

円二色性分光による キラリティ分析

産業技術総合研究所
計量標準総合センター 研究戦略部 研究企画室 企画主幹

兼) 分析計測標準研究部門

兼) 磁性粉末冶金研究センター

田中 真人

宇宙生命計算科学連携拠点第2回ワークショップ 2016/4/28 筑波大学

研究略歴

～2003
大学
(学部～博士)

神戸大学 自然科学研究科 博士(理学)取得

☆化学進化

真空紫外・軟X線領域での
有機分子の光物性計測・光化学反応の研究

～2005
ポスドク

早稲田大学 理工学研究科 客員研究助手

高精度万能旋光計の開発
磁気記録媒体の研究

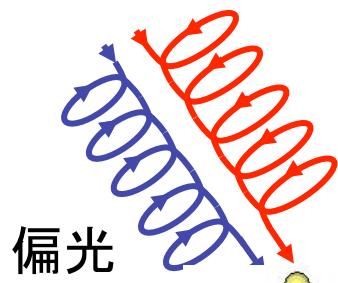
2005～現在
産総研

☆偏光を利用した分光技術開発・その利用

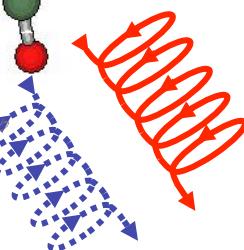
真空紫外～軟X線領域における
円二色性計測手法を世界に先駆けて開発
キラル分子の構造解析・キラリティの決定
焼結磁石の磁気特性、磁区観察手法の開発

はじめに

ライフ分野(創薬など)・グリーン分野(磁石など)
→新規の分子構造解析・分析手法を提供



偏光



- ・キラリティをもつ
生体関連物質
(タンパク質、糖、
アミノ酸など)
- ・磁石

- 円二色性などの
計測システム
- ・二次元イメージング

キラリティ: 鏡像とそのものが重ならない
右手と左手の関係

波長領域: 未踏領域が中心

- ・真空紫外→タンパク質、糖
などの分子構造解析
- ・軟X線→磁石等の分析
- ・テラヘルツ→郵便物検査など

真空紫外、軟X線領域の円二色性計測装置開発、
とアミノ酸などの計測結果

目次

① 円二色性(CD)と生命起源

② 真空紫外域での円二色性(CD)測定装置開発と測定例

②-1 CD測定法の概略と放射光CD装置

②-2 アミノ酸、糖などの計測結果

②-3 卓上型真空紫外CD計測システム開発

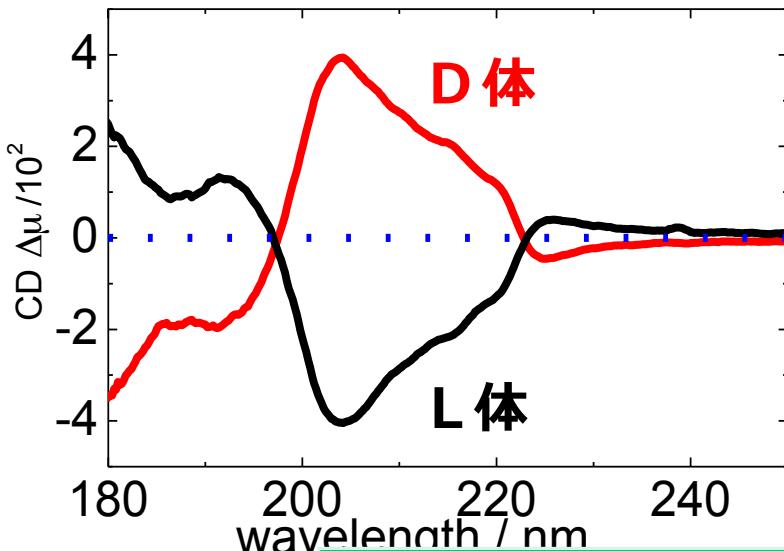
③ まとめと今後の展開

円二色性(CD)とは

円二色性(Circular Dichroism; CDと略)

→キラル物質の光吸収の左円偏光と右円偏光での差分

CDスペクトルの例

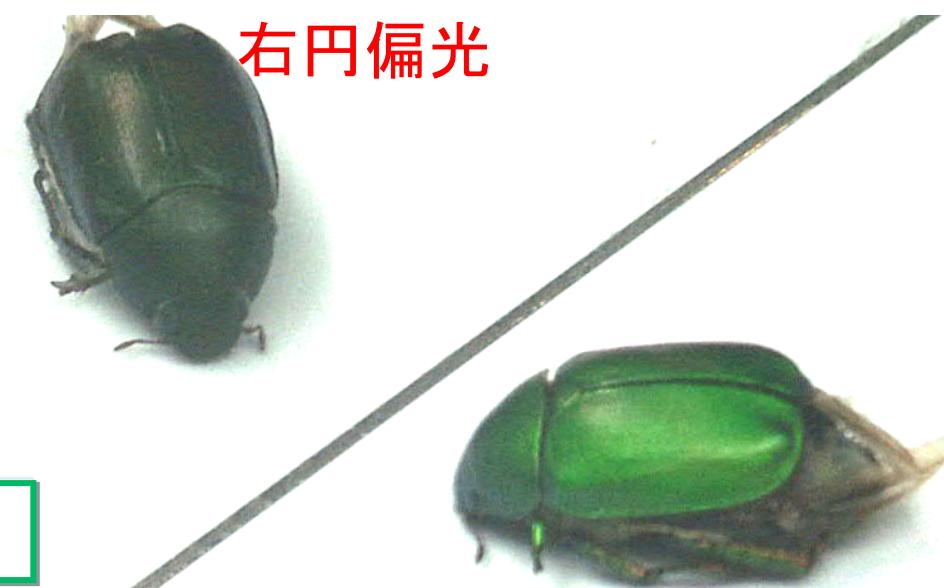


キラリティで反転

CD → キラリティ、光学純度の決定
分子構造解析に利用

円偏光フィルタを通してみたコガネムシ

コガネムシ表面での円偏光の選択反射

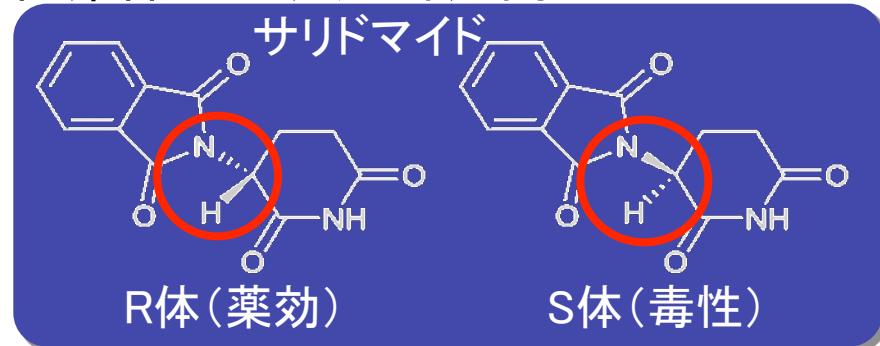


左円偏光

分子立体構造解析手法

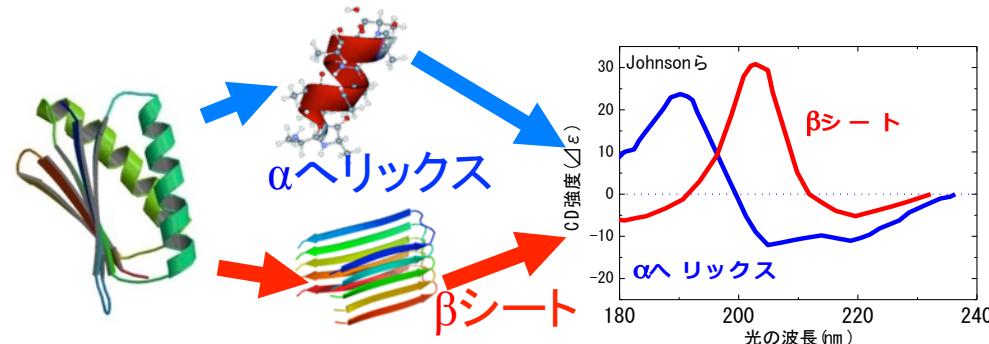
◎分子立体構造解析、キラリティ分析

- ・生体関連分子の立体構造解析
- ・医薬品のキラリティ分割



計測手法

- ・X線結晶構造解析
- ・NMR
- ・CD



特徴: ○固体・溶液・気体で測定可、温度・pHなどによる構造変化

○短時間で計測可能 微量でも計測可能

○タンパク質の二次構造などの構造情報

(α ヘリックス→ β シートの変成:アルツハイマー病、狂牛病などのトリガー)

