

Au ナノ粒子表面に吸着した有機分子の化学結合状態

Chemical bonding states for organic molecule adsorbed on Au nanoparticle surface

塚田 千恵^a, 家路 豊成^b, 太田 俊明^b, 八木 伸也^{a,c}
Chie Tsukada^a, Toyonari Yaji^b, Toshiaki Ohta^b, Shinya Yagi^{a,c}

^a名古屋大学大学院工学研究科, ^b立命館大学 SR センター, ^c名古屋大学エコトピア科学研究所
^aGraduate School of Engineering, Nagoya University, ^bThe SR Center, Ritsumeikan University,
^cEcoTopia Science Intsitute, Nagoya University

液中プラズマ法で作製した Au ナノ粒子 (AuNPs) コロイド水溶液にフォスファチジルコリン (PC) 水溶液を加えて分子吸着反応を促したところ、PC 分子が NPs 表面に親水基で吸着して膜を形成し、かつ、その PC 分子を介して NPs が凝集していると推測された。その詳細を明らかにするために、赤外顕微分光測定を行った。AuNPs 表面の PC 分子が疎水基の炭化水素鎖の CH₂ で分子間力を生じ、秩序立った PC 膜の形成や NPs の凝集に寄与していることが分かった。

By mixing phosphatidylcholine (PC) aqueous solution with gold nanoparticle (AuNPs) aqueous solution, which was fabricated by solution plasma method, we prepared AuNPs adsorbed with PC molecules at the hydrophilic group. It is suggested that the PC molecules form a membrane around the AuNPs and promote aggregation of NPs. An infrared microscopic study was carried out to get the details. The results indicate the formation of the ordered membrane and the NPs aggregation, which might be caused by the intermolecular attraction between the hydrophobic CH₂ groups of adjacent PC molecules.

Keywords: Phosphatidylcholine, Au nanoparticle, IR, Hydrophobic group, Intermolecular force

背景と研究目的: Au ナノ粒子 (AuNPs) はがんの温熱療法[1]など医療分野への応用に期待されており、生体内への投与が想定される。よって、AuNPs に生体適合性を持たせることが重要である。一般的な AuNPs の作製手法では分散剤や還元剤が用いられるが、それら試薬が細胞の壊死を引き起こすこともある[2]。最近、行木らは、Au ロッドと NaCl 水溶液のみで NPs を作製する手法を開発した[3]。また、H. Takahashi らは分散剤を用いて AuNPs を作製した場合でも、その NPs 表面に対して、生体細胞膜の脂質二重層を構成する主なリン脂質のフォスファチジルコリン (PC) 分子で修飾すると細胞の壊死が抑えられたことを報告している[4]。したがって、より生体適合性の高い AuNPs を作製するために、液中プラズマ法で NPs を作製した後、PC 分子でその表面を修飾することを試みた。既存の研究結果から、PC 分子は親水基部分で AuNPs 表面に吸着して膜を形成し、その PC 分子を介して NPs 同士が凝集していると予測した[5]。しかし、それら要因の詳細は分かっていない。そこで本研究では、赤外顕微分光法を用いて

AuNPs 表面に吸着した PC 分子の化学結合状態の変化を調べ、NPs 表面の PC 膜や NPs の凝集要因を解明することを目的とした。

実験: 2本のAuロッドをNaCl水溶液中で対向させ、ロッド間にグロー放電によるプラズマを発生させてAuNPsコロイド水溶液を作製した。PC粉末 (Egg由来) をmilli-Q水に溶かした後、遠心分離でPC分子の凝集体を沈澱させた。得られたPC水溶液の上澄み液をAuNPsコロイド水溶液に滴下した後、4°CでPCの分子吸着反応を促した。生成したAuNPsの沈殿物に対して、milli-Q水による複数回のリンスを行い、AuNPs表面に吸着したPCのみを残した。この沈殿物をSiウェハ上に滴下して自然乾燥させた (以後、PC/AuNPs と記す)。また、参照試料として、PCとmilli-Q水を用いて押し出し法で作製したPCリポソーム水溶液をSiウェハ上に滴下し自然乾燥させた試料も作製した (以後、PC と記す)。

赤外顕微分光測定は、立命館大学SRセンター BL-15にて透過法で行った。検出器は50 μ m MCT-Aを用いた。測定領域は20 \times 20 μ m²、分

