

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 8 日現在

機関番号：15501

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24750069

研究課題名(和文)酸化タングステン表面増強フォトクロミズムを利用したアミノ酸高感度比色センシング

研究課題名(英文) Colorimetric sensing of amino acids based on a surface-enhanced photochromic phenomena (SEPP) of tungsten(VI) oxide nanoparticles.

研究代表者

安達 健太 (ADACHI, KENTA)

山口大学・理工学研究科・准教授

研究者番号：80535245

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：酸化タングステン(WO₃)は、紫外光を照射する事によって着色する特性(フォトクロミズム)を示すため、注目を集めている発色体のひとつである。本研究ではWO₃フォトクロミズムを利用した誘導体化を必要としない -アミノ酸化合物(-AA)の新規比色センシング法の開発を行なった。 -AA/WO₃ナノコロイド水溶液におけるフォトクロミズム増強は、WO₃ナノコロイド粒子表面に吸着した -AAのみに起因すること(表面増強フォトクロミズム)を実験的に明らかにした。

研究成果の概要(英文)：We have demonstrated, for the first time, the use of surface-enhanced photochromic phenomena for sensitive label-free -amino acid (-AA) sensing using the WO₃ colloid nanoparticles as a colorimetric probe. A good linear correlation between the initial coloration rate and the surface concentration of -AA on the WO₃ can be obtained over 3 orders of magnitude, and a low detection limit for -AA of ca. 9.0×10^{-12} mol dm⁻² (1.0×10^{-6} M at pH 2) can be achieved.

研究分野：分析化学

キーワード：分析化学 アミノ酸 センシング ナノ粒子 フォトクロミズム ポリオキシメタレート 吸着

1. 研究開始当初の背景

タンパク質の基本構成成分であるアミノ酸は、動植物の生体活動において重要な役割を果たしている。例えば、人間成人における総血漿アミノ酸は約40種類のアミノ酸で構成されており、そのアミノ酸濃度は、摂取タンパクの分解、体内タンパクの分解、非必須アミノ酸合成とタンパク合成など常に動的平衡状態にある。種々アミノ酸濃度を敏速に分離・定量することで、生体内におけるアミノ酸の動態と平衡状態に関する情報を得ることができる。アミノ酸分析法としてニンヒドリン発色法やプレカラム誘導体化による高速液体クロマトグラフ分析法などが知られている。しかし、これら手法では煩雑な前処理が必要であるため、簡便・高感度な新規アミノ酸分離分析方法が要望されている。そこで本研究にて「酸化タングステンナノコロイド粒子の表面増強フォトクロミズム特性を利用した前処理を必要としない新規アミノ酸分離検出方法の開発」を実施する着想に到った。

2. 研究の目的

無機半導体材料のひとつである酸化タングステン(WO_3)は、自身のバンドギャップ以上の光エネルギーの照射($< 400 \text{ nm}$)により、励起電子とホールを生成する。その後の特定カチオン種と励起電子の共挿入により、可逆的な色調変化、いわゆる、フォトクロミズム特性を示す。

この WO_3 のフォトクロミズムは、特定の極性置換基を有する有機分子が WO_3 表面に吸着することで増強すると報告されている。アミノ酸とは異なるが、申請者らは、近年 WO_3 コロイド粒子と変性 β -グルコースを複合化させることで WO_3 のフォトクロミズムが飛躍的に増強することを発見しており、表面増強フォトクロミズムに関する重要な知見を取得している。【K.Adachi et al. *RSC Adv.*, 2012】

本研究では、まずアミノ酸化合物表面吸着に伴う WO_3 表面増強フォトクロミズムに関する基礎的研究を推進した。得られた研究成果を展開することで、検出原理として WO_3 表面増強フォトクロミズム(比色検出)そして新しいアミノ酸化合物分離分析法に関する開発指針を得るべく研究活動を実施する。

3. 研究の方法

酸化タングステンのフォトクロミズムを利用した前処理を必要としない新規アミノ酸分離検出方法の構築を研究目的とし、以下の【合成】・【計測】に分類される2つの基本計画を実施する。

【合成】アミノ酸高感度センシングに適した WO_3 コロイド粒子の合成・評価技術の確立

WO_3 コロイド粒子の形態(サイズ、表面積、

形)や結晶(形、サイズ)の制御は、電気泳動時におけるアミノ酸の擬固定相としての能力、そして表面増強フォトクロミズムに大きな影響を与える。アミノ酸高感度センシングに適した WO_3 コロイド粒子の合成技術の確立に注力し、アミノ酸吸着に伴う表面増強フォトクロミズムの評価を実施する。

