

チオールリガンドの相分離構造を有する 金ナノ粒子の表面設計

(北大院総化¹・北大電子研²)

○飯田良¹・新倉謙一²・関口翔太²・三友秀之²・居城邦治²

[緒言] 近年、ナノ粒子の高機能化を目指し、粒子表面を複数の機能性リガンドで被覆する研究が盛んに行われている。特に 2 種類のリガンドを規則的に配置させたナノ粒子はリガンドがランダムに配置したナノ粒子とは異なる性質を示すため、粒子の集積化やドラッグデリバリーシステムなどへの応用が期待される。中でも、粒子表面に非対称な性質を持つヤヌス粒子は自己集合構造体の形成や高い細胞膜透過性が期待できる。しかし、ナノ粒子の表面制御には操作が多段階であることや収率が低いといった問題もあった。そこで我々は金ナノ粒子を用いてアルキル基間の疎水性相互作用を利用したチオールリガンドの相分離に注目し、表面状態の制御を試みた。

[実験] クエン酸保護された 5 nm の金ナノ粒子水溶液(6×10^{-7} M, 100 μ L) に 2 種類のリガンド (Fig. 1、E6C3 と E6C11 もしくは E6C3 と C4-E6C11) を様々な割合で混合し表面修飾を行った。同様の修飾反応をメタノール中でも行った。作製した金ナノ粒子を質量分析装置を用いて解析し、金ナノ粒子上のチオールリガンドの相分離の程度を算出した。

[結果・考察] まず、チオールリガンドとして E6C3 と E6C11 を用いて表面修飾し AuNPs の解析を行った。メタノール中でリガンド交換反応を行うと相分離は誘起されず、二つのリガンドはランダムに配置した。水中で行うとある程度相分離し、ドメインを形成した。溶媒の極性による相分離の程度の違いから、水中では E6C3 よりアルキル鎖長が長く疎水性相互作用の強い E6C11 が集まりやすいため相分離が誘起されたと考えられる。一方、水中で E6C3 を一度被覆したのちに E6C11 を添加する段階的なリガンド交換反応を行ったところ、ヤヌス粒子の作製に成功した。これは E6C3 から置換した E6C11 の近傍には E6C11 が疎水性相互作用により集合しやすく、より大きなドメインを形成したためであると考えられる。E6C11 のチオール基の逆末端にアルキル基を導入した C4-E6C11 と E6C3 を用いて同様の実験を行ったところ、これらのリガンドを用いてもヤヌス型粒子を合成できた。

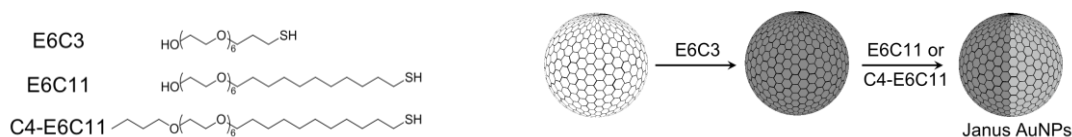


Fig. 1 Chemical structures of ligands Fig. 2 Preparation of Janus AuNPs via stepwise ligand coating

Surface Design of Gold Nanoparticles Coated with Phase Separated Monolayer

R. IIDA¹, K. NIKURA², S. SEKIGUCHI², H. MITOMO² and K. IJIRO² (¹Grad. School of Chemical Science and Engineering, Hokkaido Univ., ²RIES, Hokkaido Univ., iida@poly.es.hokudai.jp)

Property of nanoparticles are dependent on not only the component, but also the surface modification. Design of the surface on nanoparticles is important for their self-assembly or the cell-membrane interactions. Here, we used gold nanoparticles (AuNPs), and we aimed to control the domain structure of ligand molecules on the surface by their phase separation. The phase separation was induced by hydrophobic interaction of alkyl chain. AuNPs were covered with two thiol ligands with different alkyl chain length on various conditions, and the domain formation were analyzed by matrix-assisted laser desorption-ionization mass spectrometry (MALDI-TOF MS). The degree of phase separation in the mixed ligands were strongly dependent on the solvent, length of alkyl chain, mixing procedures.