解能は 4 cm^{-1} 、積算測定回数は500回で行った。

結果、および、考察: Fig. 1にPCとPC/AuNPsに対する $3100\sim 2750\text{ cm}^{-1}$ のIRスペクトルを示す。これらのスペクトルは、この後の議論において結合の振動モードに変化が生じないと考えられる 2873 cm^{-1} の $\nu_s(\text{CH}_3)$ のピーク強度で規格化した。PCのスペクトルには、PC分子の親水基の N-CH_3 に由来する 3009 cm^{-1} : $\nu_{\text{as}}(\text{N-CH}_3)$ 、及び、PC分子の疎水基の炭化水素鎖に由来する 2853 cm^{-1} : $\nu_s(\text{CH}_2)$ 、 2873 cm^{-1} : $\nu_s(\text{CH}_3)$ 、 2923 cm^{-1} : $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ 、 2955 cm^{-1} : $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ の吸収がそれぞれ見られた。PC/AuNPsのスペクトルでは、 N-CH_3 に由来するピークが消失した。これはPC分子がAuNPs表面に N-CH_3 の部分で吸着したことを示すと考えられる。続いて、PCの炭化水素鎖の CH_2 に由来する $\nu_s(\text{CH}_2)$ と $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ のピーク位置に着目すると、PCのスペクトルと比較してPC/AuNPsの各ピーク位置は 3 cm^{-1} と 6 cm^{-1} だけ低波数側にシフトし、それぞれ 2917 cm^{-1} と 2850 cm^{-1} に確認された。さらに、PC/AuNPsの各ピークの半値幅がPCと比較して明白に狭くなっていた。既往の研究において、炭化水素鎖を持つ分子が秩序立つと、 CH_2 に由来するピークの位置の低波数側へのシフトや半値幅の狭まりが生じると報告されている[6]。よって本研究では、Fig. 2のように、親水基でAuNPs表面に吸着したPC分子が、互いの疎水基の炭化水素鎖の CH_2 で分子間力を生じることで、NPsが凝集したと考えられる。さらに、溶媒中に浮遊していたPC分子が、AuNPs表面に吸着したPCに対して、同様に分子間力を生じることで、秩序立った膜を形成したと考えられる。

続いて、Fig. 3にPCとPC/AuNPsに対する $1600\sim 850\text{ cm}^{-1}$ のIRスペクトルを示す。これらのスペクトルは、 1378 cm^{-1} に確認された炭化水素鎖の末端の $\text{umbrella}(\text{CH}_3)$ に由来するピーク強度で規格化した。PCのスペクトルで顕著に見られた 970 cm^{-1} の $\nu_{\text{as}}(\text{N}^+(\text{CH}_3)_3)$ のピークは、PC/AuNPsのスペクトルではほとんど見られなかったことから、PC分子は親水基の N-CH_3 の部分でAuNPs表面に吸着したと考えられる。この結果は $3100\sim 2750\text{ cm}^{-1}$ のIRスペクトルの結果と一致している。次に、PC分子の親水基を構成するリン酸基(PO_4)に由来するピークに着目する。PCのスペクトルでは 1242 cm^{-1} : $\nu_{\text{as}}(\text{PO}_2^-)$ 、 1091 cm^{-1} : $\nu_s(\text{PO}_2^-)$ 、 1067 cm^{-1} : $\nu(\text{C-O-PO}_2^-)$ にピークが見られた。一方で、PC/AuNPsではそれらのピーク強度

が大きく減少したことから、PC分子は PO_4 でAuNPs表面に吸着したと考えられる。以上から、IRの結果からも、PC分子は親水基(N-CH_3 や PO_4)でAuNPs表面に吸着したと言える。さらにPC/AuNPsのスペクトルに注目すると、 $1330\sim 1196\text{ cm}^{-1}$ において、 $18\sim 20\text{ cm}^{-1}$ ずつの間隔で吸収が現れた。既往の研究から、炭化水素鎖を持つ分子が秩序だった場合、上記の領域辺りで、 CH_2 のwagging由来の等間隔の吸収ピークが現れると報告されている[7]。よって、この変化からも、AuNPs表面のPC分子がNPsの凝集やNPs表面の秩序だった膜の形成に寄与していると判断できる。

