

課題番号 : F-18-RO-0044
 利用形態 : 技術代行
 利用課題名(日本語) : 金属ナノ粒子の形成を目指した脂質膜を反応場とする化学還元法の開発
 Program Title (English) : Development of chemical reduction of metal nanoparticles using liposomes
 利用者名(日本語) : 島内寿徳, 藤定 禎将, 木村幸敬
 Username (English) : T. Shimanouchi, Y. Fujisada, Y. Kimura
 所属名(日本語) : 岡山大学大学院環境生命科学研究科
 Affiliation (English) : Grad. Schl. Env. Life Sci., Okayama University
 キーワード/Keyword : Au ナノ粒子, リポソーム, 分析

1. 概要(Summary)

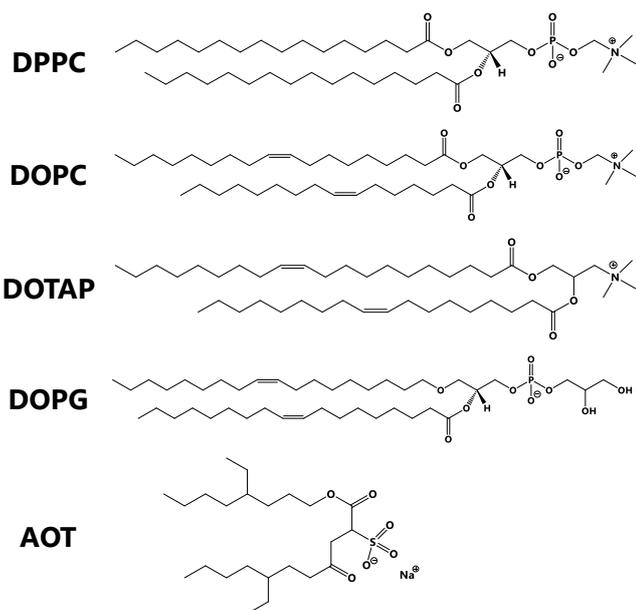
近年, 導電材料, 光学材料, バイオセンサー, 触媒など様々な面での Au ナノ粒子系の利用が期待されている。そこで, Au ナノ粒子の粒径制御も視野に入れて, リポソームを用いた調製手法が可能かどうかを明らかにすることを本研究の目的とする。リポソーム膜上で Au 錯体の化学還元を行い, 形成した Au ナノ粒子の物性ならびに化学特性を評価した。

2. 実験(Experimental)

【利用した主な装置】 X線光電子分光装置

【実験方法】

使用した脂質を以下に示す。Au 錯体として, 親水性 $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を用いた。Au 錯体と脂質との複合薄膜を形成した後, 水和, 凍結・融解により得た多重層リポソームを extrusion 法により粒径を 100 nm に調整した。



Au 錯体/リポソーム懸濁液をアイスバスで 30 分冷却した後, NaBH_4 水溶液 (0.14 M) を加え所定時間攪拌を行った。その後, Cryo-TEM および TEM を用い

て Au ナノ粒子/リポソームの形態観察を行った。また X 線光電子分光法(XPS)を用いて電子状態を検討した。

3. 結果と考察(Results and Discussion)

1. HAuCl_4 の化学還元

親水性 $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を用いて化学還元を行った。本錯体では, $\text{HAuCl}_4/\text{DOPC}$ リポソーム溶液調製時, 還元剤添加前に溶液が赤色を呈した(Fig. 1(a))。この溶液の吸光度を測定したところ, 550 nm 付近に吸収ピークを観測した(Fig. 1(b))。Au ナノ粒子の形成を確認するため TEM 観察したところ, 5 nm 以下の非常に微細なナノ粒子の形成が見られた(Fig. 1(c, d))。これらの結果から, HAuCl_4 は脂質との相互作用により還元されたことが示唆された。

