

# 先端計測分析部門NEWS

TEL & FAX 028-689-6301

HP ● <http://www.sangaku.utsunomiya-u.ac.jp/dep-analysis/index-analysis.html> E-MAIL ● [k-bun01@cia.utsunomiya-u.ac.jp](mailto:k-bun01@cia.utsunomiya-u.ac.jp)

## 教育研究支援事例のご紹介

このコーナーでは、先端計測分析部門が学内向けに行っている教育研究支援事例を毎月紹介していきます。今回は工学研究科上原先生の分析事例をご紹介します。



工学研究科 物質環境化学専攻  
教授 上原 伸夫

### 光学純度の低下が旋光性の増大をもたらす!?

— 金ナノ粒子が引き起こす不思議な現象 —

化学システム（物質が機能を発現するために集合している状態）は時として、想像もつかないことを引き起こすことがあります。論より証拠、図1を見てください。この図はシステインという物質を用いて金ナノ粒子を処理した際に得られた水溶液のCDスペクトルをシステインの光学純度を変えて測定して得られたものです。システインという物質はアミノ酸の一種であり美白の成分として知られています。システイン中の一つの炭素には異なる四つの官能基、-H（水素）、-CH<sub>2</sub>-SH（SHはチオール基）、-COOH

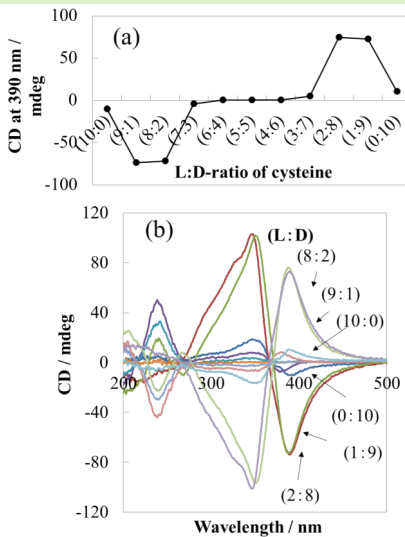


図1 システインで処理した金ナノ粒子溶液のCDスペクトル (0.017 g-Au/L, 1 × 10<sup>-4</sup> mol/L cysteine)

(カルボキシ基) および-NH<sub>2</sub>（アミノ基）、が付いていることから、システインは光学異性体を持ちその異性体は光学活性を示します。図1では、システインの全濃度は変えずにL-システインとD-システインの割合を変えています。すると、L:Dが8:2のとき（あるいはD:Lが2:8のとき）に、CD値（旋光性）がシステインの光学純度100%のときに比べ、著しく増大していることがわかります。一見、奇妙なこの現象は金ナノ粒子がシステインにより集合体を形成することにより生じます。

もう少し詳しく説明しましょう。ここで用いている金ナノ粒子は粒子径が約6 nmほどのものであり、金ナノ粒子としては比較的小さい部類に入るものです。これをシステインと反応させると粒子径が更に小さくなるとともに、集合体を形成します。その結果、370 nm付近に吸収極大を持つ吸収バンドを生じます。図1はこの吸収バンドの旋光性をCD値として測定したものです。この現象のからくりは、システインの光学純度が低下することに伴い、集合体が形成

されにくくなることに基づいています。金ナノ粒子は秩序なく集合するので、個々の金ナノ粒子に結合したシステインに由来する吸収バンドの旋光性は互いに打ち消され、集合体全体としてその旋光性が著しく抑制されます。この際、システインの光学純度を低下させると、水素結合を介したシステイン同士の相互作用が起きにくくなり、集合体のサイズが小さくなります。結果として、370 nmに観察される吸収バンドは小さくなり、同時に金ナノ粒子の旋光性の打ち消しも抑制されます。この旋光性の打ち消しの抑制があたかも旋光性の増大のように観察されます。金ナノ粒子の集合体のサイズは、動的光散乱法により流体力学的直径として測定できます。

上述したシステインの光学純度の低下に伴う旋光性の回復の他にも、金ナノ粒子はユニークな現象をしばしば起こします。例えば、システインと反応した金ナノ粒子は図2に示すように、蛍光を発するようになります。これはシステインにより金ナノ粒子の表面が削られることで、ナノ粒子の粒子サイズが小さくなり蛍光性が発現します。蛍光スペクトルは金ナノ粒子と反応させるチオール化合物を変えることにより変化します。蛍光性の金ナノ粒子は、がん細胞のイメージング材料として期待されています。

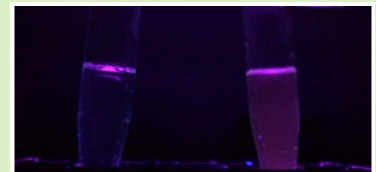


図2 蛍光を発する金ナノ粒子の溶液 (0.017 g-Au/L 1 × 10<sup>-4</sup> mol/L システイン)

金ナノ粒子が示すユニークな特性は計

測化学の分野においても重要です。金ナノ粒子のサイズは金ナノ粒子の特性に顕著な影響を及ぼすことから、そのサイズを正しく計測することは物性評価に欠かせません。しかしながら、溶液中における金ナノ粒子の粒子サイズを正しく測ることはそう簡単ではありません。金ナノ粒子に限らずナノ粒子のサイズを測るのには多くの場合、透過型トンネル電子顕微鏡（TEM）が使われます。ナノ粒子に電子線を当て透過してきた電子線が結ぶ画像を撮影し、直接サイズを測定します。得られたサイズは厳密な金ナノ粒子のサイズということになるものの、これは真空中に置かれた