【計測】アミノ酸吸着表面増強フォトクロミズムの定量的理解

WO_3 のフォトクロミズムは、アミノ基、カルボキシル基などの極性置換基を有する有機分子が WO_3 表面に吸着することで増強することが報告されているが、そのメカニズム、及び定量的理解は、未だ十分に得られていない。そこで本研究では、 WO_3 コロイド粒子表面への種々アミノ酸吸着・会合挙動と表面増強フォトクロミズムとの関連を紫外可視吸光度法、及び高速液体クロマトグラフィ法を用いて調査する。

4. 研究成果

【合成】アミノ酸高感度センシングに適した WO_3 コロイド粒子の合成・評価技術の確立

申請者らは、これまでにシリカゾルゲル反応において有機酸・塩基触媒を用いた際の加水分解反応、脱水縮合反応過程における中間体構造の安定度の違いを利用することで、最終生成物の形態、及び力学特性をコントロールできることを明らかにしている。

【K.Adachi et al. *J. Sol-Gel Sci. Tech.* 2009, *Polym. Int.*, 2010】

アミノ酸高感度センシングに適した WO_3 コロイド粒子の合成・評価技術の確立を指向し、比較的安価なタングステン酸ナトリウムを出発材料とした WO_3 ナノコロイド粒子の合成手法を確立した。合成した WO_3 ナノコロイド粒子のキャラクタリゼーションの結果、主として三酸化タングステン2水和物($\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)結晶から構成されていることが判明した。(図1、2)また、バンドギャップエネルギーは、3.21 eVであり、この値は文献値と一致した。(図3)しかし、BET表面積が、 $11.8 \text{ m}^2/\text{g}$ と小さいため、今後 WO_3 ナノコロイド粒子の表面積向上に関する新たな検討が必要であると考えている。

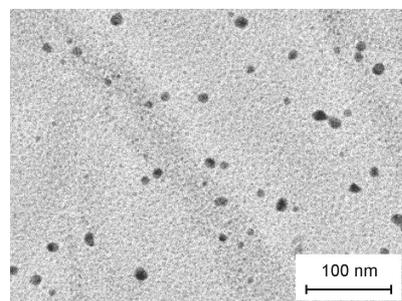


図1 作成した WO_3 ナノコロイドのTEMイメージ

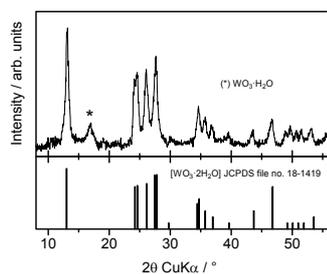


図2 作成した WO₃ ナノコロイドの XDS パターン

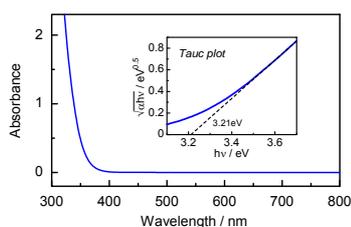


図3 WO₃ ナノコロイド水溶液の紫外可視吸収スペクトル (挿入図: Tauc プロット)

【計測】アミノ酸吸着表面増強フォトクロミズムの定量的理解

高速液体クロマトグラフィーを用いて、移動相溶媒の極性、溶媒の WO₃ への配位能の変化に伴うアミノ酸吸着・会合挙動の変化、及びフォトクロミック挙動への影響を定量的に観察した。

上記の合成した WO₃ ナノコロイド粒子を用いて、ナノコロイド粒子表面へのアミノ酸吸着挙動と表面増強フォトクロミズムとの関係を調査した。まず、親水性と疎水性のバランスを考慮し天然アミノ酸化合物群の中から L-フェニルアラニン(Phe)を選択した。(図4) Phe は静電的相互作用を駆動力として WO₃ ナノコロイド粒子表面に単分子吸着することが判明した。興味深いことに、WO₃ ナノコロイド粒子水溶液のフォトクロミズム強度と粒子表面に吸着した Phe 量との間に、直線関係が確認された。(図5) また、その他天然 α-アミノ酸可能物に関しても、Phe と同様に吸着量とフォトクロミズム強度との関係性が示された。