文 献

- [1] S. Rana, A. Bajaj, R. Mout and V.M. Rotello, *Adv. Drug Deliv. Rev.* **64** (2012) 200.
- [2] E.E. Conner, J. Mwamuka, A. Gole, C.J. Murphy and M.D. Wyatt, *Small* **1** (2005) 325.
- [3] 行木啓記、「トリアルコア～愛知県のプラズマ技術産業応用の取り組み～」プラズマ科学が拓くものづくり新世代 (2013).
- [4] H. Takahashi, Y. Niidome, T. Niidome, K. Kaneko, H. Kawasaki and S. Yamada, *Langmuir* **22** (2006) 2.
- [5] C. Tsukada, T. Tsuji, K. Matsuo, T. Nomoto, G. Kutluk, M. Sawada, S. Ogawa, T. Yoshida and S. Yagi, *IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng.* **76** (2015) 012001.
- [6] Y. Sato, B.L. Frey, R.M. Corn and K. Uosaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **67** (1994) 21.
- [7] W. Hübner and H.H. Mantsch, *Biophys. J.* **59** (1991) 1261.

学会発表

- [1] 塚田千恵、辻琢磨、松尾光一、小川智史、野本豊和、家路豊成、アーリップ・クトゥルク、沢田正博、生天目博文、谷口雅樹、太田俊明、吉田朋子、八木伸也、第28回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム: JSR2015 (ポスター発表)
- [2] C. Tsukada, T. Tsuji, K. Matsuo, T. Nomoto, T. Murai, G. Kutluk, H. Namatame, M. Taniguchi, T. Yagi, T. Ohta, S. Ogawa, T. Yoshida and S. Yagi, 19th Hiroshima International Symposium on Synchrotron Radiation (ポスター発表)

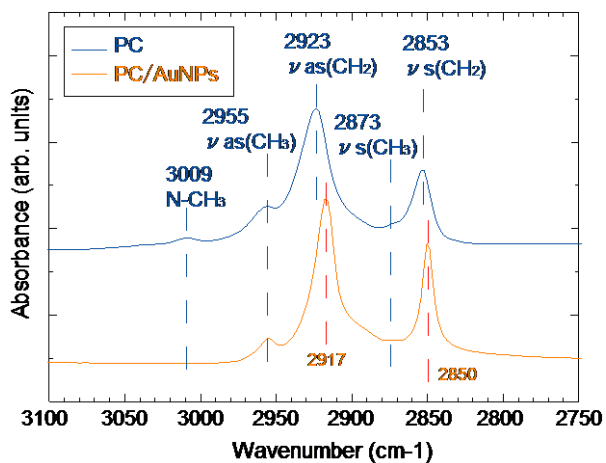


Fig. 1. Infrared microspectrophotometric spectra for PC and PC/AuNPs at 3100~2750 cm^{-1}

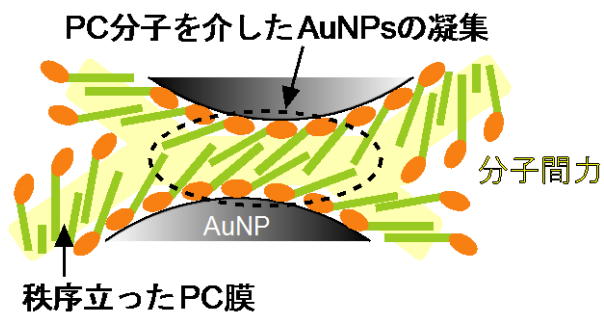


Fig. 2. Adsorption and aggregation model of PC on AuNPs

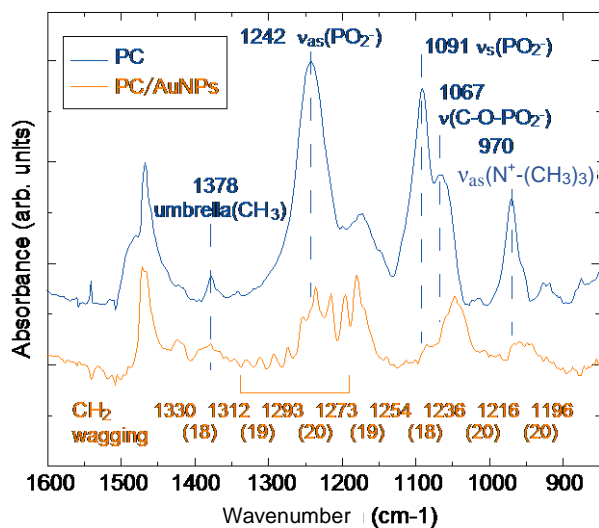


Fig. 3. Infrared microspectrophotometric spectra for PC and PC/AuNPs at 1600~850 cm^{-1}