

令和 4 年 6 月 17 日現在

機関番号：13301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05521

研究課題名(和文) ナノキラル光電場の制御とキラル分光分析応用

研究課題名(英文) Chiroptical analysis using controlled chiral nano-optical field

研究代表者

西山 嘉男 (Nishiyama, Yoshio)

金沢大学・物質化学系・准教授

研究者番号：40617487

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：キラルな金ナノ粒子を合成し、熱レンズCD法を用いることでそのCD特性を評価することに成功した。また、そのCD信号はキラルな分子(アミノ酸)の共存下で変化し、キラル検出能があることを確認した。さらに、スペクトル干渉を利用して楕円率を検出する、新規光学活性測定装置を開発し、可視および近紫外の波長領域(350-800nm)でのCD測定および旋光度測定(精度数ミリ度)を時間1秒で実現することに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

生体分子などを評価する上で必要な不可欠な測定法となっている、円二色性測定装置を新しい原理に基づいて、現有装置の性能を上回る高速化を実現できた。これは、時々刻々と変化する生体内の化学反応を計測する上で有効であり、新たな分析技術として発展していくことが期待される。また、キラルな金ナノ粒子がキラル分子の検出能を示したことは、金ナノ粒子の電場増強効果や非線形光学特性と合わせた微小領域でのキラル検出に高い効果を発揮すると期待される。

研究成果の概要(英文)：Chiral gold nanoparticles(AuNPs) were synthesized and their circular dichroism (CD) properties can be successfully evaluated by thermal CD method. The CD signals were modified in the presence of chiral molecules, demonstrating that the prepared AuNPs has the chiral detection capability. We also developed the novel CD system using spectral interferometry that achieve CD spectra in 1 second.

研究分野：分光分析化学

キーワード：キラル 円二色性 プラズモン 非線形

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

金や銀といった貴金属のナノ粒子は自由電子の集団振動であるプラズモンがナノスケールの空間に閉じ込められることによって、特異な光学特性を示す。周囲の屈折率に応じたプラズモン共鳴波長の変化やナノ粒子近傍で起こる表面増強効果は代表的な特性としてよく知られているが、近年になって巨大な円二色性(CD)が報告され、キラルな光学物性においても特異であることが明らかとなっている。

一方、キラルな分子特有の性質である CD は、旋光性(OR)と同様に汎用的な分光分析法である反面、その光学応答は非常に小さく極微量の試料の計測や高速測定などは極めて困難である。そのため、貴金属ナノ構造で生じるプラズモン共鳴を利用するなどこれまでとは異なるアプローチでのキラル試料の分光分析の高感度化が期待されている。

2. 研究の目的

本研究では、金属ナノ粒子がもたらすナノキラル電場をキラル分子の高感度検出に利用することを目的として、キラル金属ナノ粒子の光学物性を制御するとともに、新たなキラル分光測定法と組み合わせることで、高感度キラル光学測定法を開発する。

3. 研究の方法

ナノキラル電場の発生源として、キラルなナノ粒子を既報の seed-growth 法により合成した。この際、キラル源として L-, D-システインを用いてキラルナノ粒子を合成し、その光学特性を CD スペクトル測定、熱レンズ CD 測定により評価した。

また、高感度キラル分光法として、偏光子による楕円率解析とスペクトル干渉法を組み合わせた測定法を開発した。この測定法では、直線偏光を入射したときにキラルな試料が発生させる直交偏光成分(I_{\perp})を検出し、そのスペクトル干渉信号の強度と位相から CD と OR を抽出する。この際、マイケルソン干渉計などを用いる通常のスペクトル干渉法とは異なり、複屈折結晶を用いることで干渉する二つの光の光路が同一であり、干渉計特有の位相の揺らぎを抑制することが可能となる。この共通光路スペクトル干渉型光学活性測定(common-path spectral-interferometry optical activity; CPSI-OA)は、図 1 に示すように偏光光学素子と汎用的な白色光源、CCD 分光検出器を組み合わせるだけで可能であり、単一のスペクトル干渉波形から CD と OR を計測することが可能である。そのため、高額な市販の CD 分光光度計と比べて、劇的な低コスト化でキラル分析が実現可能である。