→タンパク質CDデータベース等の構築、その需要の高さ

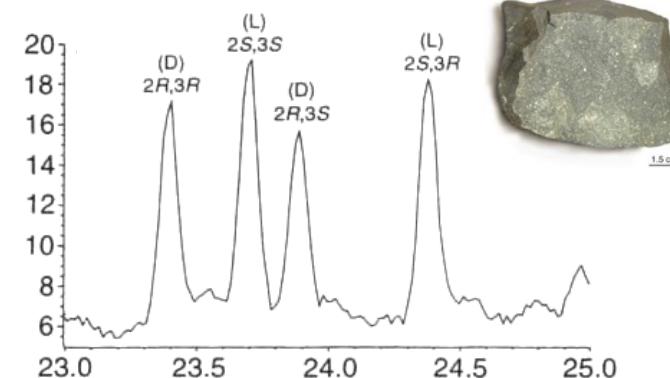
円二色性(CD)と生命起源

宇宙分子進化とキラリティの関わり

◎L体アミノ酸過剰(7–9%e.e.)の検出

@Murchison隕石

J. R. Cronin and S. Pizzarello, *Science*, 275, 951, 1997



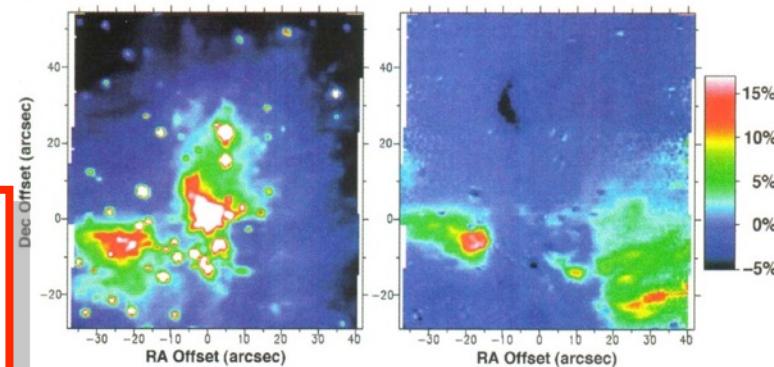
◎円偏光赤外線の観測@Orion座星生成領域

と円偏光紫外線の予測

J. Bailey *et al.*, *Science*, 281, 31, 1998.

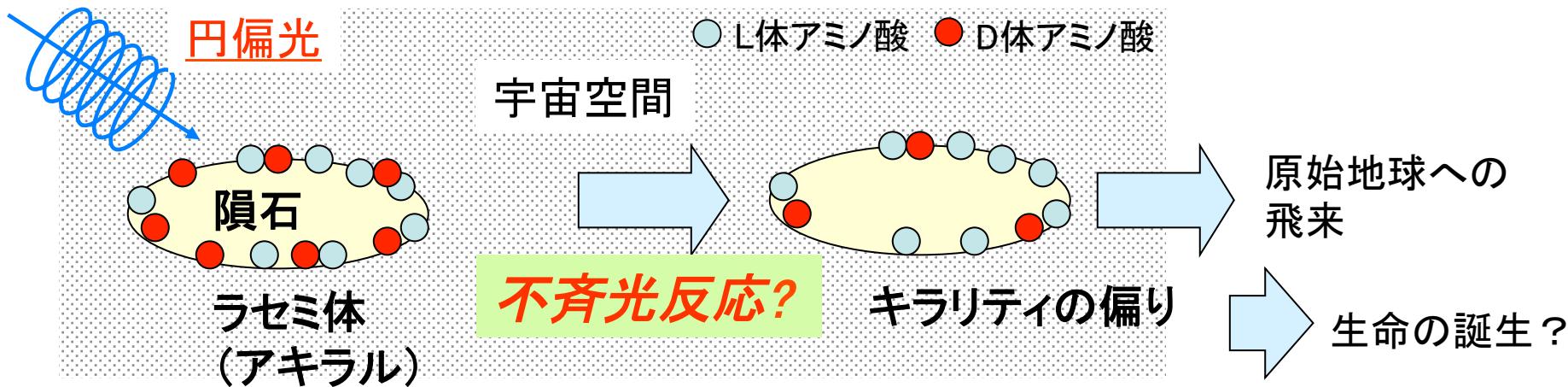


仮説) 隕石中などの円偏光
による不斉光反応
→生命のホモキラリティ起源?



円二色性(CD)と生命起源

仮説) 隕石中などの円偏光による不斉光反応
→生命のホモキラリティ起源?



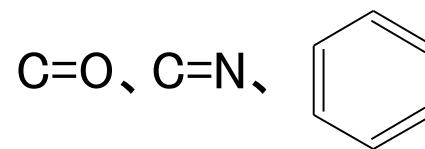
・円二色性計測(もしくは光学活性)などの円偏光分光手法



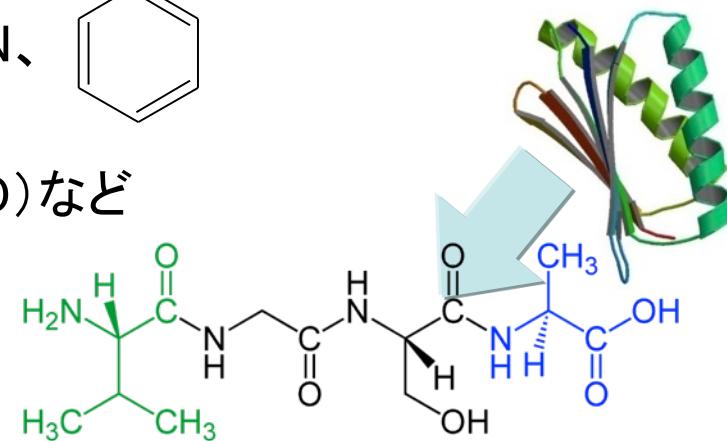
- ・円偏光照射による不斉反応の検証
- ・隕石中のキラリティの観測

真空紫外CDの利点

従来…二重結合のみを観測
π電子系物質のみ



→タンパク質のペプチド結合(C=O)など

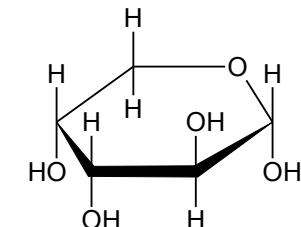


真空紫外…一重結合だけでもOK

- ・アミノ酸、糖などにも測定可能

C-O、C-H、O-H…

- ・タンパク質構造解析の高精度化
(ペプチド結合以外からも)



試料数・獲得構造情報の爆発的増

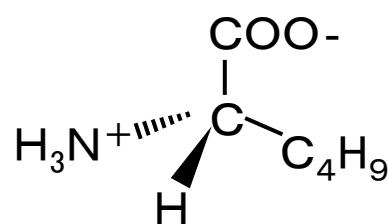
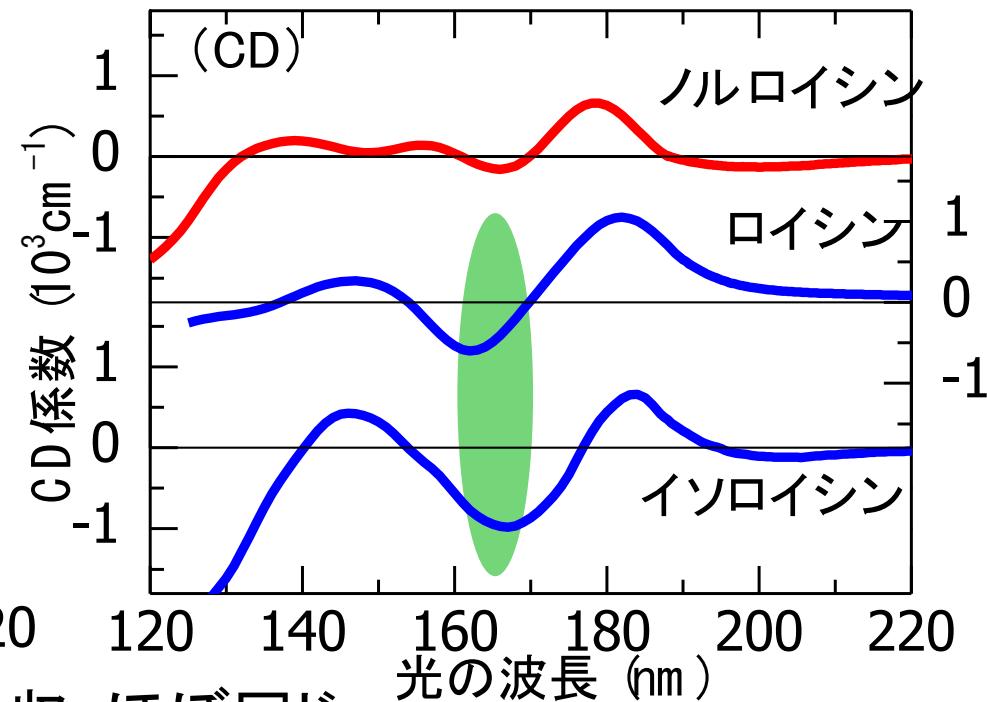
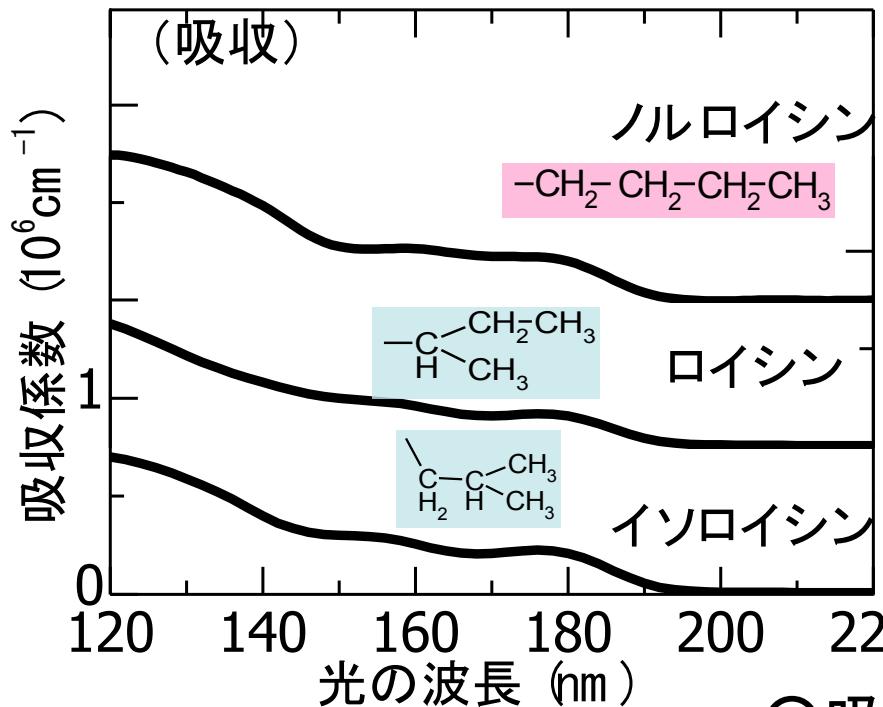
加
一重結合由来のCDの系統的研究はほとんどな
い

真空紫外CDの特徴

真空紫外域ではアミノ酸、糖で特徴的なスペクトル

- アミノ酸薄膜の真空紫外吸収・CDの例(現在:21種類計測)

M. Tanaka, *J.Phys.Chem.A*, 2010



- 吸収: ほぼ同じ
- CD: 側鎖の直鎖・分岐鎖での変化
→キラリティだけでなく、分子種も?
- CDの強度も比較的強い

目次

① 円二色性(CD)と生命起源

② 真空紫外域での円二色性(CD)測定装置開発と測定例

②-1 CD測定法の概略と放射光CD装置

②-2 アミノ酸、糖などの計測結果

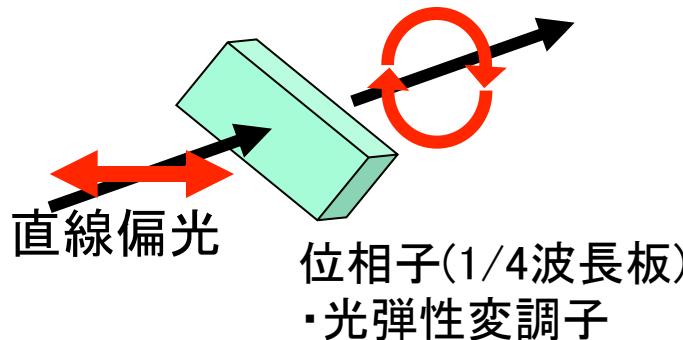
②-3 卓上型真空紫外CD計測システム開発

③ まとめと今後の展開

CD測定システム

円偏光の作製(と切替)方法で、2種類に大別される。

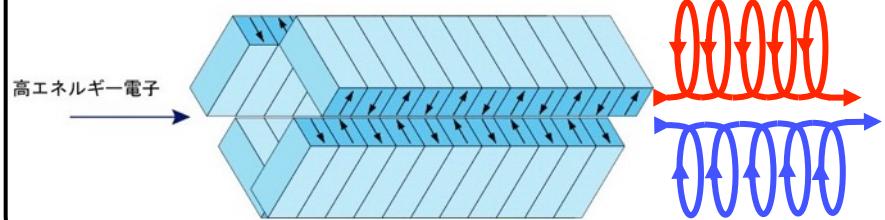
従来;透過型偏光素子



偏光アンジュレータ

(放射光装置の一種)

