

2P138

液中レーザーアブレーションにより生成した光機能分子/ タンパク質複合体粒子のキャラクタリゼーション

(鹿児島大理) TUN Myint Thein 牧 大起 蔵脇 淳一

【序】 ポルフィリンは生命現象に必要不可欠な存在であり、生体内の化学反応によって生成される物質であり、それ自身を触媒として増殖することができる。光合成初期過程を担う反応中心は、色素 タンパク質複合体で、光励起されたクロロフィルの電子励起状態からの電子移動を起こす。これまで、高効率な変換効率を有する光電変換素子を開発する目的で、配列・配向を制御したポルフィリン ペプチド複合体の生成や固定化に関する分光研究を行ってきている。分子を基板上に固定化する方法としては気-液界面上に形成させた Langmuir-Blodgett 膜を基板上に移しとる方法や、チオール化合物と貴金属表面との反応を利用した自己組織化膜などがよく知られているが、これらの方法では基板上での分子パターンを制御することは困難であり、そこでわれわれはレーザーアブレーションを用いたポルフィリン ペプチド分子の高配列に固定化させる方法の開発を行っている。複合体のキャラクタリゼーションを分光学的手法を用いて行うとともに、液中レーザーアブレーション法を用いてミクロ粒子を生成させた。さらにチタン銅の薄膜上に吸着固定化させ、生成したナノ複合体粒子の光物理学的特性や吸着配向状態について考察した。

【実験】 ポルフィリン分子としては、亜鉛テトラフェニルポルフィリン (ZnTPP)、Tetraphenylporphyrin tetrasulfonic acid (TPPS)を用いた。ポリペプチド分子としてポリ L-ヒスチジン (poly(L-His)) やコポリペプチドとしては、lysine 残基と tryptophan 残基のモル比が4:1の poly(L-lysine, L-tryptophan)(4:1) (LT41)を用いた。レーザーアブレーションの光源にはNd:YAGレーザー (355nm, 10Hz)を用い、貧溶媒として水やTHF等を使用した。生成したナノ複合体粒子をCuやTi基板に固定化させ、反射吸収スペクトル (Shimadzu MPS-2000)、IRASスペクトル (Perkin Elmer Spectrum One-B) および時間分解蛍光スペクトルを測定してキャラクタリゼーションを行った。AFM画像はDigital nanoscope を用いて測定した。

【結果および考察】 1. ZnTPP/poly(L-His) ZnTPPのバルク結晶(0.5 mg)を水にいれてレーザーを照射した結果、照射時間の増大とともにZnTPPの吸光度の増大が観測された(図1)。また、生成した微粒子は1週間経過しても安定であることもわかった。その微粒子を基板に移しとりAFM画像を測定した結果を図2に示す。粒子サイズは直径20~130nmと分布幅は広いが、ナノ粒子が生成していることが確認された。次に、ZnTPPとpoly(L-His)との複合体形成(ナノコンポジット)を目的として、両者を混合してレーザーアブレーションを行った。その吸光度の照射時間依存性を図3に示す。照射後3時間程度で飽和する傾向が観測された。また、吸収スペクトルからZnTPPの長波長領域に555, 585, 620nmにZnTPPとpoly(L-His)の相互作用に基づく吸収ピークが

観測され、ナノ複合体が形成されたことを示唆する結果が得られた。この複合体の表面蛍光スペクトルを測定したところ、ZnTPPとpoly(L-His)の電子移動に基づく蛍光消光が観測された。このことは、ZnTPPとpoly(L-His)とが分子間で相互作用している結果であるといえる。さらに、セル中に基板を浸潤しレーザーアブレーションにより生成した微粒子を固定化させ、IRASスペクトルを測定したところ、振動バンドの相対強度が照射時間の増大に伴い、増大するという現象も観測された(図3)。

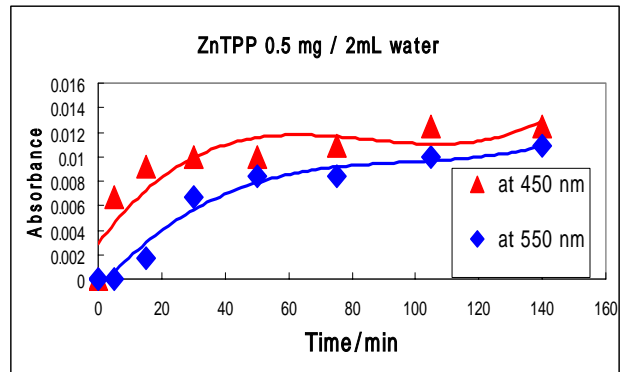
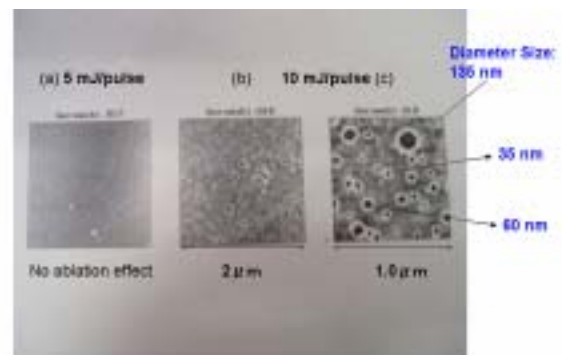


図1 ZnTPP の吸光度のレーザー照射時間依存性

2. TPPS/Copolyptide TTPS-LT41

複合体の吸収・CD スペクトルをDMSO 中で測定したところ、その複合体はヘリックス構造をとっていることがわかった。さらに、ポルフィリンの吸収波長領域に誘起CD が観測され、TPPS はダイマーを形成しやすい環境下にあることがわかった。貧溶媒である水とTHF 中でTTPS - LT41複合体にレーザーを照射し、その際のレーザー照射時間と吸光度の関係を調べた。その結果、図1 と類似の吸光度の増大が見られた。これは液相レーザーアブレーションにより、TTPS - LT41 複合体のバルク結晶が砕け微粒子化したことを示している。この現象は、パルスレーザー照射によりプラズマ状態がマイクロ秒以下の短時間形成され、形成されたプラズマ中にはTTPS - LT41 複合体成分が含まれており、これがまわりを取り囲んでいるTHF(水)などの液相に移るときに反応が起こり、良質のマイクロ粒子が生成すると考えられる。



AFM Images of ZnTPP particles formed by irradiation at the fluence of (a) 5 mJ/pulse and (b), (c) 10 mJ/pulse for 60 min.

図2 生成した微粒子のAFM画像

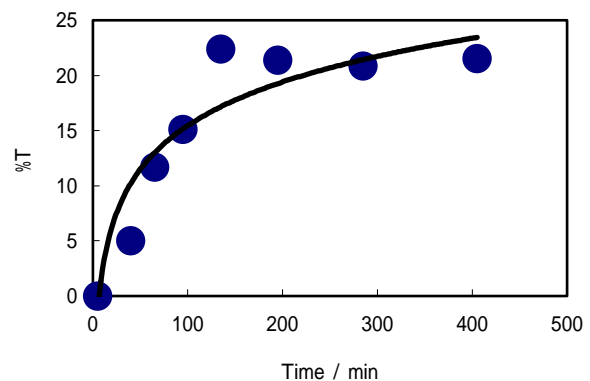


図3 ZnTPP/poly(L-His)系のIRAS強度の照射時間依存性

Ti 酸化薄膜上に微粒子を吸着固定化させたときのIRAS スペクトルの偏光角度依存性の結果から、TTPS - LT41 複合体微粒子は基板に対してほぼ平行に配向していることがわかった。