この結果は、高感度なアミノ酸化合物比色センシングを達成するうえで極めて重要な知見であった。

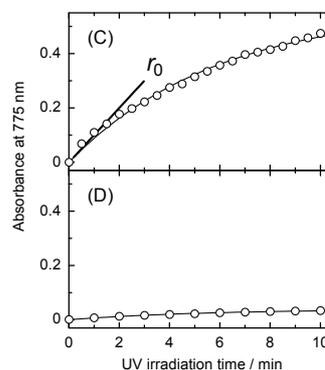
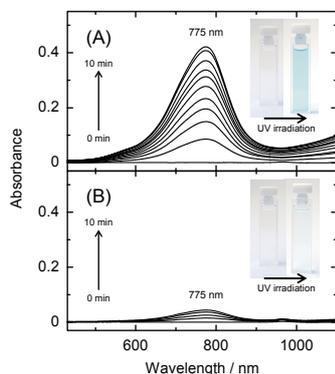


図4 紫外線照射に伴う WO₃ ナノコロイド水溶液の可視吸収スペクトル変化(上段)と吸光度タイムプロファイル(下段) (A), (C): L-フェニルアラニンあり (B), (D): L-フェニルアラニンなし

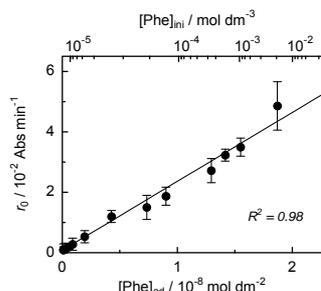


図5 WO₃ ナノコロイド水溶液の初期着色速度 (r_0) と L-フェニルアラニン表面吸着濃度 ($[Phe]_{ad}$: 下軸) および初期添加濃度 ($[Phe]_{ini}$: 上軸) との関係

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計8件)

(1) K. Adachi, S. Toyomura, Y. Miyakuni, S. Yamazaki, K. Honda, T. Hirano
Dioxomolybdenum(VI) and Dioxotungsten(VI) Complexes: Efficient Catalytic Activity for Crosslinking Reaction in Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer / Alkoxysilane Composites
Polym. Adv. Technol., 査読有り, 26 巻, 2015, 597-605.
DOI: 10.1002/pat.3491

(2) K. Adachi, K. Watanabe, S. Yamazaki
pH-Responsive Switchable Aggregation Phenomena of Xanthene Dyes Adsorbed on Tungsten(VI) Oxide Colloid Surface
Ind. Eng. Chem. Res., 査読有り, 53 巻, 2014, 13046-13057.
DOI: 10.1021/ie5018817

(3) N. Kanetada, C. Matsumura, S. Yamazaki, K. Adachi
Mechanism of Peripheral Substituent Effects on Adsorption-Aggregation Behaviors of Cationic Porphyrin Dyes on Tungsten(VI) Oxide Nanocolloid Particles
ACS Appl. Mater. Interfaces, 査読有り, 5 巻, 2013, 12991-12999.
DOI: 10.1021/am403751t

(4) S. Tanaka, K. Adachi, S. Yamazaki
Surface-Enhanced Photochromic Phenomena by
Phenylalanine Adsorbed on Tungsten Oxide
Nanoparticles: A Novel Approach for
"Label-Free" Colorimetric Sensing
Analyst, 査読有り、138 巻、2013、2536-2539.
DOI : 10.1039/c3an36650b

(5) S. Yamazaki, T. Yamate, K. Adachi
Photocatalytic Activity of Aqueous WO₃ Sol for
the Degradation of Orange II and 4-Chlorophenol
Appl. Catal. A-Gen., 査読有り、454 巻、2013、
30-36.
DOI : 10.1016/j.apcata.2012.12.038

(6) T. Seyama, K. Adachi, S. Yamazaki
Kinetics of Photocatalytic Degradation of
Trichloroethylene in Aqueous Colloidal Solutions
of TiO₂ and WO₃ nanoparticles
J. Photochem. Photobiol. A Chem, 査読有り、
249 巻、2012、15-20.
DOI : 10.1016/j.jphotochem.2012.09.001

(7) K. Adachi, S. Tanaka, S. Yamazaki, H.
Takechi, S. Tsukahara, H. Watarai
Chirality Induction and Amplification in
Methylene Blue H-Aggregates via D- and
L-Phenylalanine Pre-Adsorbed on the Tungsten
Oxide Nanocolloid Surface
New J. Chem., 査読有り、36 巻、2012、
2167-2170.
DOI : 10.1039/c2nj40415j

