

アミン基の異なる高分子を複合化した金ナノ粒子の凝集/分散特性

¹千葉大院理, ²宇都宮大院工, ³岡山大理
○小川祐季¹, 上原伸夫², 墨智成³, 森田剛¹

Aggregation/Dispersion property of gold nanoparticles conjugated with copolymers with different amine groups

○Yuki Ogawa¹, Nobuo Uehara², Tomonari Sumi³, Takeshi Morita¹

¹ *Graduated School of Science, Chiba University, Japan*

² *Graduated School of Engineering, Utsunomiya University, Japan*

³ *Department of Science, Okayama University, Japan*

【Abstract】 Gold nanoparticles have unique properties unlike bulk materials, such as specific light absorption, characteristic reactivity and surface plasmon resonance. Using these properties, we observed processes of aggregation/dispersion of gold nanoparticles. We choose water-soluble copolymers [poly(*N*-*n*-isopropylacrylamide-*co*-acryloyldiethylethylamine)] in order to aggregate gold nanoparticles. This is why the copolymers have amine groups which interact with gold nanoparticles. We also choose copolymer having different amine group, [poly(*N*-*n*-isopropylacrylamide-*co*-acryloyltriethyltetramine)], for the comparison. We analyzed dispersion property of gold nanocomposites conjugated with their copolymers using UV-vis spectroscopy, distribution of aggregated/dispersive gold nanoparticles obtained by small angle X-ray scattering and transmission electron microscopy. Furthermore abundance ratio of molecules that are distributed in gold nanoparticle surface was investigated by Raman spectroscopy.

【序】 金ナノ粒子は表面プラズモン共鳴により独特な光吸収を示す。粒子径 10 nm 程度の金ナノ粒子水溶液は分散状態では赤色、凝集状態では近接場の効果により紫～青色を示す。また、金ナノ粒子にはバルクの金とは異なり、窒素原子や硫黄原子と比較的強く相互作用することが知られている。このことにより金ナノ粒子はそれらの元素を持つ高分子とも強く相互作用し、その相互作用させた高分子に応じて機能を付与することができる。上原らはこの金ナノ粒子との機能性高分子複合体に着目し、金ナノ粒子の凝集/分散の制御を行うことで金ナノ粒子に再分散する機能を付与した[1, 2]。本研究では、この時間経過、高分子の違いに伴う変化を検証することを目的とした。

【方法 (実験・理論)】 クエン酸保護した金ナノ粒子の凝集/分散を制御する高分子として、水溶性高分子である *n*-イソプロピルアクリルアミドにポリアミノ基を持つ高分子と共重合させた *N*-イソプロピルアクリルアミド-*co*-アクリロイルジエチレントリアミン(p(NIP-DETA))を用いた[1]。これを分散している金ナノ粒子水溶液に加え、複合化させることで、ジエチレントリアミン基の作用により金ナノ粒子は凝集する[1, 3]。

この状態に硫黄原子を含むグルタチオンを加え、硫黄原子は窒素原子よりも強く金ナノ粒子と相互作用するため、高分子とグルタチオンが置き換わり、また、かさ高い構造を持ち、負電荷を持つ官能基を有するため立体障害と電荷反発により金ナノ粒子は自発的に再分散を起こす。

この過程を紫外可視(UV-vis)吸収法、透過型電子顕微鏡(TEM)観察、X線小角散乱(SAXS)、ラマン分光法を用いて解析した。

これに加え、高分子による違いを検討するため水溶性高分子と共重合させる高分子のアミノ基を1つ多くした N-イソプロピルアクリルアミド-co-アクリロイルトリエチレンテトラミン(p(NIP-TETA))との比較も行なった[2]。

溶液の調製方法は、直径 13 nm の金ナノ粒子溶液 3.0 mL に対し、2wt%の水溶性高分子溶液 20 μ L を加えたもの、もしくは 5wt%DETA 水溶液 1mL と 4 $\times 10^{-3}$ wt%TETA 水溶液 1 mL 加えたものをそれぞれ比較した。

