

高分子を複合化した金ナノ粒子の凝集・分散状態の時分解解析

(千葉大院・融合科学¹, 愛知教育大・教育², 宇都宮大院・工³)

○森田 剛¹, 桑畑 健司², 上原 伸夫³, 畠山 義清¹, 西川 恵子¹

【序】金ナノ粒子は、分散状態において表面プラズモン共鳴による光吸収を示し赤色を呈する。この状態の金ナノ粒子に、何らかの外部刺激や操作により金ナノ粒子を凝集させると、吸収波長が 675 nm 付近へとシフトし青色を呈する。分散状態の金ナノ粒子に塩を加えると凝集し、溶液が赤から青色へ変化する塩効果は良く知られた例である。

上原らは、ジエチレントリアミン (DETA) を導入した熱応答性高分子である poly(NIPAAm-co(AC-DETA)) 共重合体 (図 1) の水溶液を金ナノ粒子に加えると、分散状態から凝集状態へと変化することを報告している[1]。これは高分子中のアミノ基が金ナノ粒子を凝集させるためである。この熱応答性高分子を被覆した金ナノ粒子は、グルタチオン (図 2) を加えると再分散を起こす。これはグルタチオン中の赤で示したチオール基がアミノ基と置換され、高分子により凝集していた金ナノ粒子の周りに、ある程度の大きさを持つグルタチオンが入り込むことにより金ナノ粒子は再分散すると考えられている[2]。

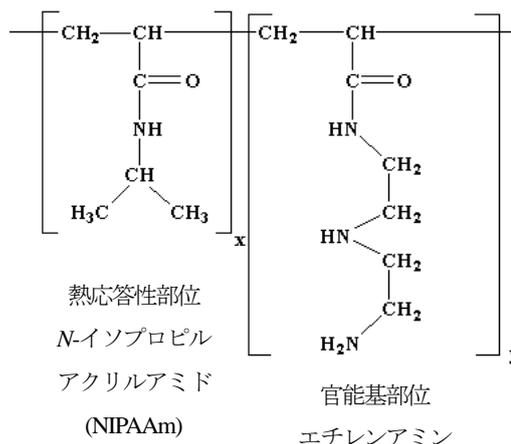


図 1 poly(NIPAAm-co(AC-DETA)) 共重合体

本研究では、高分子を複合化し被覆した金ナノ粒子が凝集状態を形成し、これに、グルタチオンを添加することで分散状態へと変化する粒子間相関を、時間分解の小角 X 線散乱 (SAXS) と紫外-可視吸収のその場同時測定により、溶液中での挙動を明らかにすることを目的とする。本系は、粒子間相関の相違による色彩変化を明瞭に示し、 γ -GTP の検出などに用いられており、検出機構に対し、基礎科学的に検討することも目的とする。

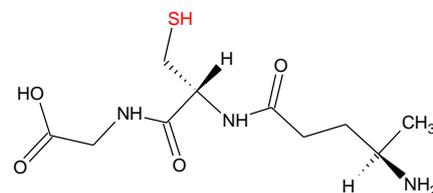


図 2 グルタチオン

【実験】①試料調製 冷蔵保存した金ナノ粒子溶液と熱応答性高分子を室温 (24°C) になるまで放置した。セルの中に攪拌子を入れ、攪拌しながら金ナノ粒子溶液 3.0 mL を加えた。そこに 2 wt% の熱応答性高分子 poly(NIPAAm-co(AC-DETA)) を 1.0 mL 加えた。すると分散していた赤色の金ナノ粒子溶液は凝集し、青色を呈した。次に、グルタチオンのモル濃度を $2 \times 10^{-4} \text{ M}$ にするために、蒸留水 5.0 mL 加えた。

冷蔵保存したグルタチオン (Fw:307.32) を蒸留水に溶かし、 $2.00 \times 10^{-3} \text{ M}$ のグルタチオン溶液を調製した。このグルタチオン溶液 1.0 mL を金ナノ溶液に加え、反応を開始させた。

②SAXS と吸収スペクトル同時測定 高エネルギー加速器研究機構の放射光共同利用実験施設 PF にある BL-15A にて行った。SAXS の時分解測定には、二次元検出器であるイメージングプレートをコマ送りする装置を開発し用いた。反応途中で変化する X 線吸収係数は in situ 測定装置[3]を用い同時測定にてモニターした。吸収スペクトルは、開発したセル[4]と光ファイバー型の光源と分光器を用い、SAXS と同時測定により取得した。反応開始後 105 分まで測定し、開始直後は 1 分刻みにて、その後 5 分刻みにて時分解測定を行った。

【結果と考察】図3に高分子により凝集した状態、グルタチオン添加により再分散した状態、及び、金ナノ粒子のみが入った水溶液の散乱プロファイルを示す。なお、金ナノ粒子の直径は透過電顕により $13 \pm 1.7 \text{ nm}$ と決定されている。球に由来する崩落線状のプロファイルがみられるが、凝集している反応開始後1分の散乱には、図中矢印で示す領域に粒子間干渉に由来する屈曲が観測された。この屈曲は反応の進行とともに消滅し、凝集から分散状態への移行が確認された。