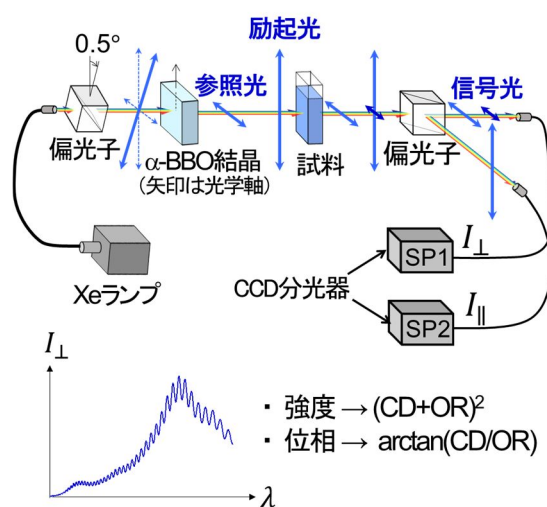


図 1. 共通光路スペクトル干渉型光学活性測定 (CPSI-OA) 装置

4. 研究成果

(1) キラル金属ナノ粒子の光学特性評価

既報に合成した金ナノ粒子は 100 ミリ度を超える CD 信号強度が観測された。一方で、粒径が数十 nm 以上となる貴金属ナノ粒子では、吸光度や CD 信号に吸収の寄与だけでなく散乱(CD の場合には OR に相当)の寄与が混在することが示唆されている。そのため、吸収による寄与を直接評価できる熱レンズ CD 測定を行った。左右円偏光を照射したときに得られる熱レンズ信号の強度差から CD 信号を評価した結果、CD スペクトルとは異なるピーク波長を示し、散乱による寄与が変化を与えていることを実証した(図 2)。また、3 次の非線形分光法である TG 測定においても、二つの励起パルスを直交偏光とすることで、キラルな光学応答をマイクロ秒の時間スケールで観測することができた。また、キラルなアミノ酸を添加した際には、CD 信号に変化が観測され、キラル検出能を有することが示唆された。

R-, S-酒石酸ニッケルを用いた CPSI-OA の原理実証実験では、数秒以内で市販の CD 分光計で測

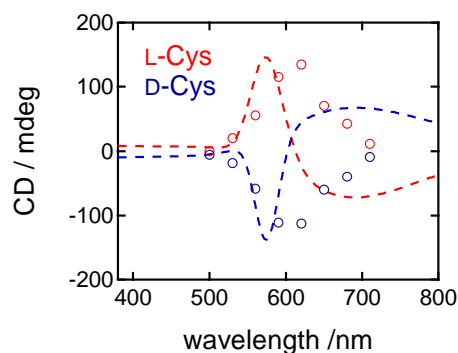


図 2. キラル金ナノ粒子の熱レンズ CD 信号。点線は CD 分光光度計で測定した CD スペクトル。

定されるスペクトル形状を再現し、高速での CD スペクトル測定に適用できる性能が示された。また、通常のスペクトル干渉法は位相揺らぎが顕著になる紫外の波長領域には適用できないが、現在の CPSI-0A 装置は近紫外の波長領域まで低ノイズで測定可能である。そのため、現在の測定感度を決定している光源部、検出部を更新することでより短波長の中紫外、遠紫外領域まで測定を拡張できると期待される。一方、短時間での計測が可能である CPSI-CD をキラル金属錯体 (S-リンゴ酸パラジウム) の形成反応に適用したところ、10 秒以内で進行する反応の速度定数が定量でき、反応解析法としての有効性を実証した (図 3)。また、キラル分子の相互作用解析として、抗炎症薬であるケトプロフェンと血清アルブミンとの複合体形成の検出に CPSI-0A を適用し、近紫外に現れる誘起 CD のスペクトルを観測した。また、紫外光の連続照射により CD 強度は減少し、ケトプロフェン (HKP) の分解によるキラリティの消失を実時間で計測することに成功した。また、さらに紫外光を照射することで CD 強度のノイズが顕著になり、分解後に別の反応過程が存在することが示唆された。

(3) ケトプロフェン (HKP) の光生成物の会合形成ダイナミクス

ケトプロフェンの光解離後に伴う光学特性の変化を解析するために、過渡回折格子 (TG) 法を適用した。格子波数を変えて信号を得た結果、数ミリ秒の時間スケールでは、中性水溶液中で存在する KP^- と励起後 10 マイクロ秒以内で生成する HCO_3^- 、3-エチルベンゾフェノン (3-EBP) の拡散が観測された。その一方で、数百ミリ秒の時間スケールでは拡散係数が 10 倍以上小さい成分が新たに観測された。この成分は 3-EBP に変わって観測されており、3-EBP が直径 10nm 以上の会合体を形成することが明らかとなった (図 4)。この会合体は非水溶媒では観測されず、水溶液中で選択的に存在している。そのため、周囲に多数の水分子が存在する生体環境内でも同様の反応が起こっていることが考えられ、HKP が示す光アレルギー作用との関連を示唆する結果が得られた。

