

1P054

軟X線分光による酸化タングステン表面に吸着した フェニルアラニンの電子状態観測

¹山口大院創成科学, ²山佳ハイテクノロジー, ³兵庫県大高度研
○中尾嘉宏¹, 徳島高^{2, 3}, 新部 正人³, 安達 健太¹, 堀川 裕加¹

The electronic states of phenylalanine adsorbed on WO₃ surface observed by soft X-ray spectroscopy

○Yoshihiro Nakao¹, Takashi Tokushima^{2, 3}, Masahito Niibe³, Kenta Adachi¹, Yuka Horikawa¹
¹ Graduate School of Sciences and Technology for Innovation, Yamaguchi University, Japan
² SANKA High Technology Co., Ltd., Japan
³ Laboratory of Advanced Science and Technology for Industry, University of Hyogo, Japan

【Abstract】 A tungsten(VI) oxide (WO₃) is the most typical photochromic metal oxide semiconductors. It is known that a color change (colorless → blue) corresponding to the reduction of W⁶⁺ into W⁵⁺ states in WO₃ nanoparticles occurs under UV illumination. It is also known that the photochromism is enhanced when some molecules are adsorbed on the WO₃ nanoparticles. We have performed soft X-ray absorption and emission spectroscopy of phenylalanine adsorbed on WO₃ nanoparticles, which results suggested the electronic states around amino group of phenylalanine is changed before and after the adsorption.

【序】 アミノ酸にはD体/L体と呼ばれる光学異性体が存在する。哺乳類の生体内のタンパク質を構成するアミノ酸は一般的にはL体であるが、体内にごくわずかな遊離型D-アミノ酸が存在することが分かってきた。また、加齢や疾病にともなって生体内のD体アミノ酸量が増加する場合も見いだされ[1]、生体内のD体アミノ酸が疾病のバイオマーカーにもなりうる。現行のアミノ酸の選択的な光学異性体検出は煩雑な前処理や誘導体化が必要であるので、医療現場などでは誘導体化を必要としない簡便な光学異性体分析手法が望まれている。酸化タングステン(WO₃)は紫外線照射により可逆的な色調変化(フォトクロミズム)を示す無機半導体である[2]。水溶液中のWO₃表面上に生体アミノ酸の一種であるフェニルアラニン(Phe)が吸着し、WO₃のフォトクロミズムが増強することがわかっている[3-4]。しかしこの2成分系ではD/L差は発生しない。しかし、PheとWO₃の混合液にβ-シクロデキストリン(CD)を加えた3成分系においては、D-Phe/CD/WO₃よりL-Phe/CD/WO₃の方がフォトクロミズムがより増強する。この現象の説明としてCDに対するPheの包接割合がD体よりL体の方が多く、CDを包接したL-Pheが何らかの理由でWO₃表面により吸着しやすくなっているのではないかと予想しているが、現状では詳しいPheとWO₃の吸着機構は解明されていない。この3成分系を用い、フォトクロミズム増強強度差を目視で確認することによる新規光学異性体分析手法の確立が目指されているが、まずはPheの吸着機構の詳細が明らかになれば、さらなる分析手法改善の指針になると考えている。そこで、軽元素の分析に適した軟X線分光を用いてWO₃表面に吸着したPheの電子状態観測を行った。特に窒素原子はPhe/CD/WO₃の3成分系の中でPheのアミノ基のみに含まれているため、窒素吸収端での分光測定は吸着前後のアミノ基周りの電子状態変化を捉えるのに有効である。

【実験方法】 試料調整は既報の手法に従い、タングステン酸ナトリウム 2 水和物から WO₃ コロイド水溶液を合成した[2]。その後、D/L-Phe/CD/WO₃ (mol 比 0.1:0.001:1, 1:1:1) 3 成分系水溶液と、D/L-Phe/WO₃ (mol 比 0.1:1, 1:1) 2 成分系水溶液を調整し、40 度の乾燥機で水を蒸発させて粉末試料を得た。

実験は兵庫県立大学のニュースバル放射光施設の BL09A[5]で、各試料の窒素 K-edge で軟 X 線吸収・発光分光測定を行った。軟 X 線吸収分光では試料分子の非占有軌道、軟 X 線発光分光では占有軌道の電子状態を観測することができる。

