

金ナノ粒子・環状 PEG 複合体の構造解析

Structural analysis of gold nanoparticles and cyclic PEG complex

山本 拓矢¹⁾ 渡邊 智久¹⁾ 領木 研之³⁾

Takuya YAMAMOTO Tomohisa WATANABE Akiyuki RYOKI

¹⁾北海道大学 ²⁾京都大学

(概要)

本課題では、SANS-J を用いて環状 PEG (*c*-PEG) が物理吸着した金ナノ粒子の構造解析を行い、環状 PEG のコンフォメーションや水和状態を調査することで、物理吸着のメカニズムを明らかにすることを目的としている。測定により得られた散乱曲線の解析により、PEG のトポロジーや分子量の違いが吸着構造に与える影響を考察することができた。今後 NMR や熱分析、MD 計算からのデータと合わせて包括的な調査を行なっていく予定である。

キーワード：環状高分子、ポリエチレングリコール、金ナノ粒子、小角中性子散乱

1. 目的

本課題では、SANS-J を用いて *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を調査することで、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。

高分子化学の分野では、多様なトポロジーを有する高分子の合成とその『かたち』(トポロジー)に起因する性質が古くから注目されている。特に末端の存在しない環状高分子は、流体力学的体積の減少や拡散速度の増加など様々な物性において特異的な性質を示すことが明らかとされている。しかし、これらの表面・界面における機能の報告は、これまで非常に限定されていた。これに対し、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^{1,2}。さらに、環状の高分子が気液界面に強く吸着して、界面活性を大幅に向上することも明らかにした³。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。その物理吸着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。また、直鎖状の HO-PEG-OH や MeO-PEG-OMe では金ナノ粒子や銀ナノ粒子の分散安定性は向上せず、*c*-PEG のみ安定性を大きく向上することから高分子のトポロジーによるエントロピーの効果が強く影響していると考えられるが、計算化学を用いて、*c*-PEG のナノ粒子表面への吸着をシミュレーションすることで理論面からもこの現象を追究している。加えて、NMR や熱分析からも本物理吸着現象の解明を行っている。SANS-J による測定はそれらの相補的なデータとなる。

2. 方法

最近行った動的光散乱測定の結果、HS-PEG-OMe が化学吸着した金ナノ粒子では温度上昇によりサイズが小さくなるのに対し、*c*-PEG が物理吸着した金ナノ粒子では温度に対するサイズ安定性が高いという違いが明らかになっており、考察のためには R_g のサイズ領域を含む散乱プロファイルを得る必要がある。さらに最近当研究グループでは以前より用いていた市販の AuNPs に加え、自ら合成した AuNPs を用いてもこれまで同様の *c*-PEG の吸着現象が確認できることを確かめている。そこで今回の実験では、金ナノ粒子/PEG 複合体の R_g を決定し、複合体における PEG のトポロジーがその温度応答性に与える影響、使用する AuNPs が *c*-PEG の物理吸着現象に与える影響について調査した。

AuNPs/PEG 複合体は、市販または当研究グループにて四塩化金酸のクエン酸還元により合成した AuNPs 水分散液を、HS-PEG-OMe または *c*-PEG の水溶液と混合し、一晚静置して吸着平衡に到達させることで作製した。その後、形成された AuNPs/PEG 複合体は、未吸着の PEG を除去するため、0.2 mM クエン酸 D₂O を用いた限外ろ過技術で濃縮・溶媒交換を繰り返した。SANS 測定は、石英セル(厚さ 1 mm)を使用し、ペルチェ式サーモスタットにより 25°C、50°C、75°C の各温度で行い、得られた AuNPs/*c*-PEG および AuNPs/HS-PEG-OMe 複合体の散乱曲線を比較した。

3. 結果及び考察

各種 AuNPs/PEG 複合体の SANS 測定が成功し、代表的なデータを下図に示す[図 1]。得られた AuNPs/*c*-PEG 複合

体と AuNPs/HS-PEG-OMe 複合体の散乱曲線は、形状や強度に違いが見られ、複合体の構造的特徴を反映していた。例えば低 q 領域での散乱強度の大きな増加が見られ、PEG の吸着による複合体形成が明確に示された。また、AuNPs とそれぞれ異なる分子量の HS-PEG-OMe（分子量：2k, 4k, 9k Da）を用いた複合体の散乱曲線から、分子量の違いによる散乱強度の違いが確認された。これより分子量 4k Da の HS-PEG-OMe を用いた時、強度は最も強くなり、HS-PEG-OMe のセグメント換算の吸着量は必ずしも分子量に比例しないことが示唆された。また、中角領域の振動は分子量が大きくなるにつれて不明瞭となり、これは HS-PEG-OMe の分子量の増加に伴って溶媒との境界が不均一になるためであると考察された。現在コアシェル球モデル⁴および Pedersen のミセルモデル⁵を用いて、PEG 層の厚みや水和状態を算出中である。

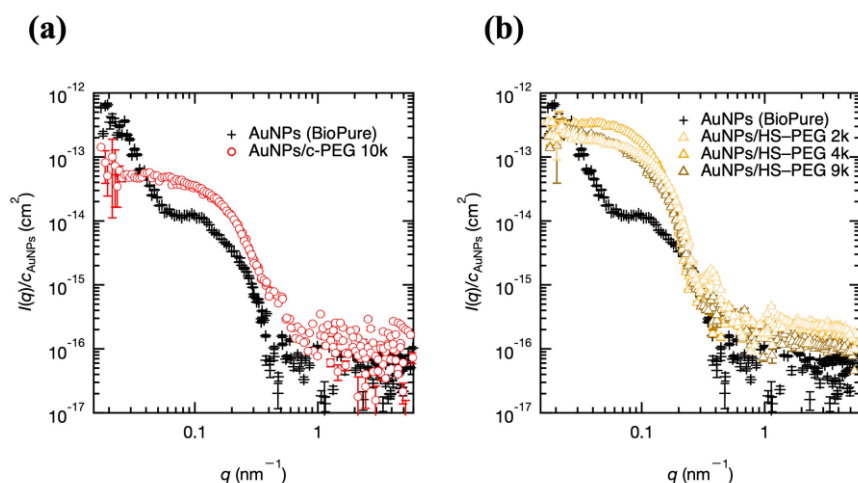


図 1 (a)AuNPs/c-PEG 複合体（分子量は 10k Da）、(b) AuNPs/HS-PEG-OMe 複合体（分子量は 2k, 4k, 10k Da）の散乱曲線

4. 引用(参照)文献等

- (1) Wang, Y.; Yamamoto, T. et al, Nat. Commun. 2020, 11, 6089.
- (2) Oziri, J. O.; Yamamoto, T. et al, Nanoscale Adv. 2022, 4, 532.
- (3) Watanabe, T.; Yamamoto, T. et al, Langmuir 2021, 37, 6974.
- (4) Guinier, A; Fournet, G. Small-Angle Scattering of X-ray, John Wiley and Sons, Inc., London, 1955.
- (5) Pedersen, J. S. J. Appl. Cryst. 2000, 33, 637-640.