



# 金ナノ粒子 Au-GEMA の局所構造解析

阿久津 和宏  
一般財団法人 総合科学研究機構 東海事業センター

## 1. 測定実施日

2014年10月7日 10時 - 14時00分 (1シフト) , BL5S1

## 2. 概要

疎水性尾部に炭化水素鎖  $C_{12}$ 、親水性頭部に糖鎖 (glucosyloxyethyl methacrylate) を有する糖鎖型界面活性剤 ( $C_{12}$ -3.0GEMA) と金ナノ粒子の複合体 (Au-GEMA NP) は、優れた還元触媒活性を有する化合物であり、その触媒活性には金ナノ粒子表面に存在する GEMA の結合状態が深く関係しているものと考えられている。

本研究では、XAFS 法による Au の局所構造解析を行い、Au ナノ粒子表面における GEMA の分布状態の解明を試みた。XAFS データの Fitting 解析の結果から、Au ナノ粒子の表面には硫黄原子が結合していることが明らかとなった。GEMA は糖鎖の末端部に硫黄原子を有しており、その硫黄が金ナノ粒子と相互作用を形成しているものと考えられる。一方で、糖と金ナノ粒子の間には直接的な相互作用は形成されていないことが示された[1]。

## 3. 背景と研究目的

我々は、最近、疎水性尾部に炭化水素鎖  $C_{12}$ 、親水性頭部に糖鎖 (glucosyloxyethyl methacrylate) を有する新規の糖鎖型界面活性剤  $C_{12}$ - $n$ GEMA ( $n$  は糖鎖の数) の合成に成功した (Fig.1)。 $C_{12}$ - $n$ GEMA は、親水部の糖の数を変えることで金ナノ粒子をサイズ選択的に合成することが可能で、また、合成した  $C_{12}$ - $n$ GEMA と金ナノ粒子の複合体 (Au-GEMA

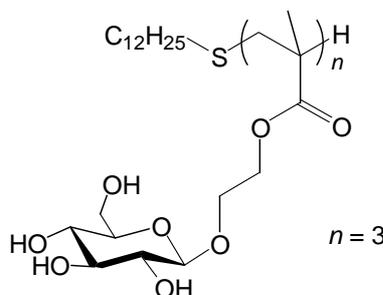


Fig.1 Chemical structure of  $C_{12}$ - $n$ GEMA.

NP) は、*p*-nitrophenol を用いた触媒活性の評価試験により、高い還元触媒活性を有していることが見出された。金ナノ粒子の触媒活性は、サイズが小さいものほど高くなることが知られているが、X線小角散乱 (SAXS) 法及び透過型電子顕微鏡 (TEM) により粒子サイズを見積もったところ、サイズと触媒活性の間に相関は見られなかった。それゆえ、この系では、金ナノ粒子の表面を覆っている C<sub>12</sub>-*n*GEMA が触媒活性に影響を及ぼしていると推察しており、Au ナノ粒子表面における C<sub>12</sub>-*n*GEMA の分布状態を調べることは重要な課題となっている。しかしながら、有機物である C<sub>12</sub>-*n*GEMA に比べて金の電子密度は非常に高いため、X線散乱法では C<sub>12</sub>-*n*GEMA の構造情報を得るのは困難である。

そこで、XAFS 法によりナノ粒子の局所構造解析を実施し、Au と C<sub>12</sub>-3.0GEMA の結合距離・配位数等を見積もることで、Au ナノ粒子表面における C<sub>12</sub>-3.0GEMA の分布状態を推定した。

#### 4. 実験内容

Au-GEMA NP の Au L<sub>III</sub> 端 (11.919 keV) XAFS は、あいちシンクロトロン光センターの XAFS 専用ビームライン BL5S1 に設置された XAFS 装置を用いて、蛍光法により測定した。