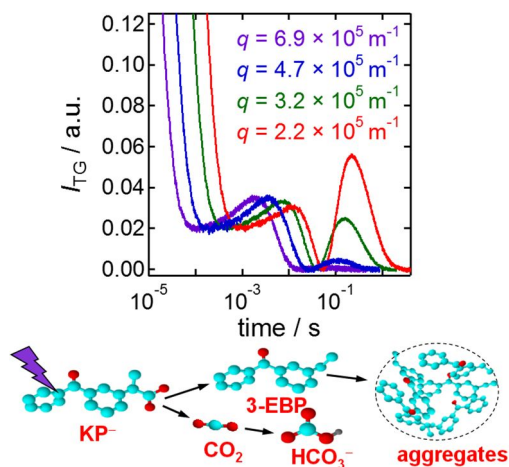


図 4. ケトプロフェンの光励起後の TG 信号および光化学反応機構。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Yoshio Nishiyama, Shoichi Ishikawa, Hirohisa Nagatani	4. 巻 45
2. 論文標題 Phase-Stable Optical Activity Measurement by Common-Path Spectral Interferometry	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Optics Letters	6. 最初と最後の頁 5868&5871
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1364/OL.405066	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Makoto Nabara, Sho Yamamoto, Yoshio Nishiyama, Hirohisa Nagatani	4. 巻 36
2. 論文標題 Aggregation-Induced Emission of Water-Soluble Tetraphenylethene Derivatives at Polarized Liquid Liquid Interfaces	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 10597&10605
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.langmuir.0c01962	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 YAMASHITA Takuya, NISHIYAMA Yoshio, MORITA Kotaro, NAGATANI Hirohisa, IMURA Hisanori	4. 巻 36
2. 論文標題 Synergistic Ion-pair Extraction and Separation of Trivalent Lanthanoid Ions with 4-Isopropyltropolone and 1,10-Phenanthroline into <i>o</i> -Dichlorobenzene	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Analytical Sciences	6. 最初と最後の頁 479 ~ 484
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2116/analsci.19P394	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Yamamoto Sho, Kanai Shohei, Takeyama Marie, Nishiyama Yoshio, Imura Hisanori, Nagatani Hirohisa	4. 巻 856
2. 論文標題 Ion transfer and adsorption of water-soluble metal complexes of 8-hydroxyquinoline derivatives at the water 1,2-dichloroethane interface	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Electroanalytical Chemistry	6. 最初と最後の頁 113566 ~ 113566
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jelechem.2019.113566	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計11件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 真下 隆都, 西山嘉男, 永谷広久
2. 発表標題 リン脂質吸着液液界面におけるミトキサントロンの分光電気化学解析
3. 学会等名 第66回ポラログラフィーおよび電気分析化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 真下 隆都, 西山嘉男, 永谷広久
2. 発表標題 液液界面をモデル反応場としたミトキサントロンの膜透過反応機構の検討
3. 学会等名 日本分析化学会第69年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 西山 嘉男, 石川 翔一, 永谷 広久
2. 発表標題 共通光路スペクトル干渉計測に基づく円二色性測定法の開発
3. 学会等名 日本分析化学会第69年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 吉川素, 西山嘉男, 永谷広久, 井村久則
2. 発表標題 金ナノ粒子-多分岐高分子複合体による分子包接と分光計測への応用
3. 学会等名 令和1年度日本化学会北陸地区講演会と研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 香西峻太, 西山嘉男, 永谷広久, 井村久則
2. 発表標題 過渡回折格子法を用いた金ナノロッド合成過程の解明
3. 学会等名 令和1年度日本化学会北陸地区講演会と研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 石川翔一, 西山嘉男, 永谷広久, 井村久則
2. 発表標題 楕円率計測に基づく円二色性測定法の開発
3. 学会等名 令和1年度日本化学会北陸地区講演会と研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 笹井 眞, 西山嘉男, 永谷広久
2. 発表標題 過渡回折格子法を利用した金ナノ粒子の拡散係数測定
3. 学会等名 令和1年度日本化学会北陸地区講演会と研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 金井 祥平, 高見 俊成, 西山 嘉男, 永谷 広久, 井村 久則
2. 発表標題 液液界面におけるアントラサイクリン誘導体とデンドリマーの吸着反応挙動
3. 学会等名 日本分析化学会第68年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 名原 真人, 山本 翔, 西山 嘉男, 永谷 広久, 井村 久則
2. 発表標題 液液界面における凝集誘起発光性色素の電位依存会合特性
3. 学会等名 日本分析化学会第68年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 石川 翔一, 西山 嘉男, 永谷 広久, 井村 久則
2. 発表標題 楕円率検出型円二色性測定法を用いたキラル金属錯体の配位子置換反応解析
3. 学会等名 日本分析化学会第68年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 光反応を利用した金ナノロッド合成過程のその場分光分析
2. 発表標題 香西 竣太, 西山 嘉男, 永谷 広久, 井村 久則
3. 学会等名 日本分析化学会第79回分析化学討論会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------