左右円偏光



- ・偏光素子の透過限界まで
(波長120nm程度)
- ・赤外、可視、UVで一般的な手法
- ・直線偏光子との組み合わせ
- ・分光器～試料間に配置



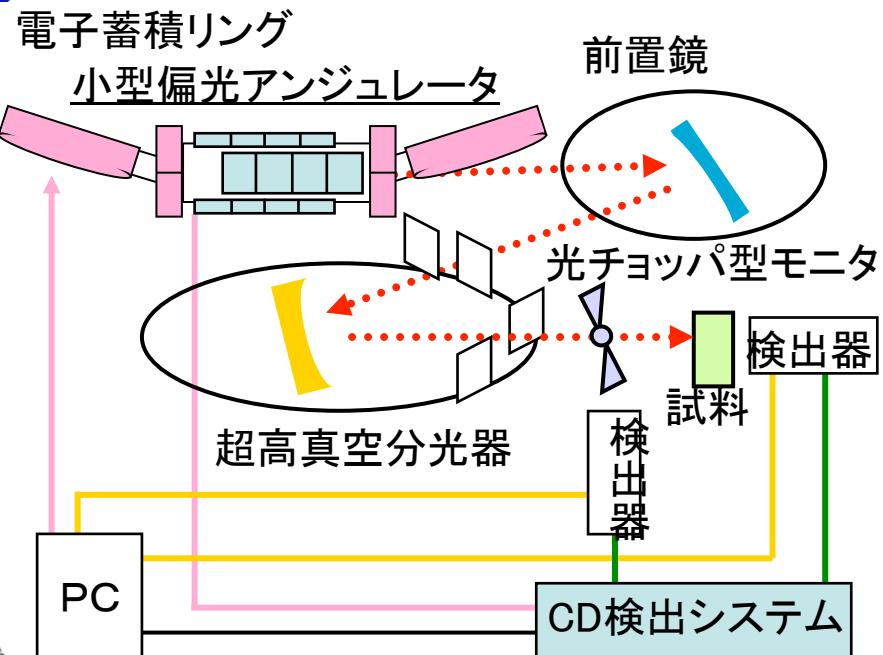
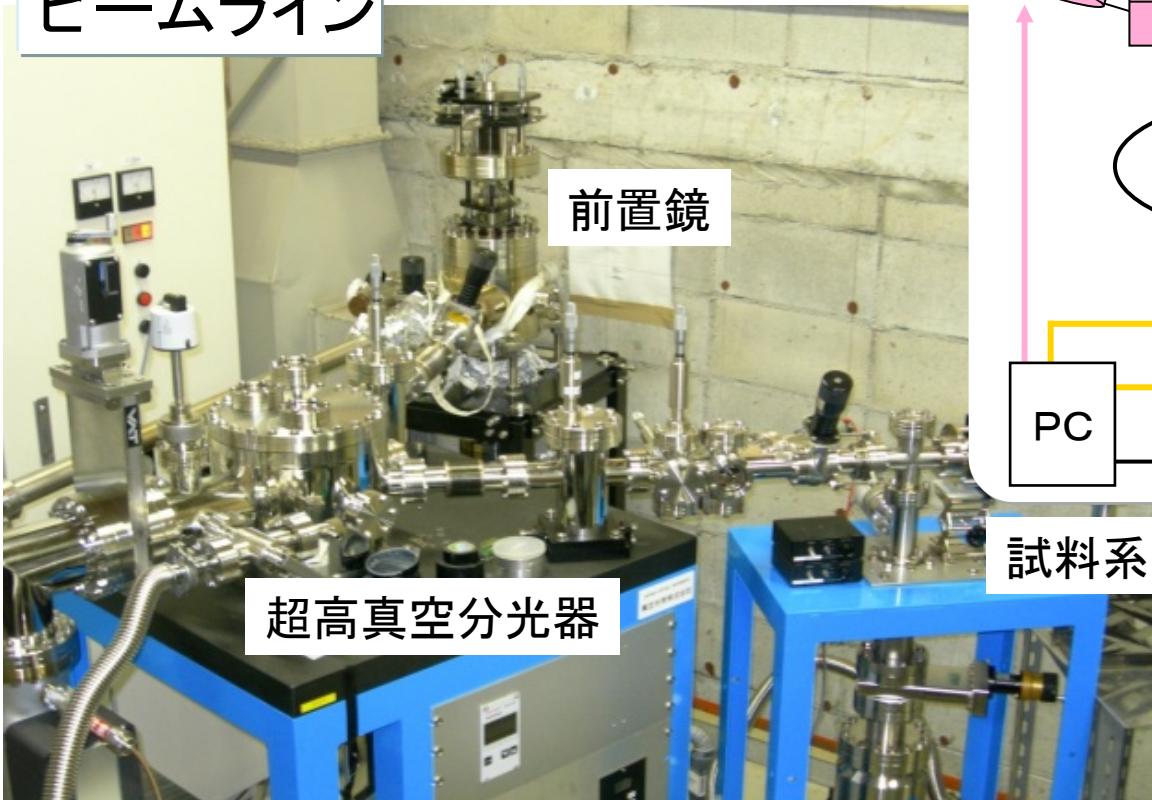
原理的には如何なる波長も可能

- ・真空紫外(波長120nm以下)
～軟X線(~2keV)
- ・偏光を発生する光源



測定システム開発

ビームライン



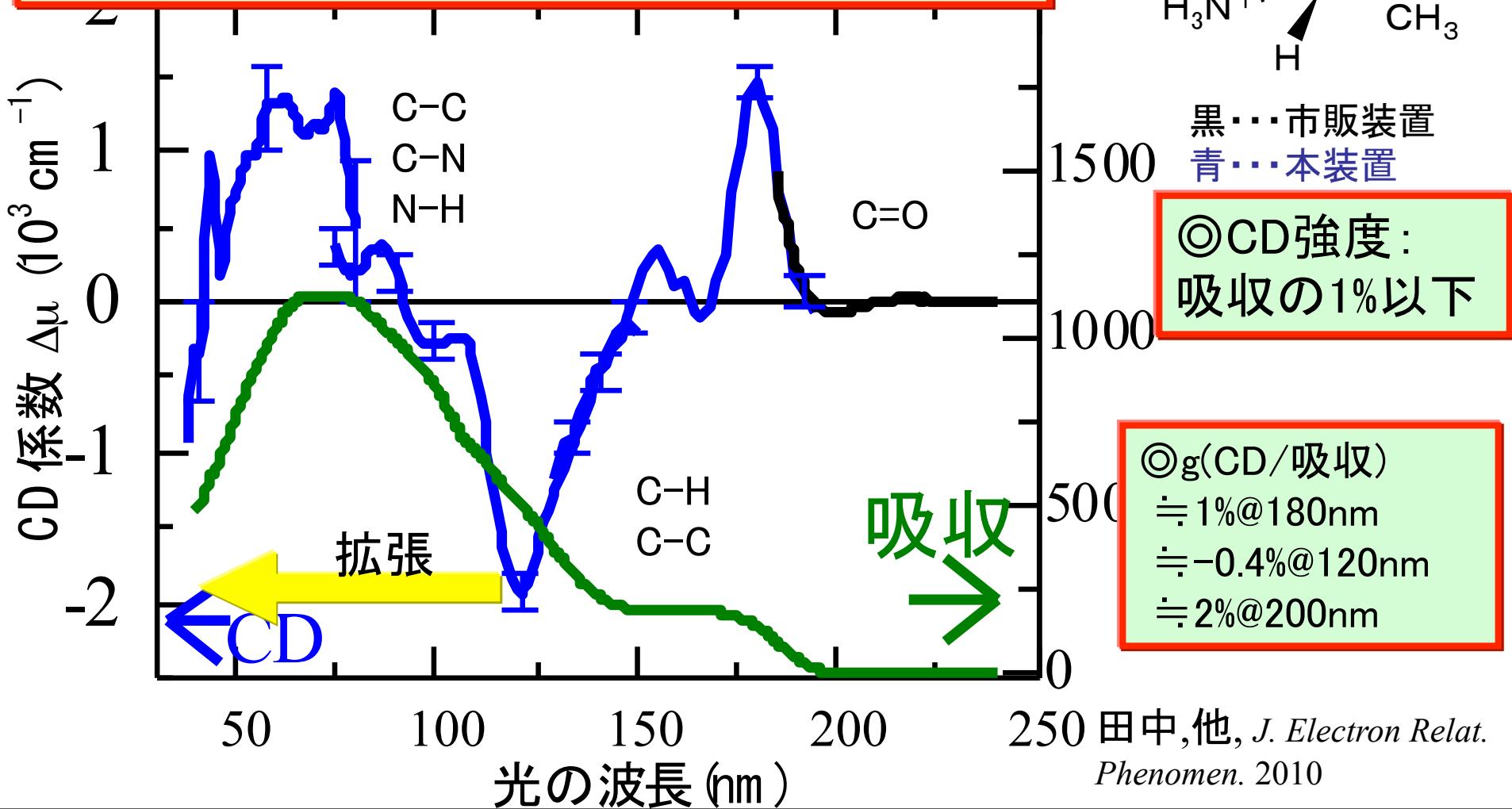
光源で偏光を切り替えて
測定するシステム→
光学素子による偏光度の
変化の考慮・最小化等の
様々な要素技術開発

○広い波長領域(最短波長40nm)

