

3P030

脂質二重膜中でのビアントリルの光誘起電子移動反応のフェムト秒

時間分解近赤外分光：膜を構成する脂質による反応の違い

(学習院大理) 毛利豪, 高屋智久, ○岩田耕一

Femtosecond time-resolved near-infrared spectra of photoexcited 9,9'-bianthryl solubilized in lipid bilayer membranes – kinetics of intramolecular electron-transfer reaction in different membranes

(Gakushuin Univ.) Goh Mohri, Tomohisa Takaya, ○Koichi Iwata

【序】 生体膜の内部およびその近傍では、多くの重要な生化学反応が進行する。われわれは、化学反応の場としての生体膜の特性を、主として時間分解分光法を利用することによって明らかにしようとしている。これまでに、光励起した *trans*-スチルベン分子のピコ秒時間分解蛍光スペクトルの測定によって脂質二重膜の粘度を推定してきた。ホスファチジルコリン（リン脂質の一種）から構成されるリポソーム（球状の脂質二重膜）の非極性部位にスチルベン分子を可溶化し、その状態でのスチルベンの光異性化の様子をピコ秒時間分解蛍光分光法によって測定した。測定の結果から、最低励起一重項(S_1)状態における *trans*-スチルベンの光異性化反応の反応速度定数と回転緩和速度定数をそれぞれ算出した。この2種類の物理量は、周囲の粘度に依存して鋭敏に変化する。実験の結果、単一成分のリン脂質から構成されるリポソーム脂質二重膜においても、30 から 290 倍粘度が異なる二種類の環境がリポソーム脂質二重膜中に存在することが明らかになった [1,2].

本研究では、脂質二重膜中に可溶化した 9,9'-ビアントリルをプローブ分子として用いて、9,9'-ビアントリルの光誘起分子内電子移動反応の様子をフェムト秒時間分解近赤外分光法で観測した。9,9'-ビアントリルが光励起されると、最初に局所励起 (LE) 状態が生成する。周囲が極性溶媒である場合は、LE 状態が電荷移動 (CT) 状態に変換される [3]。この分子内電子移動反応の速度は溶媒の極性に大きく影響される。

9,9'-ビアントリルの LE 状態と CT 状態の双方は、近赤外領域に特徴的な吸収帯を示す。時間分解近赤外分光法は、9,9'-ビアントリルの分子内電子移動反応における LE 状態と CT 状態の変化を観測するための最適な実験法のひとつである [4-8]。本研究では、9,9'-ビアントリルの分子内電子移動反応を通して化学反応の場としての脂質二重膜の特性を議論した。

【実験】 分光測定を試料として、9,9'-ビアントリルを内包した直径約 100 nm のリポソーム脂質二重膜を卵黄ホスファチジルコリン (Egg-PC) およびジミリストイルホスファチジルコリン (DMPC) から調製した。この試料を 389 nm で光励起して、誘起された変化を 900 から 1350 nm の近赤外領域の吸光度変化として検出した。時間分解近赤外分光測定の方法は既報 [4] に記載してある。

【結果と考察】 リポソーム脂質二重膜中に可溶化された 9,9'-ビアントリルの時間分解近赤外スペクトルでは、LE 状態の吸収に帰属されている吸収帯が 1035 nm に観測された。この吸収帯は、装置の応答時間内に立ち上がった。CT 状態からの吸収に帰属される幅の広い吸収帯も、測定した近赤外領域全体にわたって観測された。Egg-PC 中で測定した 9,9'-ビアントリルの時間分解近赤外スペクトルを図に示す。

LE 状態を始状態とする 1035 nm の吸収の強度は、数百ピコ秒で減衰した。Egg-PC 脂質二重膜中での LE 状態の減衰曲線は、三種類の単一指数関数減衰の和でよく再現される。三種類の指数関数減衰は、それぞれ 0.8 ps, 27 から 41 ps および 1 ns 以上の減衰時定数を持つ。0.8 ps の時定数での減衰は、ドデカン溶液中での実験でも観測

された。ゆえに、この減衰成分は LE 状態での構造緩和を示すと考える。他の 2 種類の減衰成分は、いずれも LE 状態から CT 状態への変換に対応する。DMPC から構成されるリポソーム脂質二重膜中で測定した 9,9'-ビアントリルの LE 状態の減衰曲線も、3 種類の単一指数関数減衰の和でよく再現された。

リポソーム脂質二重膜中での 9,9'-ビアントリルの CT 状態生成反応について二種類の速度定数が測定されることは、脂質二重膜の中では極性が異なる二種類の領域が存在すること、および 9,9'-ビアントリル分子は、少なくとも電子移動反応が進行する時間内には、この領域間を移動できないこと、を強く示唆する。

【引用文献】

- (1) Y. Nojima, K. Iwata, *Chem. Asian J.* **2011**, 6, 1817.
- (2) Y. Nojima, K. Iwata, *J. Phys. Chem. B* **2014**, 118, 8631.
- (3) F. Schneider, E. Lippert, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1968**, 72, 1155.
- (4) T. Takaya, H. Hamaguchi, H. Kuroda, K. Iwata, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, 399, 210.
- (5) T. Takaya, S. Saha, H. Hamaguchi, M. Sarkar, A. Samanta, K. Iwata, *J. Phys. Chem. A* **2006**, 110, 4291.
- (6) T. Takaya, H. Hamaguchi, K. Iwata, *J. Chem. Phys.* **2009**, 130, 014501.
- (7) N. Asami, T. Takaya, S. Yabumoto, S. Shigeto, H. Hamaguchi, K. Iwata, *J. Phys. Chem. A* **2010**, 114, 6351.
- (8) N. Asami, S. Yabumoto, S. Shigeto, T. Takaya, H. Hamaguchi, K. Iwata, *Chem. Lett.* **2012**, 41, 654.

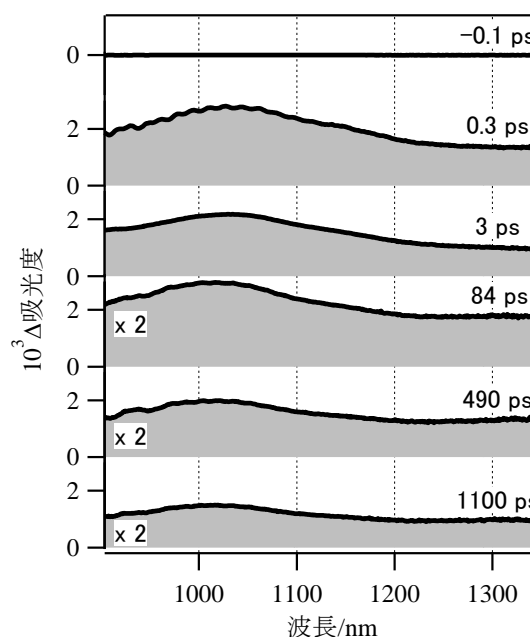


図 Egg-PC リポソーム脂質二重膜中に可溶化した 9,9'-ビアントリルを光励起したときの時間分解近赤外吸収スペクトル。