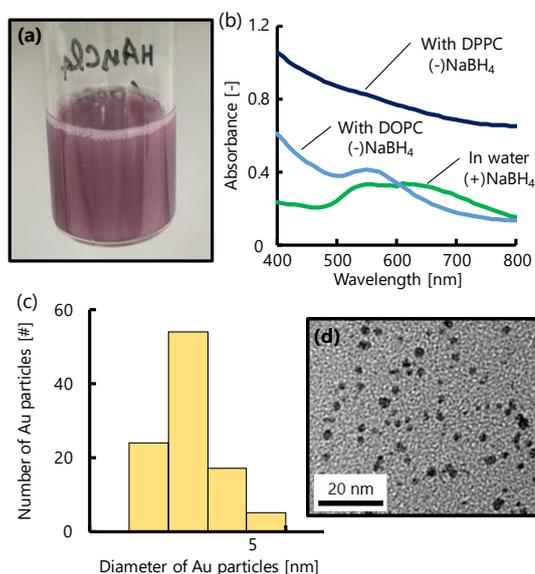


Fig. 1 (a) $\text{HAuCl}_4/\text{DOPC}$ liposome suspension, (b) UV-Vis patterns, (c) diameter distribution of Au nanoparticles, and (d) TEM image.

2. XPS 分析

Fig.1 の実験では還元剤を使用していないため, 脂質膜のみにより還元されたことを示唆している。その

ことを明確にするため、電荷がそれぞれ異なる脂質を用いて、 HAuCl_4 /リポソーム溶液を調製した。その後、XPSを用いて各系の電子状態の検討を行った。測定の結果、双性イオン脂質である DPPC から成るリポソームと陽イオン脂質の DOTAP から成るリポソームでは 0 価の Au のピークが観測された(Fig. 2(a)). Au ナノ粒子が観察された DOPC については今後の再検討が必要である。一方で、陰イオン脂質の DOPG や AOT から成るリポソーム(ベシクル)では 3 価の Au のピークが観測された(Fig. 2(b)).

4. その他・特記事項(Others)

なし。

5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)

なし。

6. 関連特許(Patent)

なし。

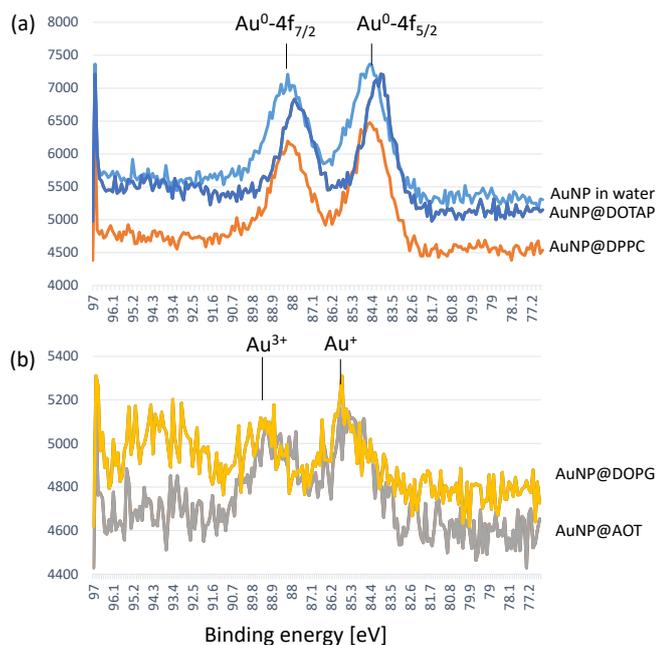


Fig. 2 XPS spectra for Au in the presence of (a) DPPC or DOTAP liposomes, and (b) DOPG or AOT vesicles.

XPS 計測から、脂質による HAuCl_4 の化学還元は、脂質分子の正電荷の有無に起因することが示唆された。 HAuCl_4 は水中で電離し、錯イオン($[\text{AuCl}_4]^-$)を生じる。 $[\text{AuCl}_4]^-$ が双性イオンのリン脂質 DPPC と陽イオン脂質である DOTAP の正電荷と静電的に結合した後、 $\text{Au}^{3+} \rightarrow \text{Au}^0$ へ還元されたと考えられる。一方、陰イオン脂質である DOPG と AOT は、分子内に負電荷しか持たないため $[\text{AuCl}_4]^-$ がリポソームに吸着されず、還元反応が進行しなかったと考えられる。 HAuCl_4 のみでは還元されないことも踏まえると、脂質膜の運動状態(脂質分子の回転運動や脂質膜全体の揺らぎ)が $\text{Au}^{3+} \rightarrow \text{Au}^0$ 還元に寄与していることが推測される。