世界に類のない装置

②-1 放射光によるCD測定システム

◎真空紫外域では世界最短波長の
40nmまでのCD測定に初めて成功



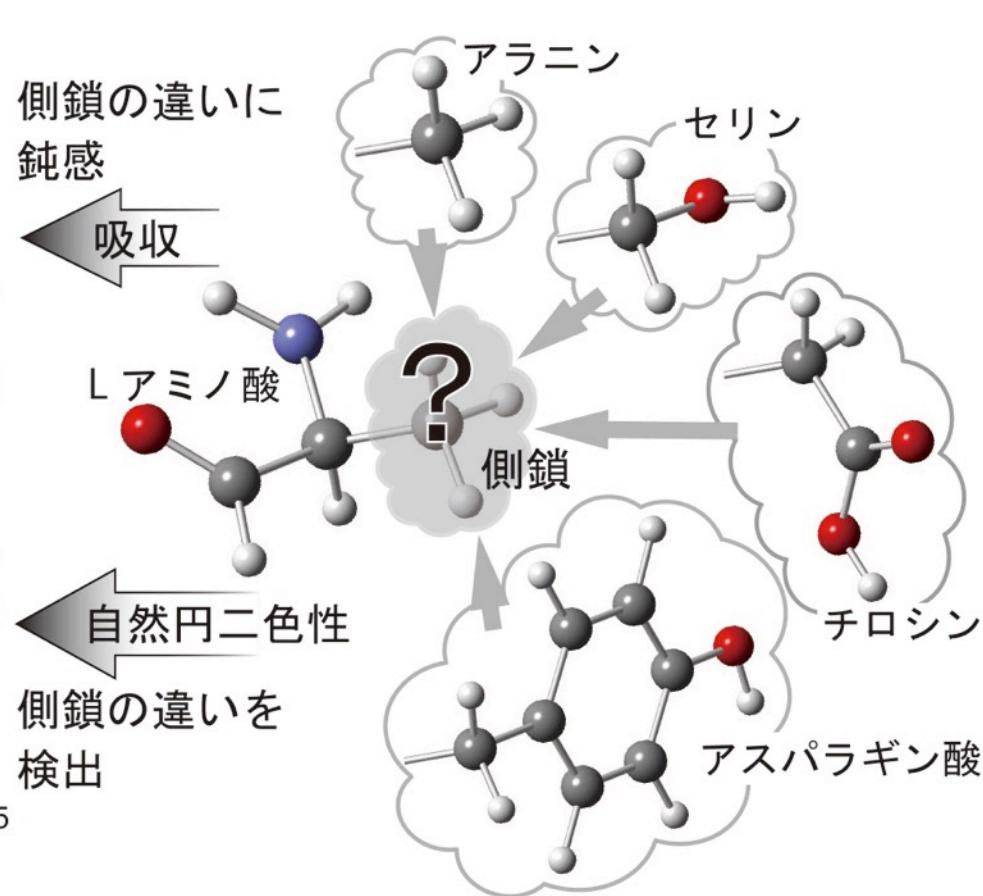
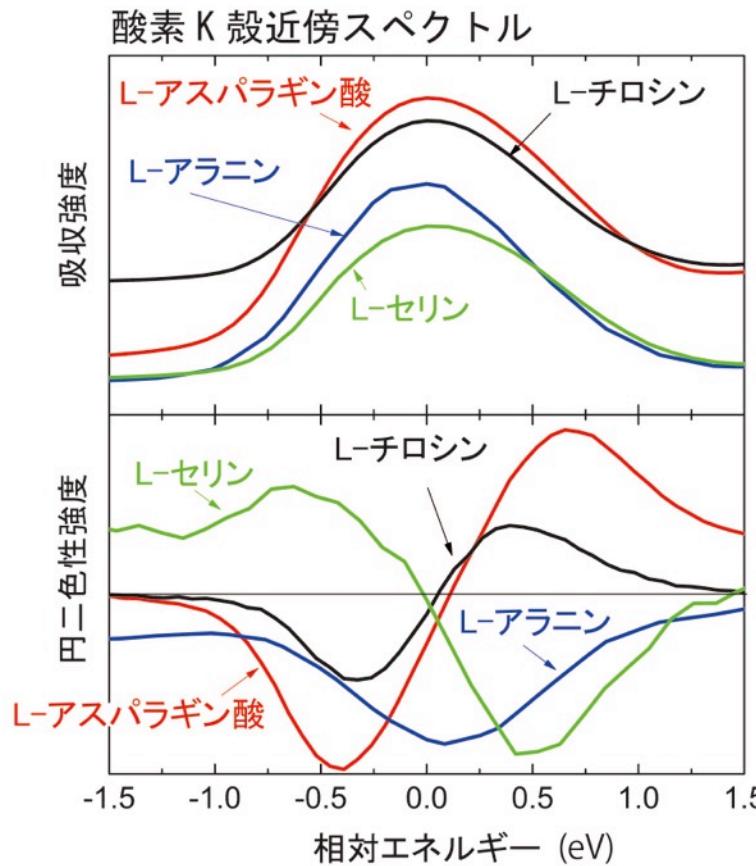
軟X線でのCD

L体アミノ酸の軟X線領域での自然円二色性スペクトル測定

@SPring-8 BL25SU 酸素K殻領域($\sim 530\text{eV}$)

局所的な立体構造(COO⁻, COOH)の変化でのスペクトル変化

Izumi et al JCP 2013



目次

① 円二色性(CD)と生命起源

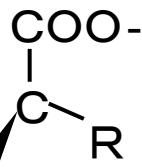
② 真空紫外域での円二色性(CD)測定装置開発と測定例

②-1 CD測定法の概略と放射光CD装置

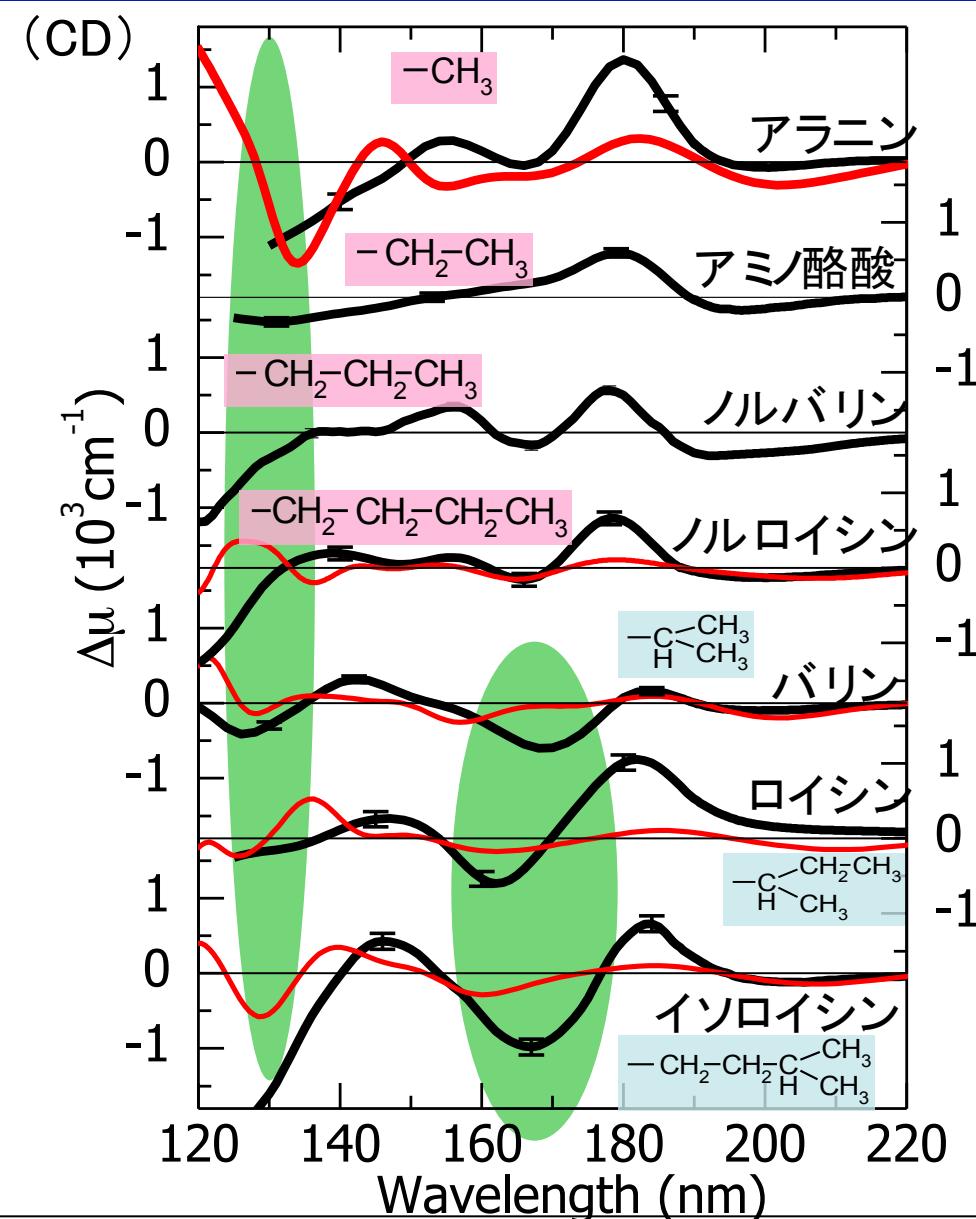
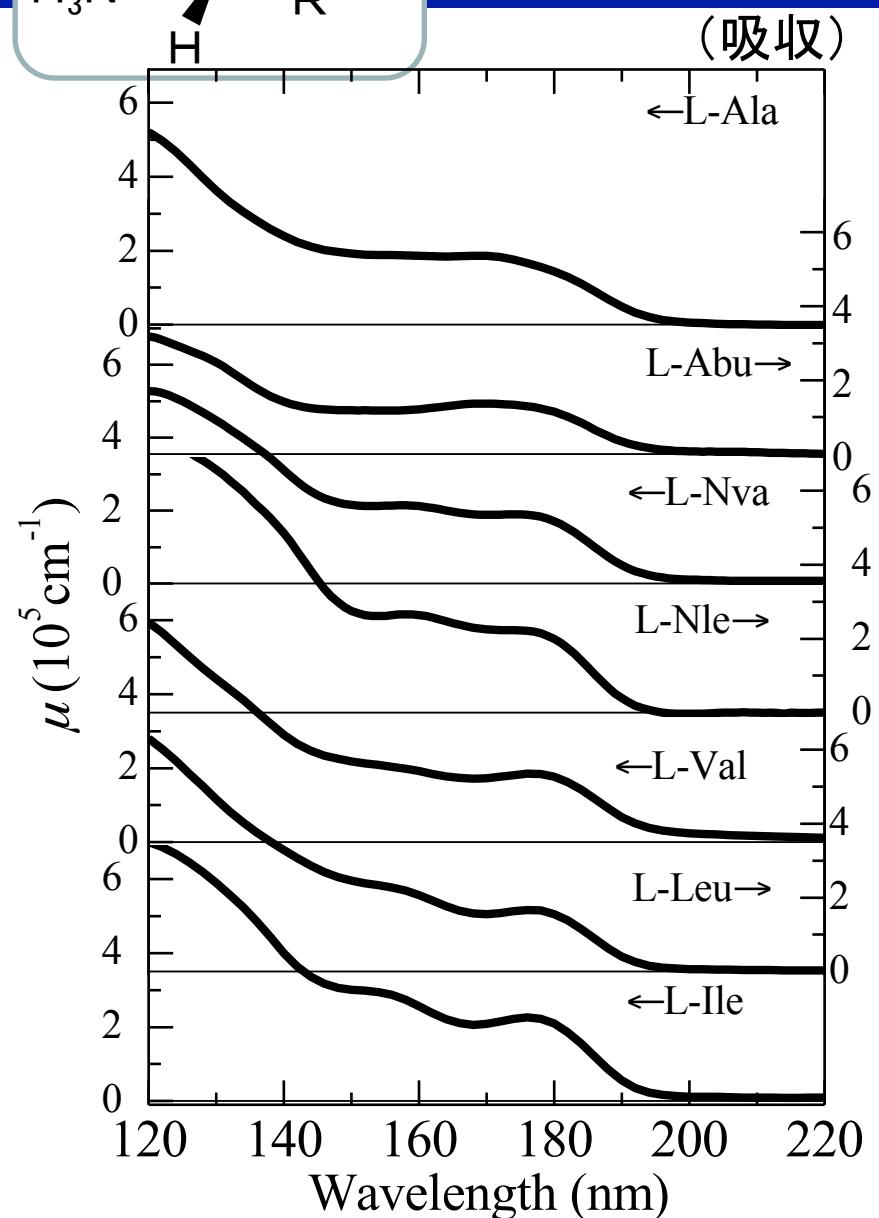
②-2 アミノ酸、糖などの計測結果