スペクトルの測定エネルギー領域は 11.7~13.5 keV 程度で、蛍光 X 線の検出エネルギーは Au の L<sub>α1</sub> (9.713 keV) 及び L<sub>α2</sub> (9.628 keV) を用いた。入射 X 線強度はイオンチャンバー (N<sub>2</sub> ガス)、蛍光 X 線強度は 19 素子 Ge 検出器を用いて測定した。測定試料は、顕微鏡用のスライドガラス表面に金ナノ粒子を塗布したもの (TEM 及び SAXS と同一の試料) を用いた。測定は、常温常圧の大気中で行った。

#### 5. 結果および考察

XAFS データ及びその Fitting 解析の結果を Fig.2 に示す。左は EXAFS 振動スペクトル、右はその動径構造関数である。動径構造関数を見ると、2.0 Å と 2.6 Å にピークが観測されている。このピークは、それぞれ Au-S 及び Au-Au 結合に起因するものであり、従って、Au ナノ粒子の表面は硫黄原子が結合していることが明らかとなった。C<sub>12</sub>-3.0GEMA は糖鎖の末端部に硫黄原子を有して

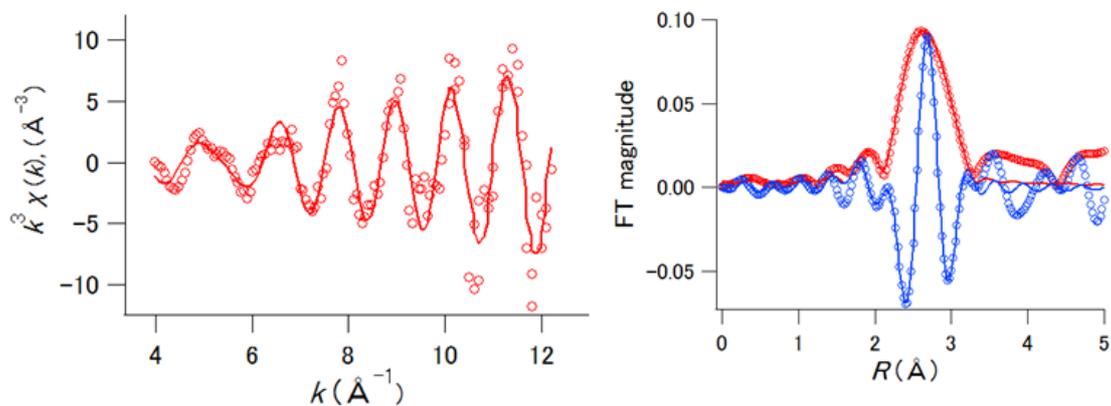


Fig.2 The  $k^3$ -weighted Au-L<sub>III</sub> edge EXAFS oscillation of Au-GEMA NP in dry condition (left) and their corresponding Fourier (right). Circles (○) are experimental data, solid lines (—) are theoretical fit. The phase shift in the FT spectrum was not corrected.

おり、その硫黄が金ナノ粒子表面の Au 原子に結合しているものと考えられる。一方、Au-O に由来するピークは全く観測されていないことから、糖と金ナノ粒子の間で直接的な相互作用は形成されていないことが示された。

また、金ナノ粒子表面に結合した C<sub>12</sub>-3.0GEMA の量を配位数から見積もったところ、加えた C<sub>12</sub>-3.0GEMA の量の 69 %程度であった。従って、金ナノ粒子と直接的な相互作用を形成するのは 69 %程度の C<sub>12</sub>-3.0GEMA であり、それ以外の C<sub>12</sub>-3.0GEMA は Au-GEMA NP の周囲に存在し、ナノ粒子の可溶化や安定化の役割を果たしているものと推測される。

## 6. 今後の課題

今後は、親水部の糖鎖の数を変えた C<sub>12</sub>-*n*GEMA で作成した金ナノ粒子の局所構造解析を行い、糖鎖の数が C<sub>12</sub>-*n*GEMA の分布状態に与える影響を詳しく調べる予定である。

## 7. 参考文献

[1] K. Akutsu, H. Iwase, Y. Nakatani, and T. Yoshimura, *JPS Conf. Proc.*, 2014 (Accepted)