

環状 PEG が物理吸着した金ナノ粒子の構造解析

Structural analysis of gold nanoparticles physisorbed with cyclic PEG

山本 拓矢¹⁾ 渡邊 智久²⁾ 領木 研之³⁾

Takuya YAMAMOTO Tomohisa WATANABE Akiyuki RYOKI

¹⁾北海道大学大学院工学研究院 ²⁾北海道大学大学院総合化学院

³⁾京都大学大学院工学研究科

(概要)

本課題は、SANS-J を用いて環状ポリエチレングリコール (c-PEG) が物理吸着した金ナノ粒子の構造解析を行い、c-PEG のコンフォメーションや水和状態などを含めた物理吸着のメカニズムを明らかにすることを目的とする。我々はこれまで金-チオール反応による化学吸着に限定されていたナノ粒子の修飾に対し、c-PEG の物理吸着により、金ナノ粒子や銀ナノ粒子を分散安定化することに成功した。この環状トポロジーに立脚した表面・界面に対する吸着は大変興味深い現象であるが、その詳細な理由は分かっていない。そのメカニズムの解明のために SANS を用いたナノ粒子の構造解析を行い、さらに、表面・界面科学への応用展開を目指すものである。

キーワード：環状ポリエチレングリコール、金ナノ粒子

1. 目的

金ナノ粒子はバルク状態とは異なる物性を示すことから、多様な領域における研究が展開されている。また、生体関連分野における応用目的には、水溶液中での金ナノ粒子の分散安定化と生体適合性を付与するためにポリエチレングリコール(PEG)等の親水性高分子を用いた表面修飾が行われるが、この手法は鎖末端の官能基と金との間の結合形成を介した化学的な修飾に限定的である。一方、近年高分子科学分野では、精密合成技術の発展に伴い、様々な『かたち』を有する高分子の構造と性質の関連が盛んに研究されている。とりわけ、環状高分子は流体力学的体積の減少や低い粘度等、様々な特異的物性を示すことが明らかになった。当グループにおいても、c-PEG が金ナノ粒子などの表面に対して強い物理吸着特性を有することを発見し、生理条件下や高温、凍結等の多様な環境下で化学修飾に匹敵する分散安定性能を付与することを報告している[1, 2]。しかし、現状はc-PEGの吸着特性の起源に限らず、複合体の構造に関しても不明な点が多い。以上を踏まえ、本研究では小角中性子散乱を用いて物理吸着したc-PEGと金ナノ粒子の複合体構造を多面的に調査し、末端チオール基を有する直鎖状PEG(HS-PEG-OMe)を用いた化学修飾複合体との比較を通じたc-PEG吸着層の特性の解明を試みた。

2. 方法

重水/軽水 (v/v) = 70/30 を用いて金とのコントラストマッチングを行い、金ナノ粒子表面に吸着したPEG層のみのデータを得た。これらをコア-シェルモデルの理論散乱関数と比較することで、金ナノ粒子表面のPEG層の厚さおよび密度を解析した。吸着していないPEGの散乱の影響を差し引くために、PEGのみの溶液の測定も併せて行った。また、環状PEGの濃度を変化させ、PEG層の構造の変化を調査した。さらに、金ナノ粒子のPEG化剤として広く用いられる化学吸着性のHS-PEG-OMeが金ナノ粒子の表面に形成する吸着層の構造との比較を行った。

3. 結果及び考察

末端OH基を有する直鎖状PEGの分子内環化反応によって合成したc-PEGとクエン酸被覆された金ナノ粒子水分散液の混合によってc-PEGと金ナノ粒子からなる複合体(AuNPs/c-PEG)分散液を作製した。さらに、系内に存在する非吸着高分子の除去と重水置換を限外濾過操作によって行うことで、重水中に吸着複合体

を単離した。小角中性子散乱を行ったところ c-PEG および HS-PEG-OMe はそれぞれ 7 および 10 nm 程度の厚みを有する PEG 層を形成することを確認した (Figure 1)。以上より、c-PEG はチオール末端で吸着した HS-PEG-OMe と比較して薄く・粗な吸着層を形成することが明らかになった。これにより、c-PEG がナノ粒子表面において広がった吸着形態をとることで、少ない分子数で効率的にナノ粒子表面を覆っていることが示唆された。

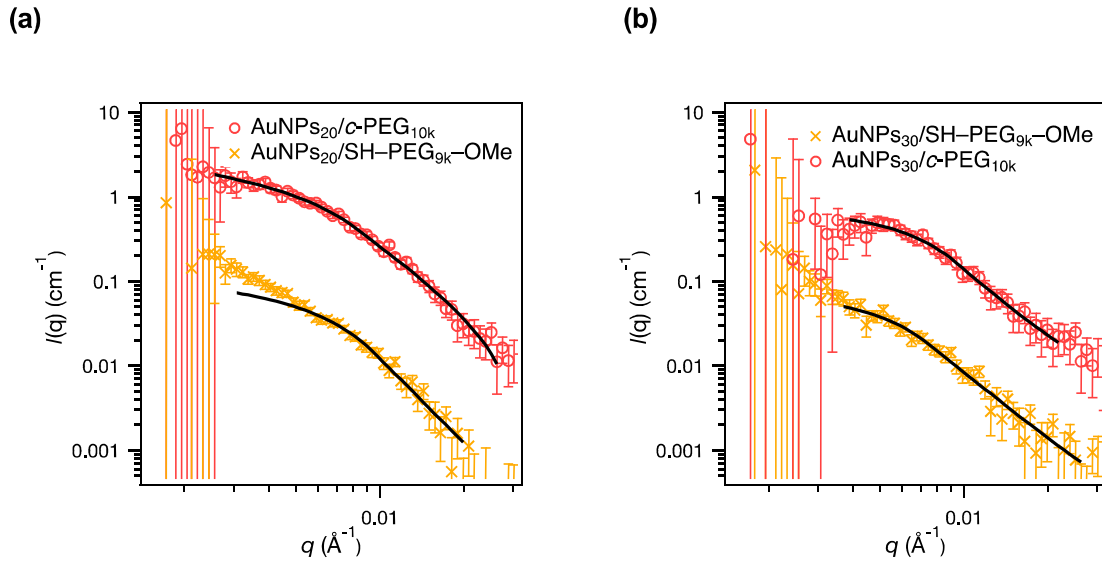


Figure 1. SANS scattering profiles of AuNPs/c-PEG and AuNPs/HS-PEG-OMe in $D_2O/H_2O = 70/30$. AuNPs with a size of (a) 20 and (b) 30 nm.

4. 引用(参照)文献等

1. Yamamoto, T. et al, Nat. Commun. 2020, 11, 6089.
2. Yamamoto, T. et al, Nanoscale Adv. 2022, 4, 532.