②-3 卓上型真空紫外CD計測システム開発

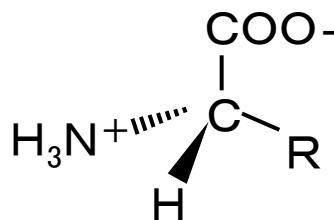
③ まとめと今後の展開



脂肪族アミノ酸薄膜のCDスペクトル



様々なアミノ酸薄膜のCD測定

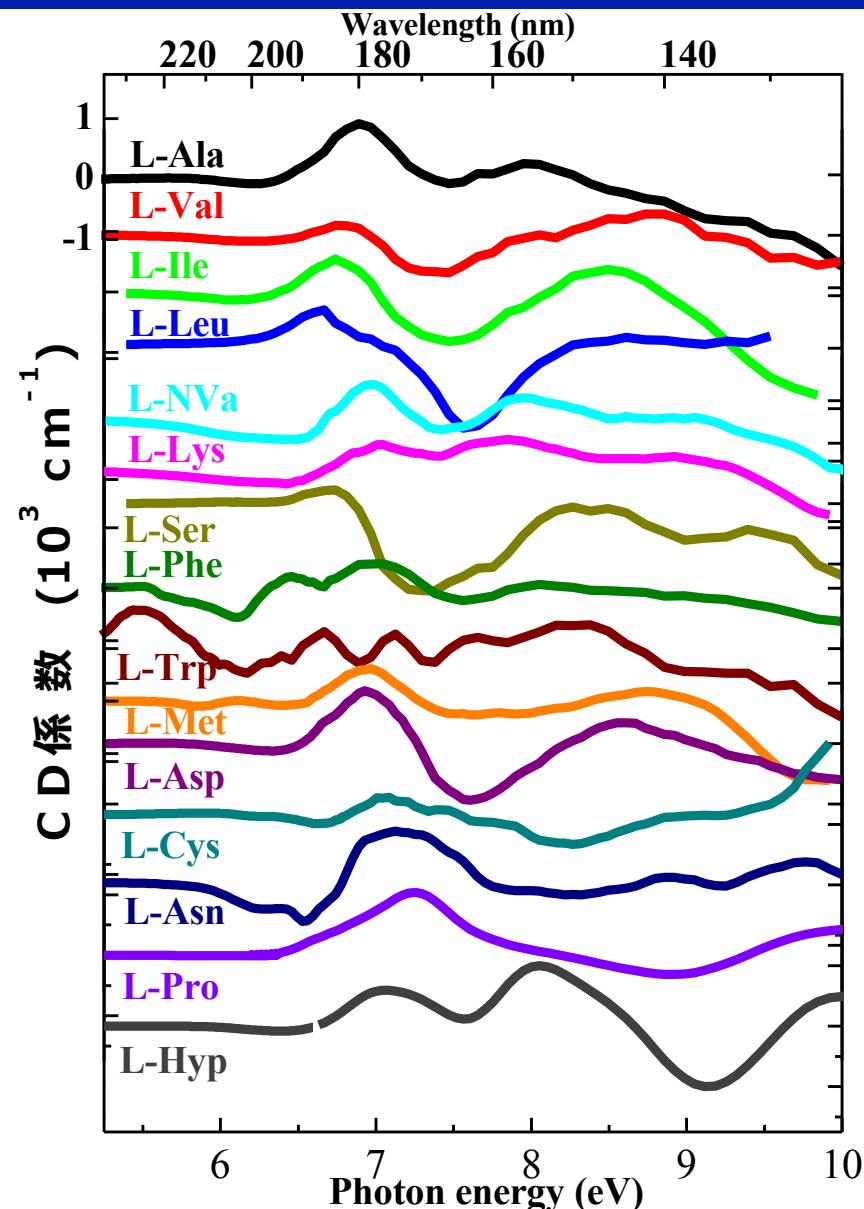


現在：

生体アミノ酸16種(全19種)
+非生体アミノ酸5種
=計21種のアミノ酸の真空紫外CD測定に成功

○CDは構造の変化に敏感

(神戸大との共同研究)
(注：一部未発表)



目次

① 円二色性(CD)と生命起源

② 真空紫外域での円二色性(CD)測定装置開発と測定例

②-1 CD測定法の概略と放射光CD装置

②-2 アミノ酸、糖などの計測結果

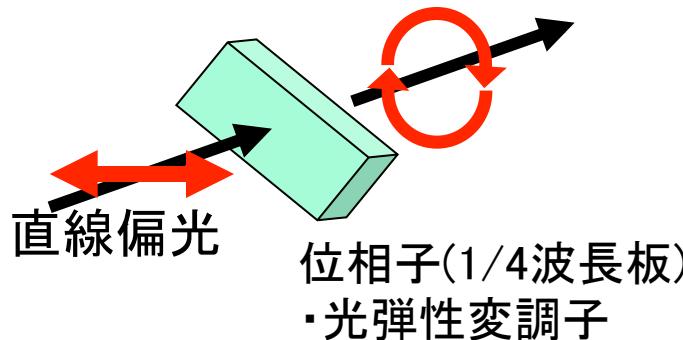
②-3 卓上型真空紫外CD計測システム開発

③ まとめと今後の展開

CD測定システム

円偏光の作製(と切替)方法で、2種類に大別される。

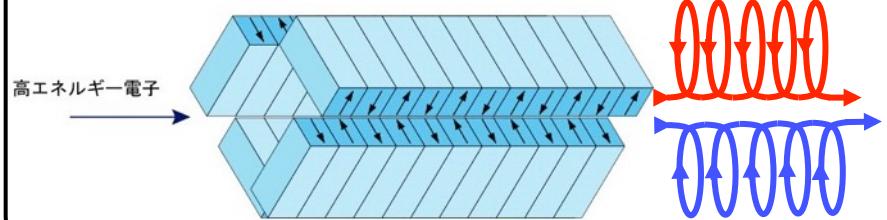
従来;透過型偏光素子



偏光アンジュレータ

(放射光装置の一種)

左右円偏光



- ・偏光素子の透過限界まで
(波長120nm程度)
- ・赤外、可視、UVで一般的な手法
- ・直線偏光子との組み合わせ
- ・分光器～試料間に配置



原理的には如何なる波長も可能

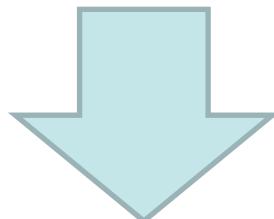
- ・真空紫外(波長120nm以下)
～軟X線(~2keV)
- ・偏光を発生する光源



ランプ光源による現有の真空紫外CD装置

産総研の放射光施設(TERAS)

→CLOSED@2012(老朽化・震災等)

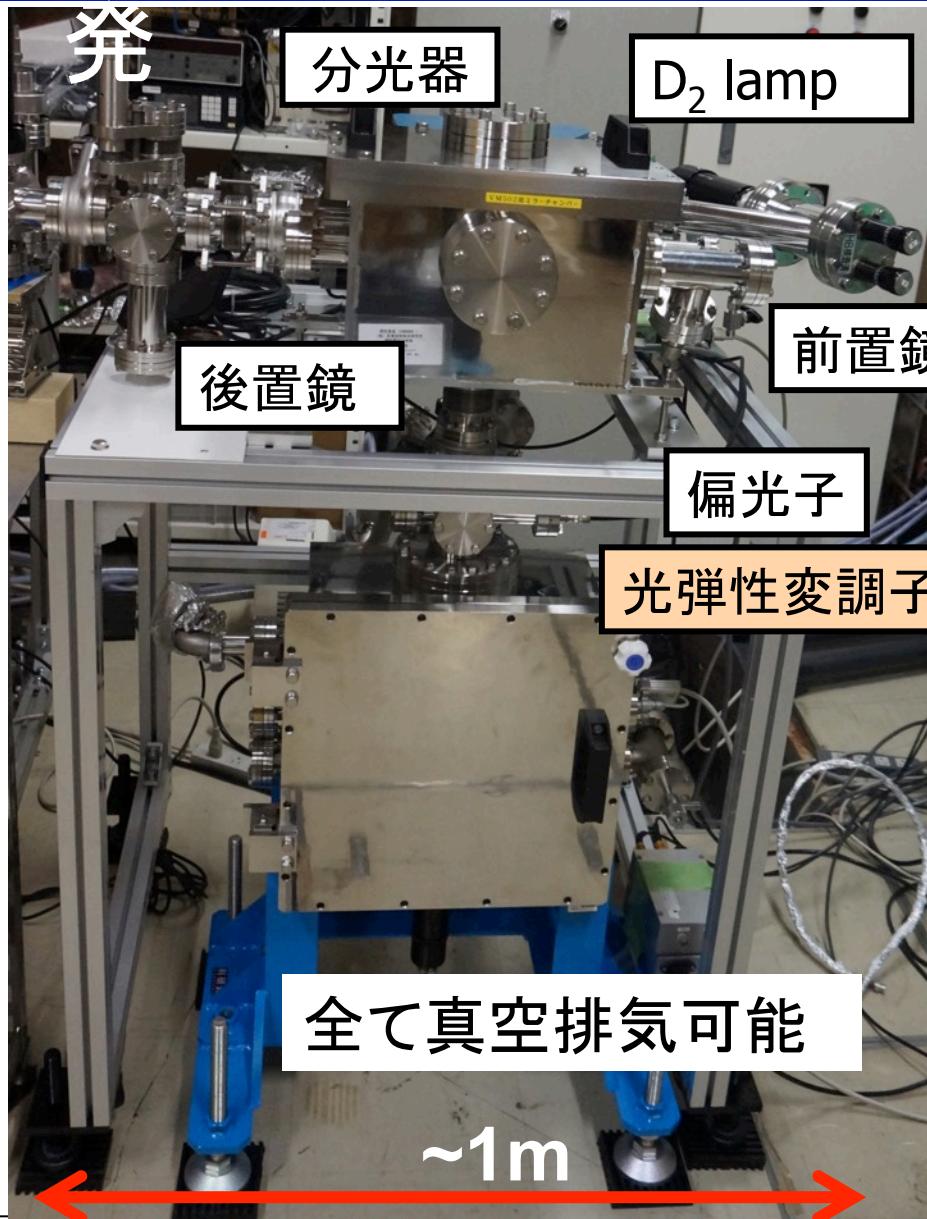


ランプ光源で真空紫外CD計測を手軽に
(波長領域は最短140nmくらい)

