

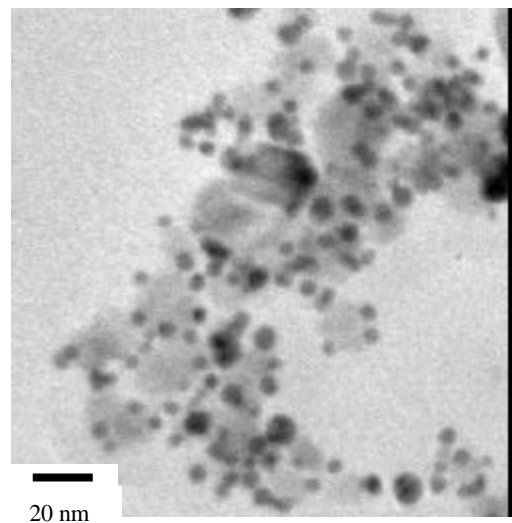
金と磁性酸化鉄が複合したナノ粒子材料の 線による合成

(阪大・工) 山本孝夫、中川 貴、木下卓也、乙咩陽平
 (阪府大工) 興津健二
 (阪大産研) 清野智史、中山忠親、関野徹、新原皓一

緒言】金コロイド、磁性コロイドの研究は古い歴史を持ち、最近はやバイオ研究などの観点から注目されている。金とメルカプト基(-SH)との結合を利用して生体分子(DNA や蛋白質等)を金基板上に配列する技術は、バイオチップの基本技術のひとつである。金ナノ粒子にSH基を介して単螺旋のDNAを繋ぎ、これと相補的な標的DNAと結合すれば、凝集がおり金ナノ粒子の特徴であるプラズモンの色調が変化(赤~青)する。これをDNAの目視検査に使おうとする研究がある。しかし、これは検出だけで標的分子の回収はできない。一方、ミクロンサイズのマグネタイトビーズを細胞分離等に使う技術は既に開発されているが、生体分子と繋ぐために何らかのコーティングが個別に必要である。生体分子への汎用のリンカーと見なせる金と磁性粒子をナノサイズで複合化し、磁性複合ナノ粒子とすれば磁場で捕集できるので、生体分子スクリーニング技術に繋がるはず、というのが本研究のねらいである。しかし、この目的に叶う粒子の条件は厳しい。金表面がSH基結合活性を水中で保つ必要がある。また、将来的に生体内への導入も想定すると毒性物質は使えない。金と鉄の組合せがベストと考えられるが、金の鉄外周への被覆は酸化還元電位の観点からすると逆順である。界面活性剤を駆使した逆ミセル法等でこれは可能だが、金の活性を水中で出すのは難しい。我々は放射線を利用することでこのような粒子の合成に成功した。

実験方法】金イオン、ポリビニルアルコール(PVA)、2-propanolを含む水溶液に、磁性酸化鉄ナノ粒子(γ - Fe_2O_3)を分散させ、ガラス製バイアルビン中に封入した。水溶液を攪拌しながら ^{60}Co 線を室温で数時間照射すると、金/磁性酸化鉄複合ナノ粒子が得られた。試料の分散した水溶液を、磁石で磁性成分と非磁性成分に磁気分離した後、紫外可視吸光度分析、XRD測定を行った。複合粒子の構造を確認するため、TEM観察を行った。生体分子のモデル物質として-SH基を持つトリペプチドであるグルタチオン(GSH)を吸着させた。まず、複合ナノ粒子の分散水溶液にGSHを添加し、2時間攪拌後、磁気分離カラムで粒子を除去した。粒子に吸着したGSHの定量のために、非磁性溶液中に残留したGSHと試薬(DTNB)を反応させ発色させ、UV-vis吸光度測定から濃度を求めた。比較として、線で合成した金ナノ粒子と、PVA添加・無添加の γ - Fe_2O_3 ナノ粒子への吸着量も評価した。

結果と考察】磁気分離した非磁性成分は透明であったが、磁性成分に金の特徴である赤っぽいプラズモン色調が随伴し吸光度測定でも確認された。磁性成分を蒸発乾固した粉末のXRDパターンにはメタルの金が認められた。これら二つの事実は金と酸化鉄の複合化、金だけの粒子の不在を示す。この金-酸化鉄の接合は、80の加熱、2から12のpH変化後も保持された。TEM写真をみると約20nmの γ - Fe_2O_3 粒子の周囲に約5nmの金粒子が多数付着した様子が観察された(図参照)。金の付着率や金ナノ粒子のサイズは、PVA添加量や仕込みの金/鉄比の変化によってある範囲で制御できた。また、金に加え白金とパラジウムも同様の複合粒子を形成すること、 γ - Fe_2O_3 に加え Fe_3O_4 でも金と複合粒子を形成することが確認されている。 γ - Fe_2O_3 と金との組合せの場合、GSHの吸着量は、TEM平均粒径を持つ球形の金粒子を仮定すると、粒子表面 1nm^2 あたり数個と評価された。



線で合成した金/磁性酸化鉄複合ナノ粒子のTEM写真の一例 Au: Fe_2O_3 =1:10 (重量比)

やまもと たかお、なかがわ たかし、きのした たくや、おとめ ようへい、おきつ けんじ、せいの さとし、なかがやま ただちか、せきの とおる、にいはら こういち