【結果・考察】 Fig. 1 に D/L-Phe, D/L-Phe/CD/WO₃ (mol 比 0.1:0.001:1)の窒素 K-edge での軟 X 線吸収スペクトルを示す。Fig. 1 のピーク A, B, C は Phe に軟 X 線照射を続けることによる分解ピークであることが分かっている[6]。407 eV 付近のブロードなピークは Phe の窒素 1s → $\sigma^*(\text{C-N})$ 遷移に帰属されている[7]。この結果から吸収強度の一番強い 407 eV を励起エネルギーに選んだ。

Fig. 2 に 407 eV 励起により測定した D-Phe, D/L-Phe/CD/WO₃ (mol 比 0.1:0.001:1)の窒素 K-edge の軟 X 線発光スペクトルを示す。395 eV 付近の高エネルギー側の発光ピークが単体と 3 成分系でほとんど形状が変化していないのに対し、388 – 390 eV 付近で D/L-Phe/CD/WO₃ の発光強度が D-Phe と比較して増加していることがわかる。またピーク強度の増加量は L-Phe/CD/WO₃ > D-Phe/CD/WO₃ で吸着量が多い系の方が発光強度が高くなっていることから、このピークは WO₃ 表面に Phe が吸着した際に起こる Phe のアミノ基周りの電子状態変化に起因していると考えられる。

発表では、D/L-Phe/CD/WO₃ の mol 比 1:1:1 や D/L-Phe/WO₃ の 2 成分系についての結果も報告する。

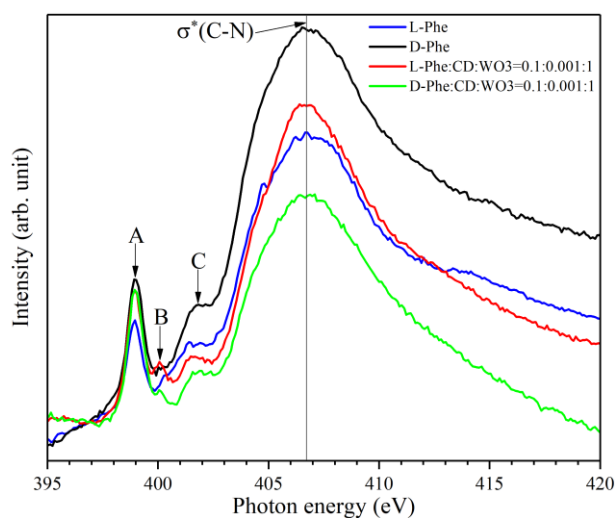


Fig. 1. N K-edge absorption spectra of D/L-Phe and D/L-Phe/CD/WO₃ obtained at NewSUBARU BL09A.

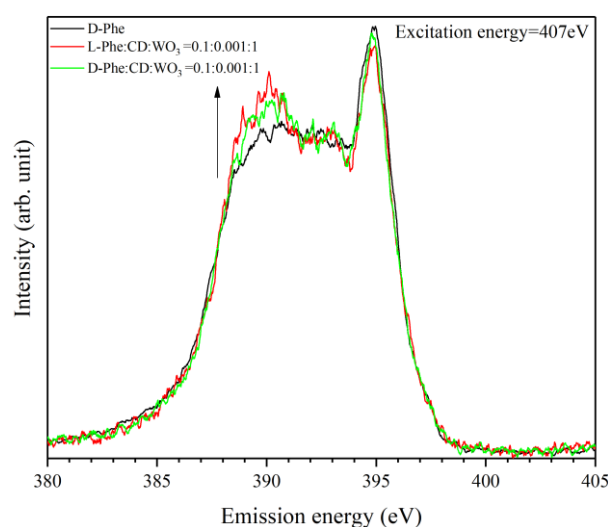


Fig. 2. N K-edge emission spectra of D-Phe and D/L-Phe/CD/WO₃ obtained at NewSUBARU BL09A.

【参考文献】

- [1] K. Imai *et al.*, *YAKUGAKU ZASSHI*, **1997**, 117 (10・11), 637-646.
- [2] Y. He *et al.*, *Chem. Mater.*, **2003**, 15, 4039-4045.
- [3] K. Adachi *et al.*, *New J. chem.*, **2012**, 36, 2167-2170.
- [4] K. Adachi *et al.*, *Analyst*, **2013**, 138, 2536-2539.
- [5] M. Niibe, T. Tokushima., *AIP Conf. Proc.*, **2016**, 1741, 030042.
- [6] Y. Zubavichus *et al.*, *J. Phys. Chem., A* **2004**, 108, 4557-4565.
- [7] Y. Zubavichus *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, **2005**, Vol. 109, No. 32, 6998-7000.