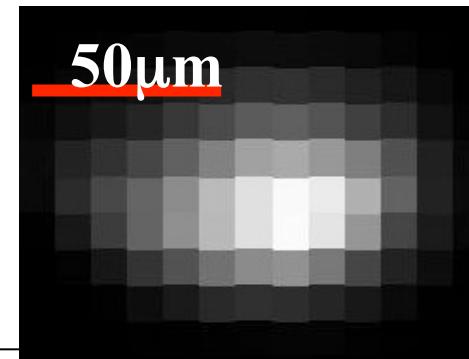
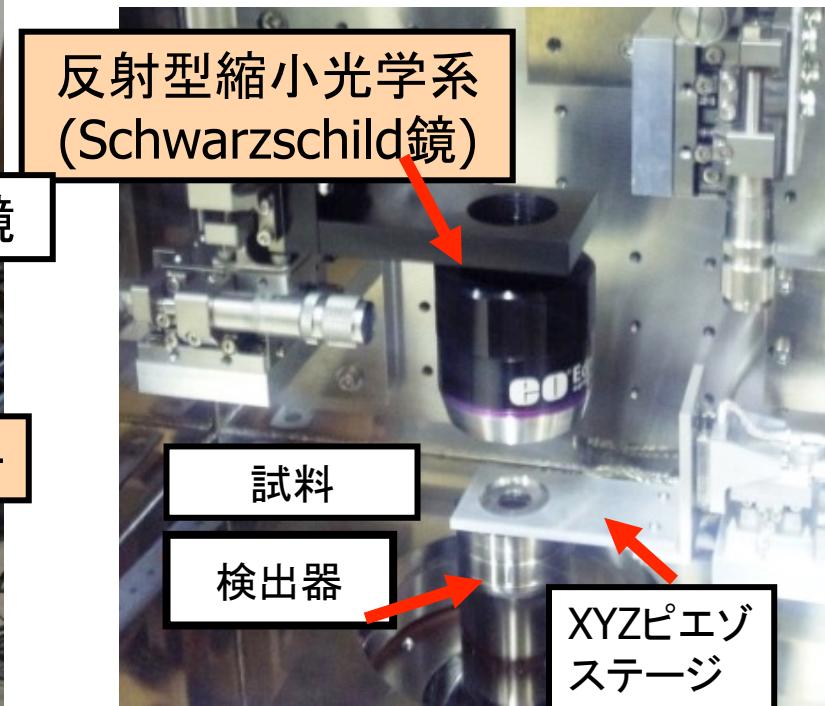
- ・縮小光学系によるマイクロビーム化
(現在 $40 \times 60 \mu\text{m}$)
→微量でも計測可能に
(糖鎖などはngオーダーしか入手不可)
(隕石中の分子のキラリティの偏りの直接観測)
- ・真空対応溶液セル+温調機構(for タンパク質)



卓上型真空紫外CD計測システム開



構築した装置の写真

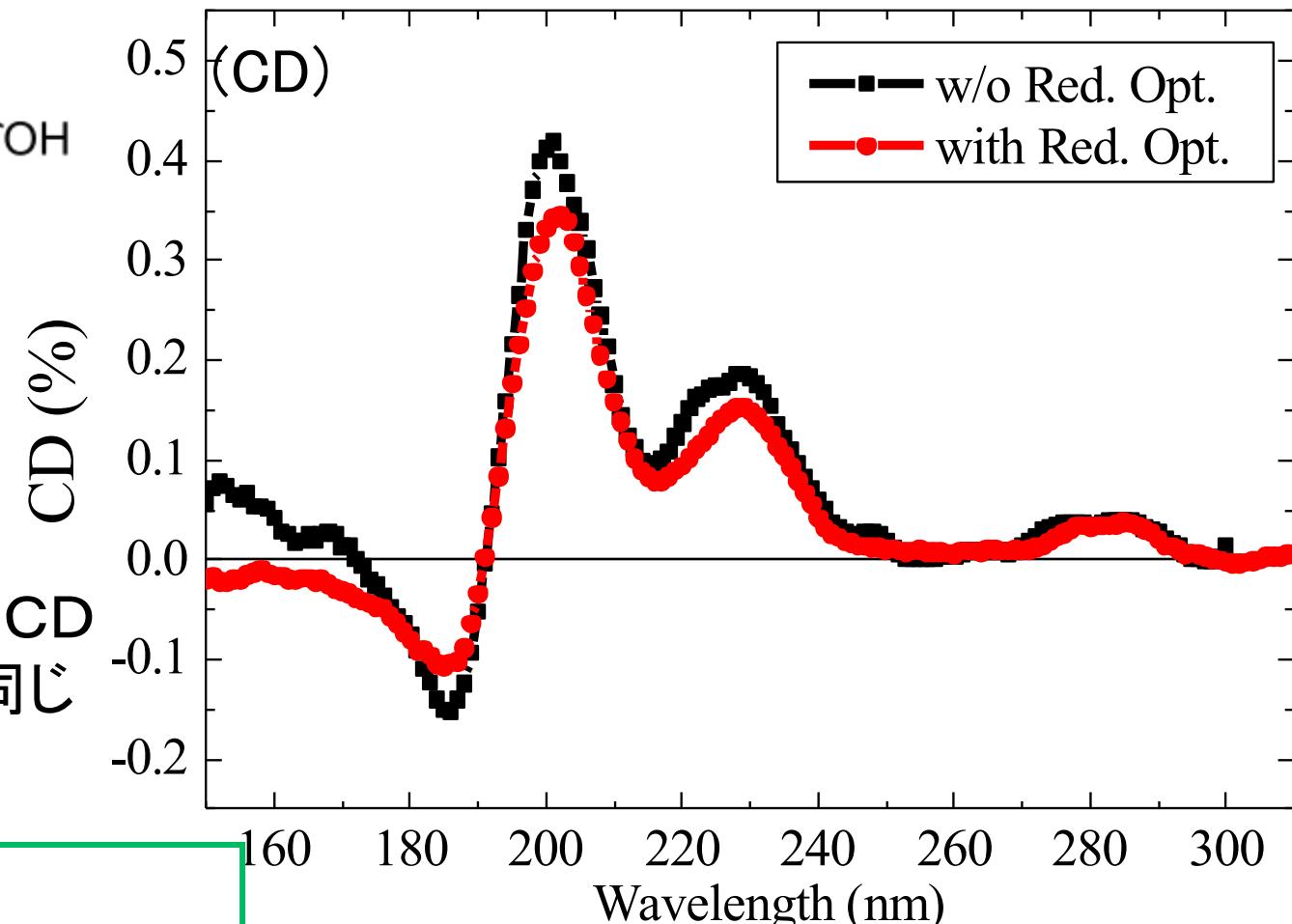
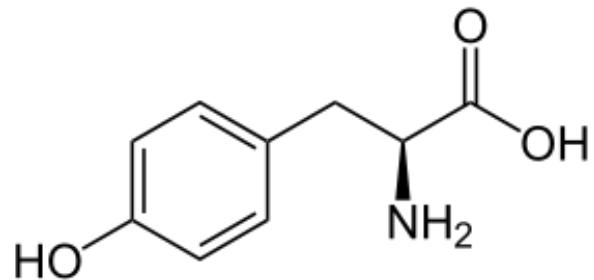


Φ3mm →
40×60 μm

卓上型真空紫外CD計測システム開

構築した装置での真空紫外CDスペクトル結果

試料:L-チロシン薄膜(薄膜~50nm)/CaF₂



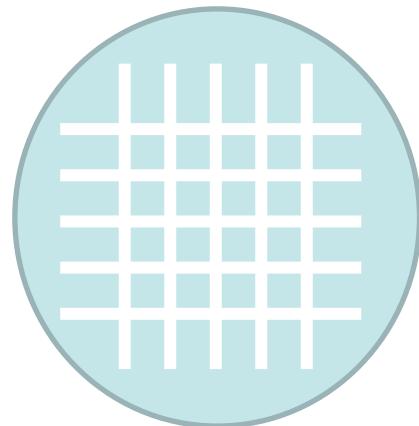
マイクロビームでもCD
スペクトルはほぼ同じ

計測波長範囲:

