

バイオハイブリッド光捕集アンテナ複合体における 超高速エネルギー移動の波長依存性

¹立命館大生命科学, ²JST さきがけ, ³阪大院基礎工,
⁴名工大院工, ⁵阪市大複合先端研, ⁶名大遺伝子
○長澤 裕^{1,2}, 米田 勇祐³, 宮坂 博³, 森 太幹⁴, 水谷 尚登⁴,
近藤 政晴⁴, 出羽 毅久⁴, 野地 智康⁵, 南後 守⁵, 伊藤 繁⁶

Wavelength dependent ultrafast energy transfer in biohybrid light-harvesting antenna complex

○Yutaka Nagasawa^{1,2}, Yusuke Yoneda³, Hiroshi Miyasaka³, Daiki Mori⁴, Naoto Mizutani⁴,
Masaharu Kondo⁴, Takehisa Dewa⁴, Tomoyasu Noji⁵, Mamoru Nango⁵, Shigeru Itoh⁶
¹ College of Life Science, Ritsumeikan University, Japan
²PRESTO, Japan Science and Technology Agency, Japan
³Graduate School of Engineering Science, Osaka University, Japan
⁴Graduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology, Japan
⁵OCARINA, Osaka City University, Japan
⁶Center for Gene Research, Nagoya University, Japan

【Abstract】 We have demonstrated that energy transfer can occur in time ranges of femtoseconds to picoseconds in a biohybrid system with artificial dye attached to the light-harvesting complex, LH2, of photosynthetic purple bacteria [1]. In this system, the light-harvesting wavelength was expanded by attaching a dye that absorbs light at wavelengths which are only weakly absorbed by the bacteriochlorophyll (BChl) of LH2. However, the energy transfer from the dye to LH2 occurred multi-exponentially [1], indicating that the system is still not optimized due to heterogeneous orientation of the dye. In this study, the energy transfer dynamics was investigated by changing two physical parameters; (i) the overlap integral of fluorescence and absorption spectra of the dye and BChl and (ii) the length of the linker between the dye and LH2.

【序】 植物や細菌の行う光合成の初期過程は、まず地上に到達する太陽光の一部をクロロフィル(Chl)やカロチノイド等の光捕集アンテナ色素により吸収し、これを光合成の反応中心(RC)までエネルギー移動により運ぶことから始まる。RC 中には、Chl もしくはバクテリオクロロフィル(BChl)の dimer が存在し、ここに光エネルギーが到達すると、電荷分離反応が起こり、その微弱な電位差を利用して複雑な光合成の化学反応プロセスが開始する。興味深いことに、どの光合成系でも RC の構造は類似しているが、光捕集アンテナ系の構造は生物ごとに大きく異なっている。これは、生物の住む環境に適応して、進化の過程で光捕集アンテナが最適化されたためであろう。とくに紅色光合成細菌の光捕集アンテナ蛋白質複合体 LH2 の構造は、多数の BChl 分子が環状に配列した対称性の高いものであり、発見当初より注目されてきた。光合成のメカニズムを人工的な光エネルギー変換に応用しようという研究も盛んに行われているが、LH2 のような超分子集合体を人工的に作製するのは現在でも困難である。そこで、天然の生体分子に人工的な機能を付加し、バイオハイブリッドとして活用しようという実験が行われている。本研究は、吸光度が大きく蛍光量子収率も高い色素を

人為的に LH2 に付加し、光捕集可能な波長範囲を広げることが目的としている。我々は、フェムト秒時間分解過渡吸収(TA)スペクトル測定により、付加した色素から LH2 へのエネルギー移動ダイナミクスを直接観測し、バイオハイブリッド光捕集アンテナ系の高効率化を試みている。

