングやオレフィンの還元反応など、いくつかの重要な系で触媒機能が発現している。近年、新しい型の金属微粒子として、デンドロン構造を持つ自己組織化単分子膜で覆った複合材料は、デンドロンが極めて嵩高いため、金属微粒子表面がSAMが結合することで活性を失われず、Heck 反応などの触媒として働く。

優れた発光特性を示す CdS 微粒子の特性は、粒子のサイズに大きく依存するため、サイズの制御と凝集の抑制が鍵とされている。デンドリマーを保護剤として用いて CdS 微粒子を調製することにより、長時間の安定な発光に成功している。さらに、この発光材料をデンドリマーのシェル効果を利用して、基板上に安定にプリントすることができる。

金属微粒子内包デンドリマーの新展開として、医療への応用も試みられている。物質に強いレーザー光を照射すると、レーザー誘起光破壊が引き起こされるが、金属微粒子を内包したデンドリマーではこれが著しく促進され、デンドリマーのみの場合に比べ、1/100 のレーザー強度で分解が進行する。この特異な現象を利用した、新しい光医療への応用が提案されている。また、ドラック・デリバリー・システム (DDS) と組み合わせることにより、金属微粒子内包デンドリマーは癌治療へ利用できるであろう。この他にも、デンドリマー内包金属微粒子は光リミッティング効果のような非線形光学特性、生物模倣機能、磁気ドットなどの新しい機能が見出されており、光・電子・磁気デバイス材料や薬剤など、エレクトロニクス・医療に波及する材料として注目されている。

将来予測と方向性

- ・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題

金属微粒子径の精密制御、ドラック・デリバリー・システム (DDS)、MRI 造影剤、高性能触媒、

- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

光医療材料、高輝度発光、磁気量子ドットによる高密度メモリー

キーワード

デンドリマー／金属クラスター／ナノ空間／精密金属有機複合材料

(執筆者：山元公寿)