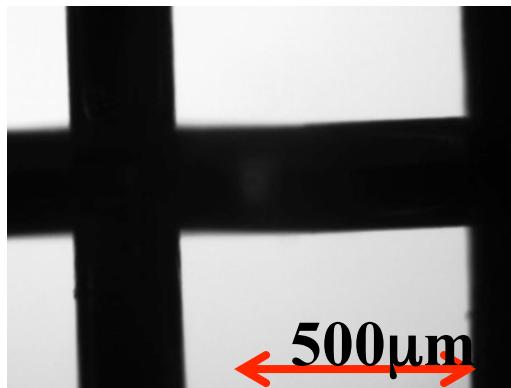
140~350 nm

吸収の二次元計測

Sample: 30mesh-masked
L-チロシン薄膜/CaF₂



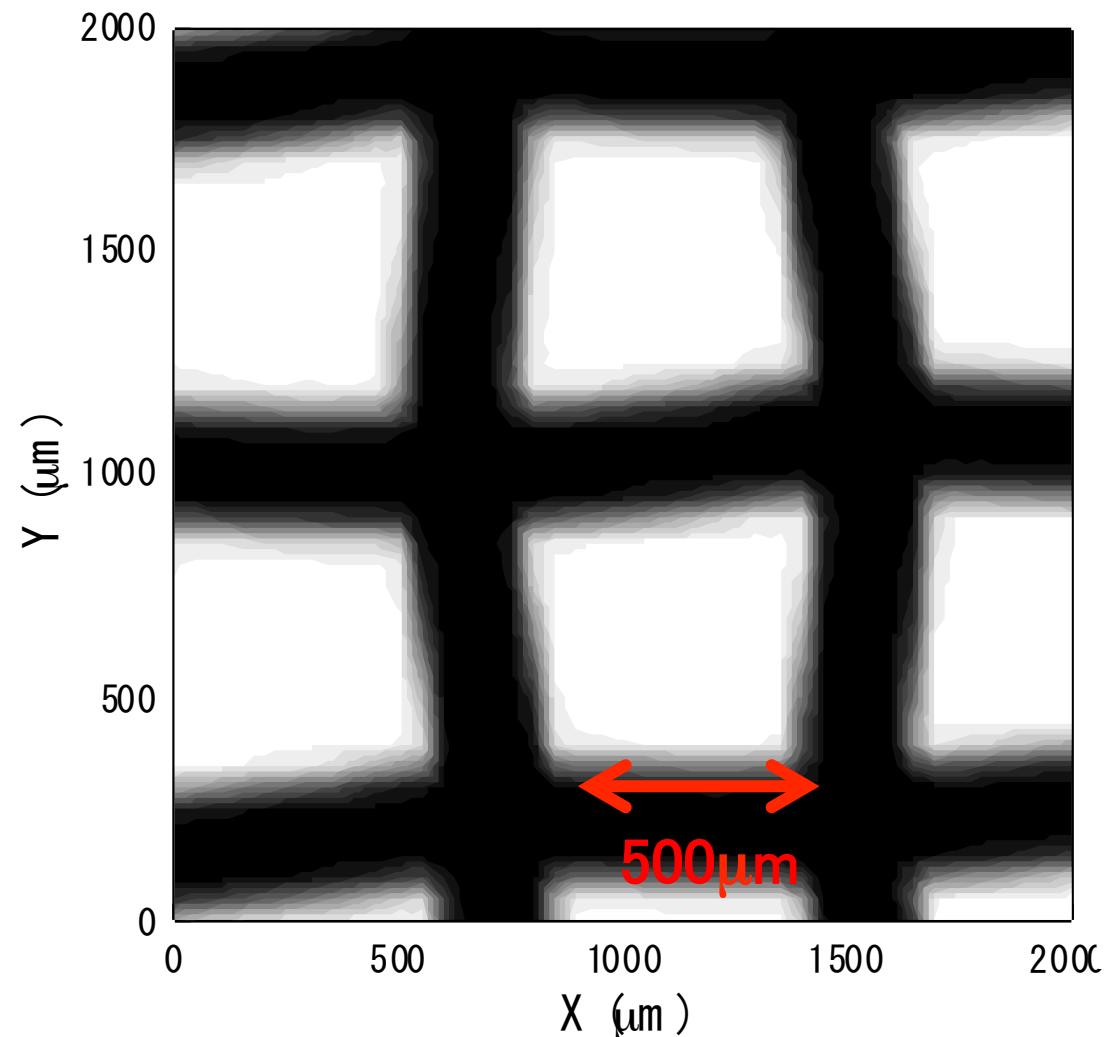
メッシュの顕微鏡画像



Grid: 150μm

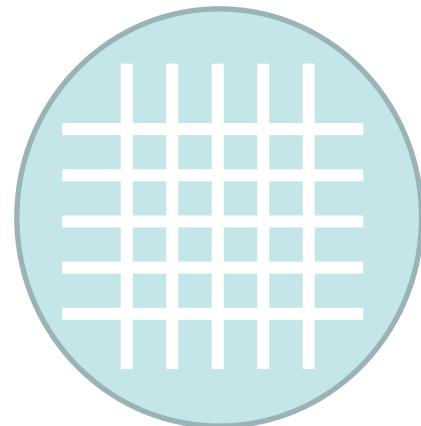
・試料走査で計測
(吸収)波長200nm

白: 吸収大
黒: 吸収小

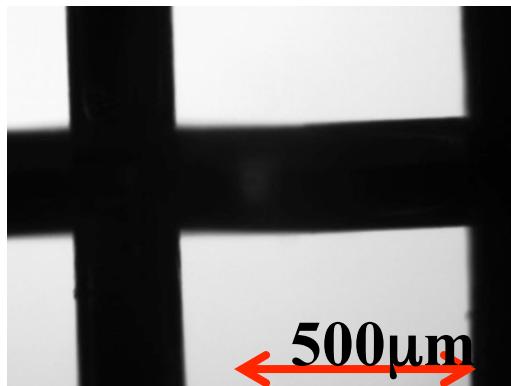


CDの二次元計測

Sample: 30mesh-masked
L-チロシン薄膜/CaF₂



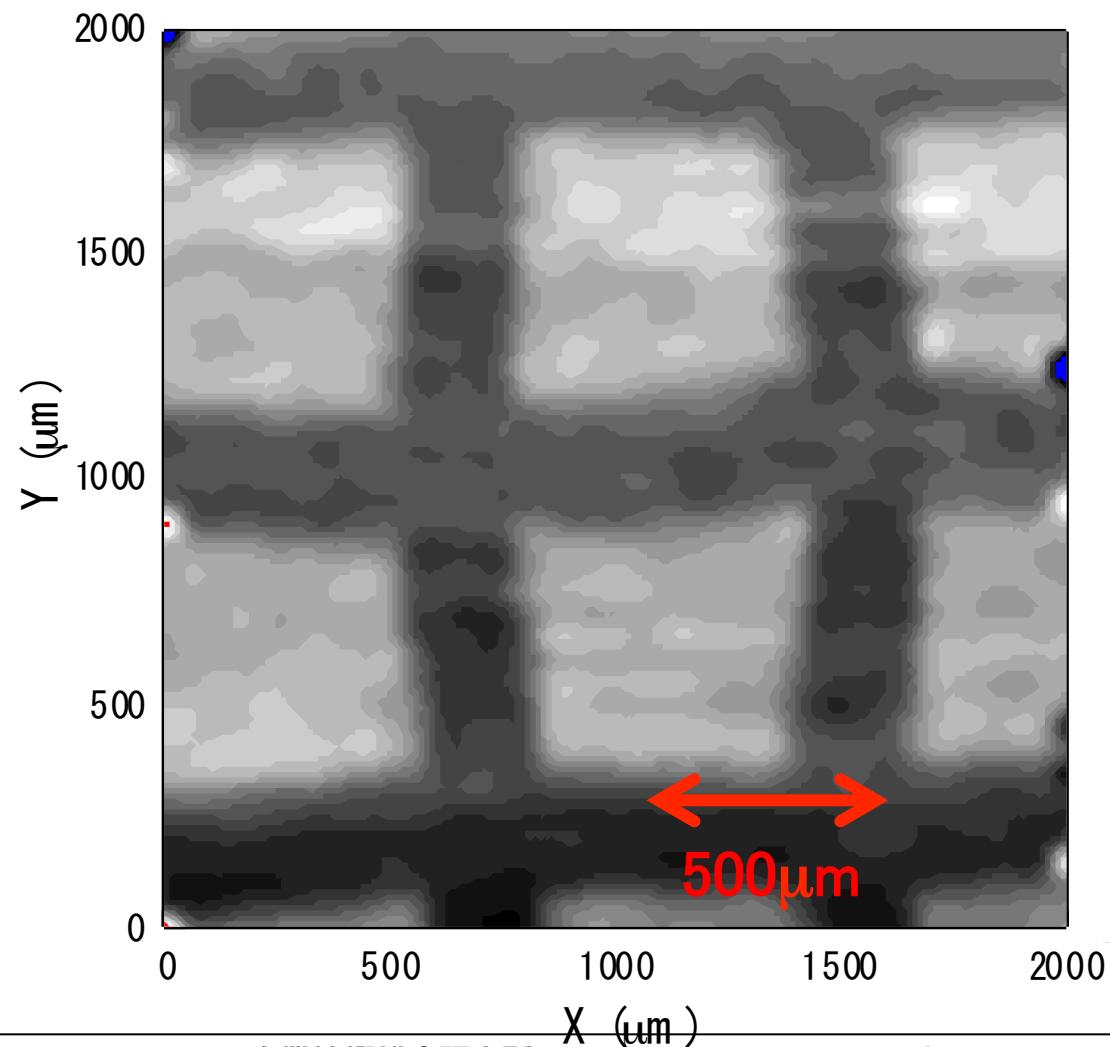
メッシュの顕微鏡画像



Grid: 150μm

・試料走査で計測
(CD)波長200nm

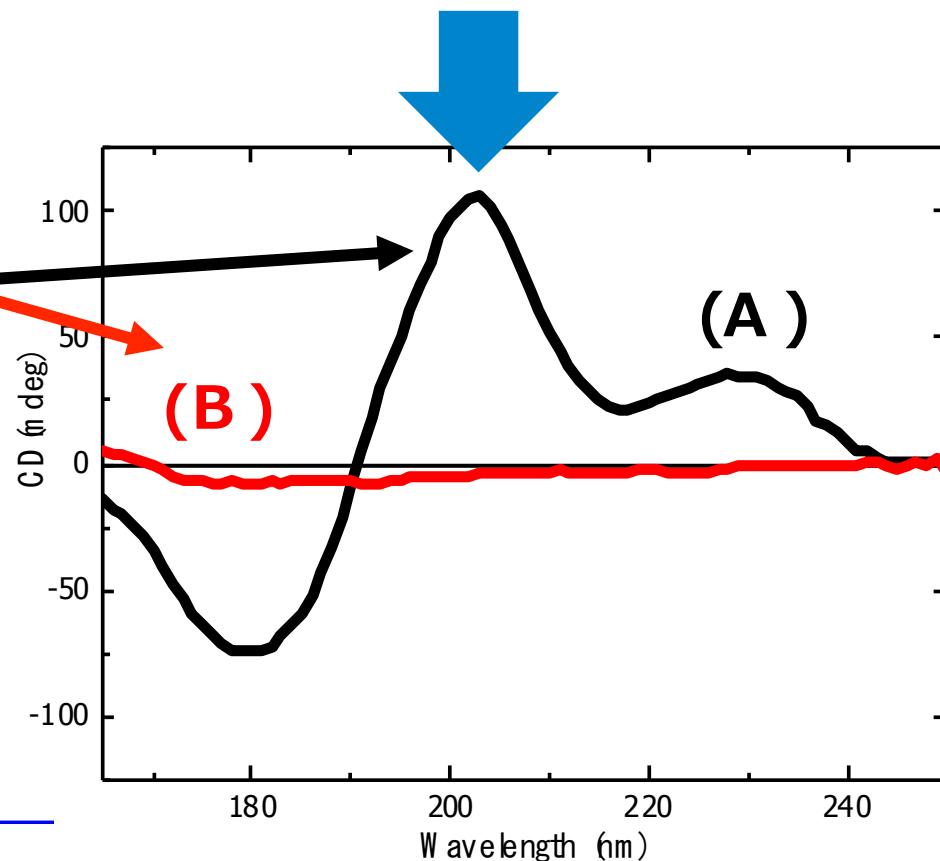
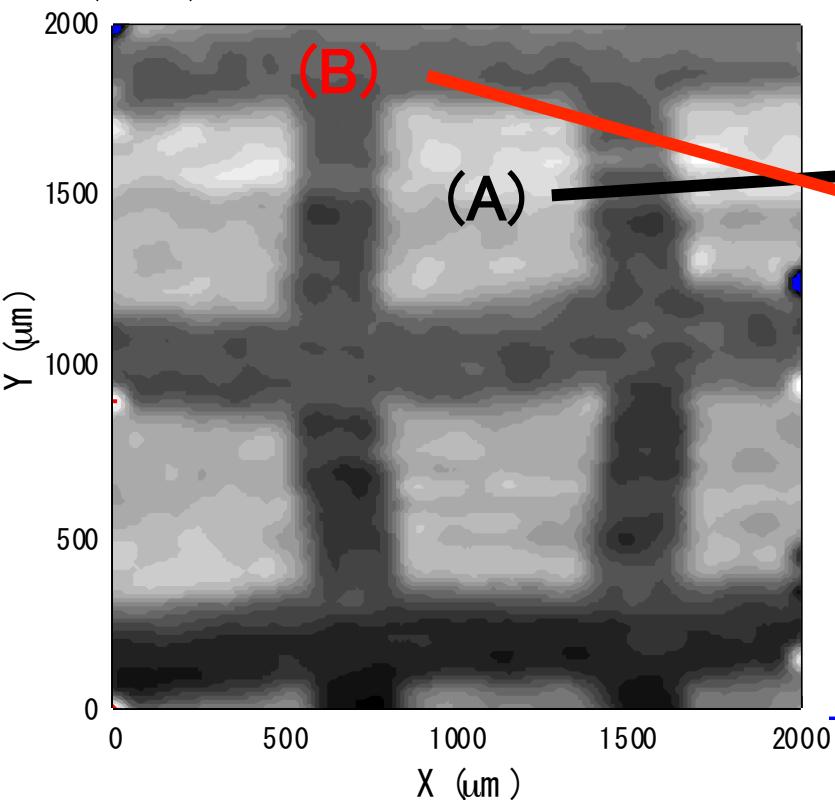
白: CD大
黒: CD小



CDの二次元計測

Sample : 30mesh-masked

L-チロシン thin film / CaF₂
(CD)



- CDでも2次元イメージングが可能

目次

① 円二色性(CD)と生命起源

② 真空紫外域での円二色性(CD)測定装置開発と測定例

②-1 CD測定法の概略と放射光CD装置

②-2 アミノ酸、糖などの計測結果

②-3 卓上型真空紫外CD計測システム開発

③ まとめと今後の展開

まとめと今後

真空紫外領域のCD

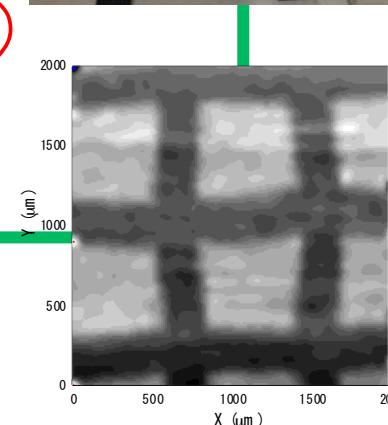
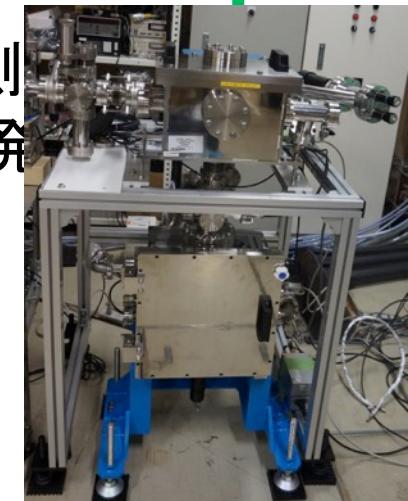
- ・アミノ酸、糖でも特徴的なスペクトル