(8) S. Yamazaki, Y. Fujiwara, S. Yabuno, K.
Adachi, K. Honda
Synthesis of Porous Platinum-Ion-Doped
Titanium Dioxide and the Photocatalytic
Degradation of 4-Chlorophenol under Visible
Light Irradiation
Appl. Catal. B-Environ., 査読有り、121-122 巻、
2012、148-153.
DOI : 10.1016/j.apcatb.2012.03.026

〔学会発表〕(計31件)

(1) 安達健太 (他2名、2番目)
可視光応答型銅イオン修飾酸化チタンの光
触媒活性に影響する因子、日本化学会 第94
春季年会、2015年3月27日、日本大学(千
葉県船橋市)

(2) 安達健太 (他2名、2番目)
グリコール酸を分散剤とした酸化タングス
テン/メチルセルロース複合膜のフォトクロ
ミック特性、日本化学会 第94春季年会、2015
年3月27日、日本大学(千葉県船橋市)

(3) 安達健太
無機半導体表面における有機化合物のふる
まいが拓く高感度光センシング、光機能材料

開発シンポジウム、2014年12月12日、山口
大学(山口県山口市)

(4) 安達健太 (他2名、2番目)
酸化タングステンを用いた色素増感型太陽
電池の性能に及ぼすポルフィリン色素構造
の影響、2014年日本化学会中国四国支部大会、
2014年11月19日、山口大学(山口県山口市)

(5) 安達健太 (他2名、2番目)
酸化チタン光触媒による水からの酸素発生口
度に及ぼす焼成条件の影響、2014年日本化学
会中国四国支部大会、2014年11月19日、山
口大学(山口県山口市)

(6) 安達健太 (他2名、2番目)
渦巻流によるシリカゲル螺旋構造誘起、2014
年日本化学会中国四国支部大会、2014年11
月19日、山口大学(山口県山口市)

(7) 安達健太 (他2名、2番目)
ローダミン色素/血清アルブミン包接錯体の
分光学的評価、2014年日本化学会中国四国支
部大会、2014年11月19日、山口大学(山口
県山口市)

(8) 安達健太 (他3名、2番目)
可視光照射下における金属イオンドーブ型
と表面修飾型酸化チタンの光触媒特性の比
較、2014年光化学討論会、2014年10月13
日、北海道大学(北海道札幌市)

(9) 安達健太 (他2名、1番目)
酸化タングステン・ナノコロイド表面上に形
成したローダミン色素会合体のpH応答性
による構造転移、日本分析化学会第63年会、
2014年9月19日、広島大学(広島県東広島
市)

(10) 安達健太 (他2名、2番目)
アミノ酸化合物吸着に伴う酸化モリブデン
の特異的フォトクロミズム、日本分析化学会
第63年会、2014年9月19日、広島大学(広
島県東広島市)

(11) 安達健太
無機半導体表面における種々有機化合物の
ふるまい~分析化学への応用を指向して~、
日本分析化学会第63年会、2014年9月17日、
広島大学(広島県東広島市)

(12) 安達健太 (他4名、1番目)
ジオキソモリブデン(VI)-ジケトン錯体触
媒によるエチレン-酢酸ビニル共重合体/アル
コキシシラン複合材料のエステル交換架
橋反応、日本ゾルゲル学会 第12回討論会、
2014年8月7日、つくば国際会議場(茨城県
つくば市)

(13) 安達健太 (他2名、2番目)

細状ミセルを鋳型としたシリカフィブリル作製時における渦巻流による螺旋誘起効果、日本ゾルゲル学会 第 12 回討論会、2014 年 8 月 7 日、つくば国際会議場(茨城県つくば市)

(14) 安達健太 (他 4 名、3 番目)

Pt、Cr、Cu イオンを含有した多孔質な可視光応答型酸化チタンの光触媒活性、日本化学会 第 93 春季年会、2014 年 3 月 28 日、名古屋大学(愛知県名古屋市)

(15) 安達健太 (他 3 名、3 番目)

酸化タングステン/メチルセルロース複合膜のフォトクロミック特性に及ぼす水と有機添加物の影響、2013 年光化学討論会、2013 年 9 月 12 日、愛媛大学(愛媛県松山市)

(16) 安達健太 (他 3 名、3 番目)

可視光応答型白金イオンドープ酸化チタン薄膜によるアセトアルデヒドの光触媒分解、2013 年光化学討論会、2013 年 9 月 12 日、愛媛大学(愛媛県松山市)

(17) 安達健太 (他 6 名、1 番目)

酸化タングステン表面に吸着したアミノ酸により誘起されたメチレンブルー色素会合体超分子キラリティー、日本ゾルゲル学会 第 11 回討論会、2013 年 8 月 2 日、広島大学(広島県東広島市)

