

## 4P063

コレステロールを添加した DPPC 二重膜中でのエネルギー移動の

ピコ秒時間分解ラマン分光法による観測

(学習院大学・理)○北村 捷, 高屋 智久, 岩田 耕一

Effect of cholesterol on energy transfer in DPPC lipid bilayers observed with  
picosecond time-resolved Raman spectroscopy

(Gakushuin University) ○Syo Kitamura, Tomohisa Takaya, Koichi Iwata

【序】光合成などの多くの生化学反応は、生体膜中に存在する膜たんぱく質を触媒として進行する。膜たんぱく質は脂質二重膜に取り囲まれていることから、脂質二重膜は生化学反応の進行する場であるといえる。そのため、生化学反応について理解するためには、脂質二重膜の性質について知る必要がある。コレステロールは生体膜中に多く含まれている脂質であり、コレステロールの添加は脂質二重膜の特性を変化させることが知られている。脂質二重膜では相転移温度の前後で膜の構造が変化する。相転移温度以下では炭化水素鎖の秩序が高いゲル相をとり、相転移温度以上では秩序の低い液晶相をとる。コレステロールを添加した脂質二重膜では、秩序液体相と呼ばれる脂質-コレステロール系に特徴的な相が観測される。本研究ではピコ秒時間分解ラマン分光法を用いて、コレステロールを添加したリン脂質 (DPPC) のリポソームでのエネルギー移動過程を観測し、コレステロールの添加が脂質二重膜中のエネルギー移動特性に与える影響を調べた。

【実験】 DPPC とコレステロールのモル比 100 : 30 の混合物とコレステロールを添加していない DPPC のそれぞれから *trans*-スチルベン内封リポソームを薄膜法で作成した。得られたリポソームをエクストルーダーで処理することで直径を 100 nm に調整した。ピコ秒時間分解ラマン分光計<sup>1)</sup>を用いて、リポソーム脂質二重膜中の最低励起一重項( $S_1$ )状態の *trans*-スチルベンのラマンスペクトルの時間変化を測定した。ポンプ光とプローブ光の波長は、それぞれ 300 nm と 590 nm だった。

【結果と考察】 DPPC に対してコレステロールを 30 % 添加した脂質二重膜中とコレステロールを添加していない DPPC 二重膜中で  $S_1$  *trans*-スチルベンの時間分解ラマンスペクトルを測定した。コレステロールを 30 % 添加した脂質二重膜中での結果を図 1 に示す。1570  $\text{cm}^{-1}$  のラマンバンドは時間とともに高波数側にシフトする。このシフトは  $S_1$  *trans*-スチルベンの冷却過程に対応しており、ピーク位置の時間変化は膜中での  $S_1$  *trans*-スチルベンの冷却過程を示す。DPPC 二重膜中と DPPC に対しコレステロールを 30 % 添加した二重膜中での 1570

$\text{cm}^{-1}$ のラマンバンドの位置の時間変化を図2に示す。 $1570\text{ cm}^{-1}$ のラマンバンドの位置の変化から  $S_1\text{ trans}$  スチルベンの冷却速度定数を求めた結果、コレステロールを30%添加した脂質二重膜中では  $1.0 \times 10^{11}\text{ s}^{-1}$ 、コレステロールを添加していない DPPC 二重膜中では  $9.1 \times 10^{10}\text{ s}^{-1}$  となった。

アルカンやアルコールなどの有機溶媒中では、 $S_1\text{ trans}$  スチルベンの冷却速度定数と溶媒の熱拡散定数の間に相関がある。<sup>2)</sup> この相関が脂質二重膜中でも成り立つと仮定すると、冷却速度定数から膜中の熱拡散定数を見積もることができる。冷却速度定数から見積もったコレステロールを30%含む DPPC 脂質二重膜中の熱拡散定数は  $8.6 \times 10^{-8}\text{ m}^2\text{ s}^{-1}$  となった。得られた熱拡散定数はコレステロールを含まない DPPC 脂質二重膜(ゲル相)の熱拡散定数  $8.3 \times 10^{-8}\text{ m}^2\text{ s}^{-1}$  よりも大きい。コレステロールの添加により、脂質二重膜のエネルギー移動特性が変化する。この変化は、コレステロールの添加による秩序液体相の形成に対応すると考えている。

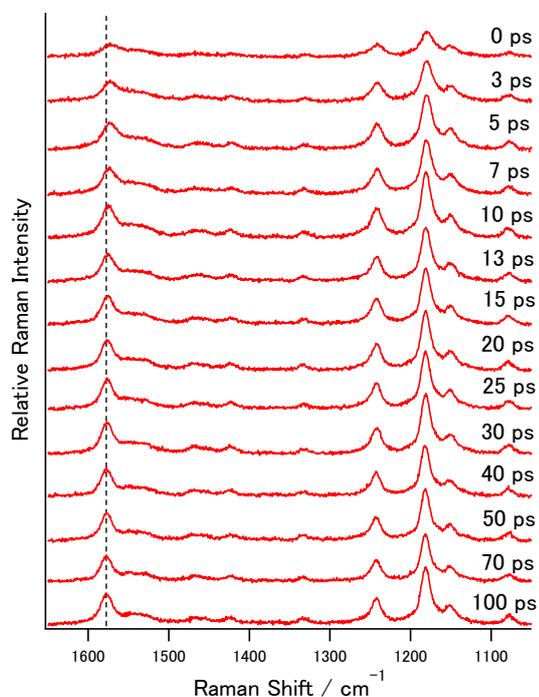


図1: DPPC に対してコレステロールを30%添加した脂質二重膜中での  $S_1\text{ trans}$ -スチルベンの時間分解ラマンスペクトル

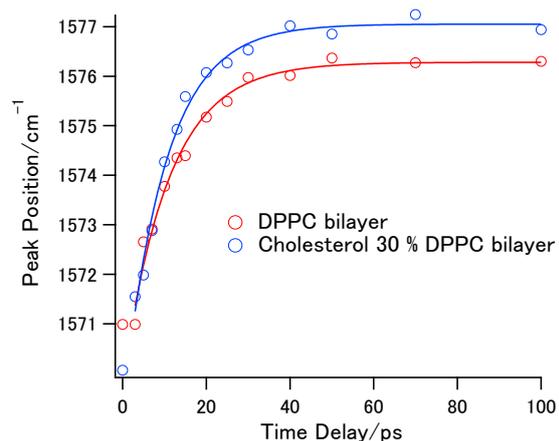


図2:  $S_1\text{ trans}$  スチルベンの  $1570\text{ cm}^{-1}$  のバンドの位置の時間変化。DPPC 二重膜中とコレステロールをモル比で30%添加した DPPC 二重膜中での測定結果を示す。

[参考文献]

1. K. Yoshida, K. Iwata, Y. Nishiyama, Y. Kimura, and H. Hamaguchi, *J. Chem. Phys.*, **2012**, 136, 104504.
2. K. Iwata and H. Hamaguchi, *J. Phys. Chem. A*, **1997**, 101, 632.