微量試料(隕石中など)のキラリティの偏りの直接観測を目指した真空紫外マイクロビームCD計測装置を開発(卓上型真空紫外CD装置の現性能)

- ・波長範囲: 140–350 nm (アミノ酸計測には十分)
- ・空間分解能: 最小 $40 * 60 \mu\text{m}$ (CD計測可能)
- ・感度 1mdeg

(チロシン分子の場合、約1pgで原理的には計測可能)

- ・計算と実験の比較によるキラリティ決定も可能



将来展開

隕石中: 1 μmオーダーの有機物

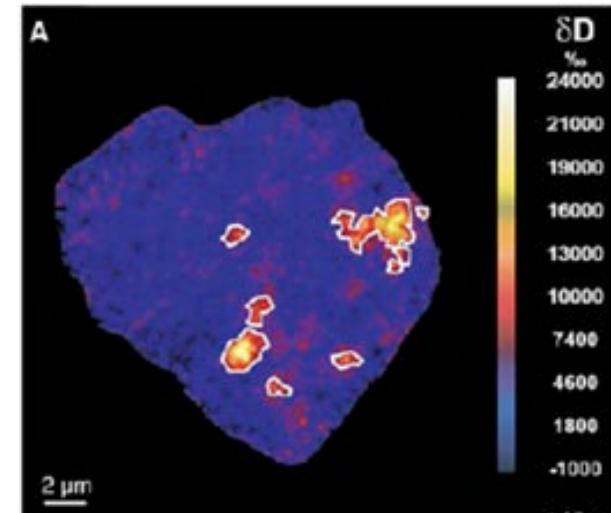


高感度かつ同程度の空間分
解能をもつCD装置が必要

(先行研究)

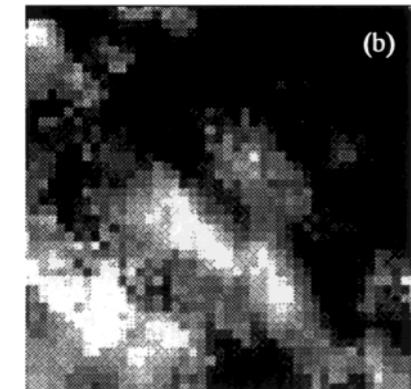
紫外領域のCD顕微鏡(空間分解能~1 μm)が
放射光を用いて開発された。

(放射光施設NIJI-II, 産総研, 閉鎖)



CR2隕石のNano-SIMSの画像。
カラーバーは、d D
[Busemann *et al.*, 2006]。

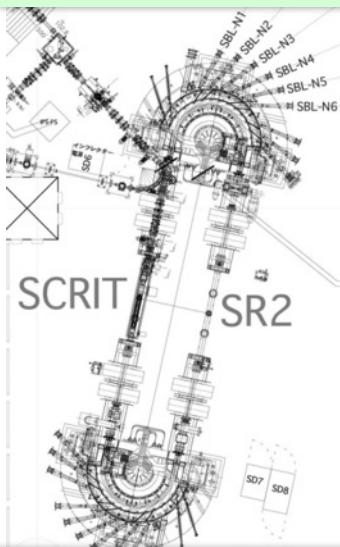
— 10 μm —



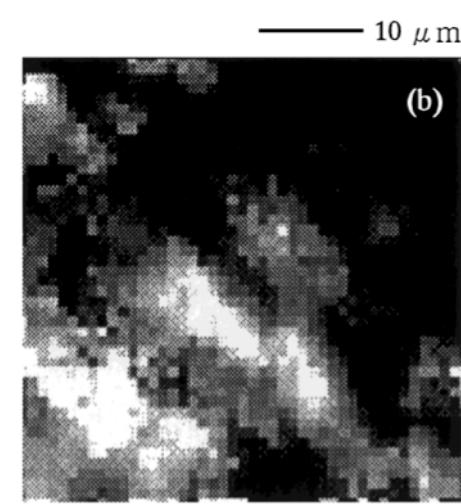
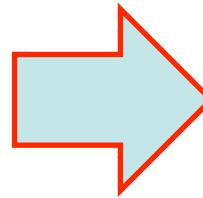
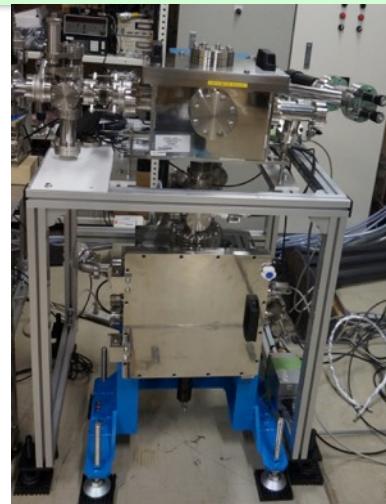
T. Yamada *et al.*, JJAP, 39(2000)310.

将来展開

a. 放射光を利用した装置開発



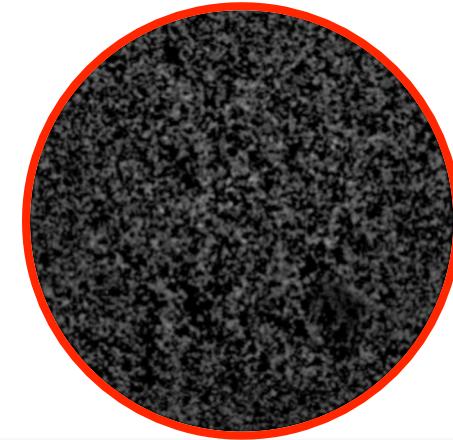
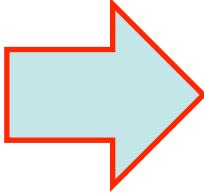
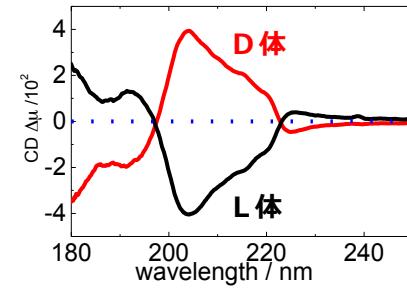
+



b. 光電子顕微鏡 + 真空紫外CD



+



1 μm でのキラリティマッピングを可能に

ご清聴ありがとうございました。