(18) 安達健太 (他 2 名、2 番目)

日本ゾルゲル学会 第 11 回討論会 フォトクロミック特性を有する酸化タングステン/シリカ複合材料の作製: アルカリ金属塩添加の影響、日本ゾルゲル学会 第 11 回討論会、2013 年 8 月 2 日、広島大学(広島県東広島市)

(19) K. Adachi (他 3 名、2 番目)

Adsorption-Aggregation Equilibria of Water Soluble Porphyrins Adsorbed on the Tungsten Oxide Colloid Surface: Effect of Peripheral Substituents、7th International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (M&BE7)、2013 年 3 月 18 日、福岡国際会議場(福岡県福岡市)

(20) 安達健太

ゾルゲル反応を利用した有機・無機ハイブリッド材料の創製とその反応戦略、日本分析化学会 中国四国支部 周南地区講演会、2012 年 12 月 7 日、徳山積水工業株式会社(山口県周南市)

(21) K. Adachi (他 3 名、2 番目)

Photocatalytic Degradation of Gaseous Trichloroethylene on Platinum-ion-doped TiO₂、7th Asian Photochemistry Conference 2012 (APC2012)、2012 年 11 月 13 日、大阪大学(大阪府吹田市)

(22) K. Adachi (他 3 名、2 番目)

Label-free Photochromic Sensing of Amino Acids Based on Tungsten Oxide Nanoparticles、7th Asian Photochemistry Conference 2012 (APC2012)、2012 年 11 月 13 日、大阪大吹田市学(大阪府)

(23) K. Adachi (他 3 名、2 番目)

Fabrication of Highly Transparent WO₃/Methyl Cellulose Film and Its Photochromic Response、7th Asian Photochemistry Conference 2012 (APC2012)、2012 年 11 月 13 日、大阪大学(大阪府吹田市)

(24) 安達健太 (他 3 名、2 番目)

in-situ ゾルゲル反応を用いた WO₃/SiO₂ ハイブリッドの合成とフォトクロミック特性、2012 年 日本化学会西日本大会、2012 年 11 月 10 日、佐賀大学(佐賀県佐賀市)

(25) 安達健太 (他 4 名、3 番目)

フタロシアニン - 酸化チタン色素増感型太陽電池の軸配位子の影響、2012 年 日本化学会西日本大会、2012 年 11 月 10 日、佐賀大学(佐賀県佐賀市)

(26) 安達健太 (他 3 名、2 番目)

酸化タングステン表面におけるポルフィリン色素の吸着・自己会合挙動: メソ位置換基の影響、日本分析化学会 第 61 年会、2012 年 9 月 19 日、金沢大学(石川県金沢市)

(27) 安達健太 (他 3 名、2 番目)

酸化タングステン/アミノ酸水溶液のフォトクロミズム挙動の速度論的考察、日本分析化学会 第 61 年会、2012 年 9 月 19 日、金沢大学(石川県金沢市)

(28) 安達健太 (他 4 名、3 番目)

酸化タングステンコロイド/メチルセルロース複合膜における粒子分散性の制御とそのフォトクロミック特性、2012 年光化学討論会、2012 年 9 月 13 日、東京工業大学(東京都目黒区)

(29) 安達健太 (他 3 名、2 番目)

白金イオンドープ酸化チタンを用いた気相系トリクロロエチレンの可視光分解、2012 年光化学討論会、2012 年 9 月 13 日、東京工業大学(東京都目黒区)

(30) 安達健太 (他 3 名、2 番目)

多孔質な金属イオンドープ可視光応答型酸化チタンの合成、2012 年光化学討論会、2012 年 9 月 13 日、東京工業大学(東京都目黒区)

(31) 安達健太 (他 4 名、1 番目)

無機酸化物コロイド表面における色素の吸着・会合現象を利用したアミノ酸化合物キラリ認識、第 72 回分析化学討論会、2012 年 5

月 19 日、鹿児島大学（鹿児島県鹿児島市）

〔図書〕(計 1 件)

(1)安達健太 他、シーエムシー出版、第 4 章
光応用 「WO₃ フォトクロミズムとその応用」
「ゾル-ゲル法の最新応用と展望」(監修：野
上正行)、2014、199-204.

〔その他〕

研究室ホームページ：

<http://www.materchem.sci.yamaguchi-u.ac.jp/>

6 . 研究組織

(1)研究代表者

安達 健太 (KENTA ADACHI)

山口大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号：8 0 5 3 5 2 4 5