図4に時間分解の吸収スペクトル測定の結果を示す。凝集した粒子が示す 675 nm 付近の吸収が10分程度で徐々に消滅している。一方、 530 nm 付近の吸収が反応開始直後に急激に増大し、その後、ほとんど変化を示さなかった。凝集体が示す吸収帯の変化は遅く、単分散した粒子が示すそれはより瞬時に変化していることが分かった。

図3に示す SAXS プロファイルより、理論散乱関数を用いることで構造因子と形状因子を分離し、凝集状態を形成し粒子間干渉に寄与している金ナノ粒子の割合を解析した。また、図4に示す吸収スペクトルから、凝集体成分である 675 nm と単分散成分である 530 nm の吸光度の変化を読み取った。以上を反応時間に対しプロットしたものが図5である。なお、凝集成分の割合は反応直後を1とし規格化されている。凝集成分は10分程度で急激にその割合を減少させた。その後、大きな変化はなく数%程度の値で一定となった。 675 nm の吸光度の変化はより緩やかで時間変化は一致しない一方で、 530 nm の変化がほぼ対応した。このため、グルタチオン添加後の再分散過程は、高分子によって形成された凝集体からナノ粒子が個々に再分散され、凝集体がより小さな凝集体へ分割されていく機構ではないと考えられる。

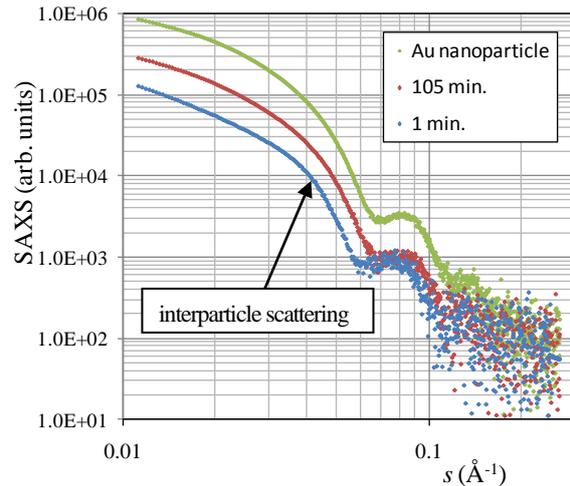


図3 凝集(反応開始後1分)・分散(同105分)状態と金ナノ粒子溶液の SAXS プロファイル

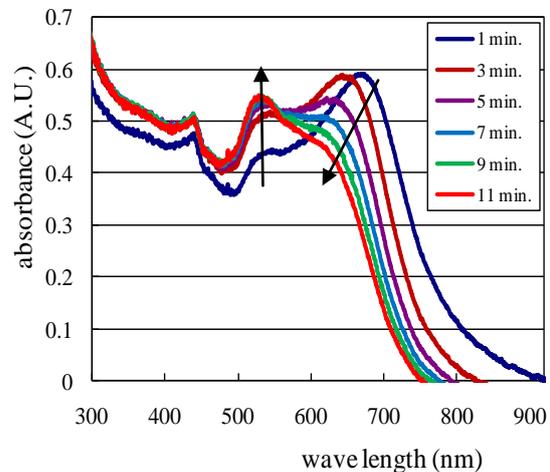


図4 吸収スペクトルの時間変化

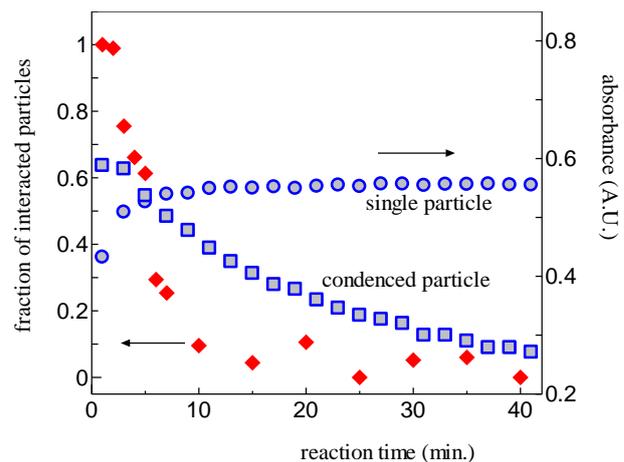


図5 凝集状態を形成した粒子の割合と各吸収波長の吸光度の時間変化

参照文献 [1] K. Okubo, T. Shimada, T. Shimizu, and N. Uehara, *Anal. Sci.* **23**, 85 (2007). [2] N. Uehara, K. Okubo, and T. Shimizu, *Langmuir* **26**, 6818 (2010). [3] T. Morita, Y. Tanaka, K. Ito, Y. Takahashi, and K. Nishikawa, *J. Appl. Cryst.* **40**, 792 (2007). [4] T. Morita, E. Tanaka, Y. Inagaki, H. Hotta, R. Shingai, Y. Hatakeyama, K. Nishikawa, H. Murai, H. Nakano, and K. Hino, *J. Phys. Chem. C* **114**, 3804 (2010).