【結果・考察】 金ナノ複合体の凝集/分散を UV-vis 吸収スペクトルから検討すると、Figure 1 のように p(NIP-DETA)を用いた複合体と p(NIP-TETA)を用いた複合体では、アミノ基の多い p(NIP-TETA)を用いた複合体でピークが長波長側にシフトしている。つまり凝集状態と考えられる。この差は金ナノ粒子間の近接場によって生じているため、粒子の分布に特徴的な差異があると考え、粒子間相互作用ポテンシャルを SAXS の構造因子 $S(q)$ から導出した。Figure 2 の結果から、p(NIP-TETA)を用いた複合体は粒子間で強い引力相互作用があるのに対し、p(NIP-DETA)を用いた複合体では逆に反発力が働いていることがわかる。

このように本研究対象である金ナノ粒子複合体は高分子の種類によって凝集度が大幅に変化する。さらに、ラマン分光法を用いて金ナノ粒子表面に存在する高分子について解析し、さらにその金ナノ複合体の再分散過程を Figure 3 のように解析したところ、水溶性高分子溶液のみの系からでは得られなかった振動モードが出現することがわかり、特に 1050 cm^{-1} のピークの出現が顕著に現れていると言える。これは凝集状態の相違と関係があるものと考えられる。

【参考文献】

- [1] N. Uehara, K. Ookubo, T. Shimizu *Langmuir* **26**, 6818-6825 (2010).
 [2] N. Uehara *BUNSEKI KAGAKU* **61**, 535-545 (2010).
 [3] T. Morita, N. Uehara, K. Kuwahata, H. Imamura, T. Shimada, K. Ookubo, M. Fujita, T. Sumi *J. Phys. Chem. C* **120**, 25564-25571 (2016).

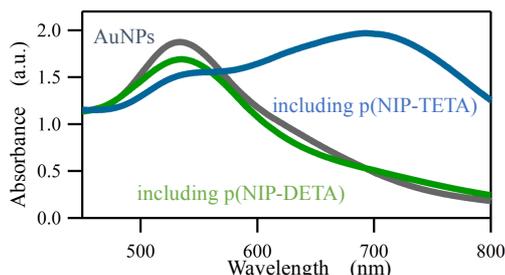


Figure 1. UV-vis absorption spectra of AuNPs, Au nanocomposites including p(NIP-DETA) and including p(NIP-TETA)

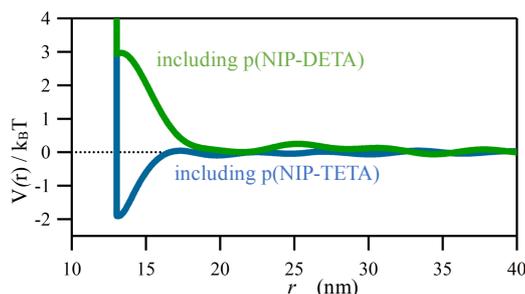


Figure 2. Interaction potential surface between AuNPs conjugated with p(NIP-DETA) and p(NIP-TETA)

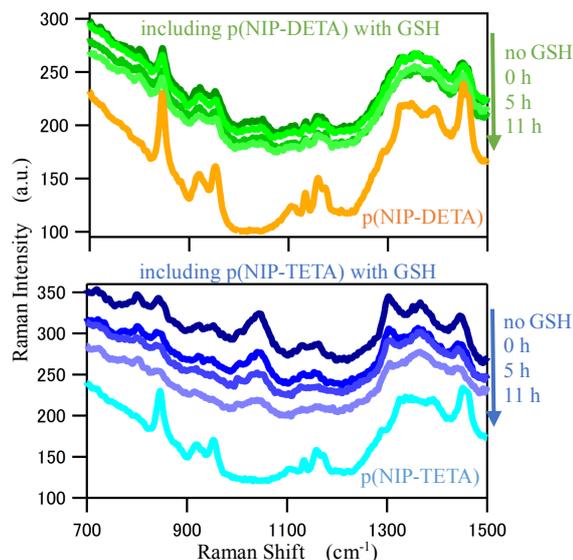


Figure 3. Raman spectra of (a) p(NIP-DETA), Au nanocomposites including p(NIP-DETA) and those with glutathione at 0h, 5h, 11h and (b) p(NIP-TETA), gold nanocomposites including p(NIP-TETA) and those with glutathione.