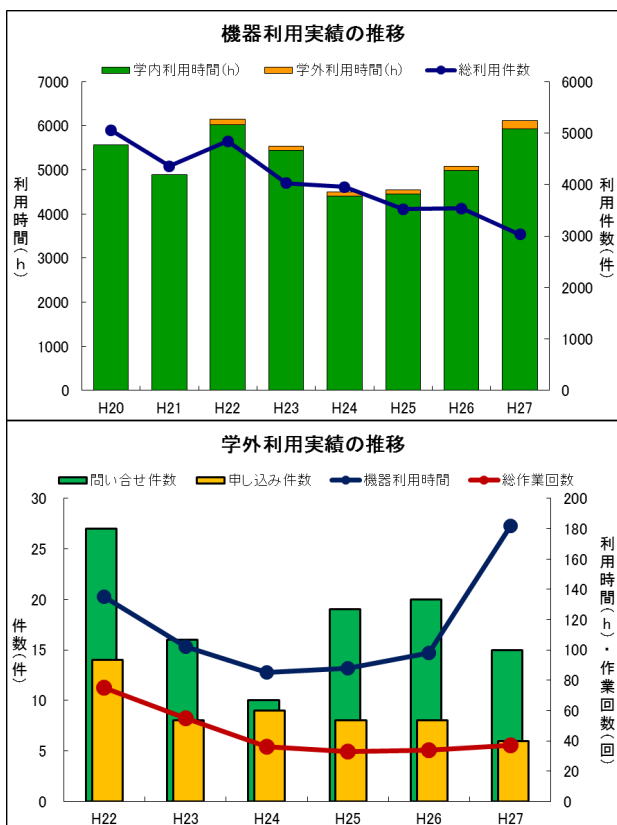
乾燥（水分のない）状態におけるサイズということになります。しかしながら、水中における金ナノ粒子はその表面に存在する金ナノ粒子の安定化剤や安定化剤を取り囲む水分子を伴って分散状態を保っているため、TEMによって測定されたサイズとは必ずしも一致しません。水中における金ナノ粒子のサイズを測定するのに動的光散乱法は非常に便利です。光の散乱現象を利用するこの方法は直接金ナノ粒子のサイズを測定するものではありません。しかしながら、金ナノ粒子の凝集や分散に基づく集合体のサイズの変化をモニターするのに威力を発揮します。

私の研究グループでは、金ナノ粒子の凝集・分散に伴う色調の変化を出力とし、凝集・分散に影響を与える物質の計測法をこれまで開発してきました。冒頭に説明した金ナノ粒子全体としての旋光性は、金ナノ粒子の新たな可能性を示唆しています。ナノテクノロジーやナノサイエンスといったキーワードの目新しさが失われつつある昨今、かつてコロイド領域、メゾスコピック領域と呼ばれていたこのサイズ領域において新たなブレイクスルーが生じる気配を感じます。

## 先端計測分析部門の活動について

### ● 分析機器の利用状況

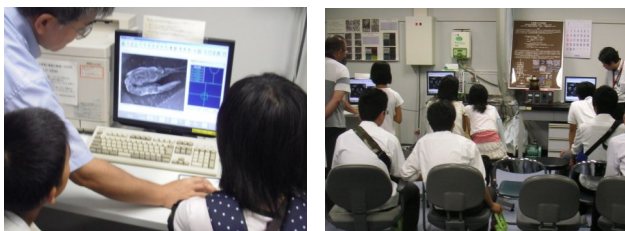
平成27年度は、延べ約3,000人の方々にご利用をいただき、総利用時間は約6,000時間となりました。平成20年度からの利用実績を以下のグラフに示します。



※ 平成22年より地域貢献活動の一環として、学外者向けの機器利用事業を行っております。

### ● 分析機器の公開、見学会

分析機器の公開、見学会をオープンキャンパスや来学した高校生や企業の方を対象に随時行っています。



夏季オープンキャンパスの様子

## 先端計測分析部門の取り組み

### ● 分析機器のマネジメント

先端計測分析部門では、様々な教育研究分野における分析機器の利用要求に応えるべく、装置の管理運用を行っています。

新しい技術が採用された先端機器の導入努力はもちろん、既存の機器の効率的な運用を目指しています。

機器の導入のためにご尽力頂きました方々にこの場を借りてお礼申し上げますと共に、これらの機器が多くのお客様の皆様に積極的に活用されることを望んでいます。

#### 新規導入

##### 粒子計測装置 (DLS)

マルバーン Zetasizer Nano ZSP

平成26年度に導入されました本装置は動的光散乱法による粒子径、電気泳動光散乱法によるゼータ電位、静的光散乱法による分子量の測定や評価等が行えます。



#### 機種更新

##### ガスクロマトグラフ (GC)

島津製作所 GC-2014 (旧機種：島津製作所 GC-15A)

旧機種は製造から20年以上経過し、メーカーからの安全なサポートを受けられないため更新を行いました。

#### 新規登録 (移設)

##### ガスクロマトグラフ質量分析装置 (GC-MS)

バリアン Saturn2200

応用化学科より管理の移管を受けて先端計測部門内に設置し、先端分析部門の予約システム通してご利用いただけるようになりました。

#### 登録解除

##### 400MHz核磁気共鳴装置 (NMR-400)

バリアン Unity INOVA 400

故障と老朽化に伴い稼働を停止しました。その後、他大学からリユースの希望があり、譲渡を行いました。

### 国立大学法人宇都宮大学 地域共生研究開発センター 先端計測分析部門

〒321-8585 宇都宮市陽東7-1-2

陽東キャンパス 10号館 3階

TEL & FAX 028-689-6301

E-MAIL k-bun01@cia.utsunomoya-u.ac.jp

WEB <http://www.sangaku.utsunomiya-u.ac.jp/dep-analysis/index-analysis.html>