【方法 (実験・理論)】 紅色光合成細菌の *Rps. acidophila* 10050 から単離精製した LH2 に色素の付加を行った。LH2 の α -ポリペプチドのリシン側鎖に、二官能性試薬の Sulfo-LC-SPDP 等を反応させ、その後 DTT で還元し、SH 基を導入した。そこにマレイミドを有する色素を付加した。色素の結合数は、1 つの LH2 に対して、5~9 個程度であった。フェムト秒 TA スペクトル測定には、再生増幅器付きの Ti:sapphire レーザーで励起された 2 台の非同軸光パラメトリック増幅器(NOPA)を使用した。1 台の NOPA の 680 nm 中心の発振線(パルス幅:~10 fs)をポンプ光、もう 1 台の NOPA の 980 nm 中心の発振線を CaF₂ 板に集光し、白色光を発生させ、プローブ光として使用した。

【結果・考察】 650 nm 付近に吸収帯のある色素 Alexa Fluor 647 (A647) を LH2 に約 9 個付加したバイオハイブリッド系では、A647 を光励起すると、LH2 中の 2 種の BChl、B800 と B850 に多指数関数的にエネルギー移動が起こり、それらの時定数と成分比は、およそ 440 fs (6%), 4.1 ps (34%), 23 ps (50%)であった。さらに、B850 の寿命以内 (1.2 ns)にエネルギー移動を起こさない A647 も 10%程存在した[1]。エネルギー移動が多指数関数的に起こる原因は、A647 の配向や位置に不均一な分布があるためであろう。つまり、A647 の配置を完全に制御できれば、サブピコ秒で起こる超高速のエネルギー移動も実現できる可能性がある。そこで、我々はバイオハイブリッド系の最適化に取り組んでいる。エネルギー移動の速度に影響をおよぼす因子として、今回我々は、①色素と BChl 間の蛍光・吸収スペクトルの重なり積分の大きさ、②色素と LH2 間のリンカーの長さ、という二つの物理量を変化させ、エネルギー移動のダイナミクスがどのような影響を受けるか検討した。まず、スペクトルの重なりを最適化するため、A647 に加え、680 nm と 750 nm に吸収帯を持つ Alexa 680 (A680)と Alexa750 (A750)を LH2 に付加したバイオハイブリッド系を作製し、そのエネルギー移動ダイナミクスを検討した。その結果、A647→A680→A750 とスペクトルが長波長になるにつれ、重なり積分も大きくなり、Fig. 1a に示すように、エネルギー移動の速度は増大した。

また、A647 と LH2 のあいだのリンカーの種類を、LC-SPDP (~3 nm), SPDP (~2 nm), リンカーなし(~1 nm)と変えて、エネルギー移動ダイナミクスの距離依存性を検討した。その結果、Fig. 1b に示すように、エネルギー移動の速度はほとんど変わらないものの、リンカーが短くなると、エネルギー移動を起こさない A647 の割合が増えた。このことは、A647 が LH2 の特定の部位に吸着すると、特定の速度でエネルギー移動が起こるが、リンカーが短くなると吸着しにくくなり、エネルギー移動を起こさない A647 の割合が増えたと考えられる。

【参考文献】

[1] Y. Yoneda, *et al. J. Am. Chem. Soc.*, **137**(40), 13121–13129 (2015).

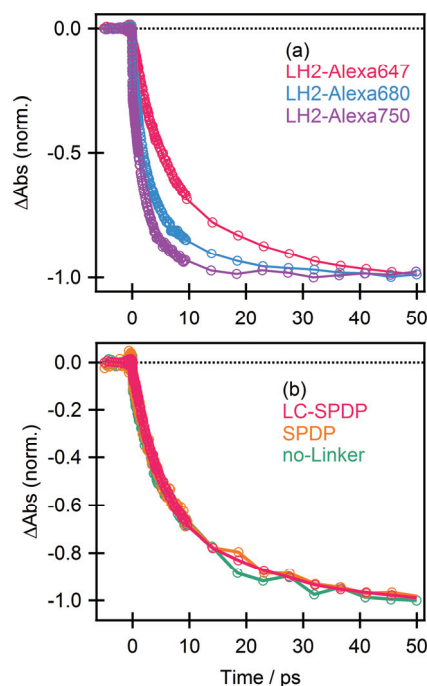


Fig. 1. Normalized time-dependent differential absorbance (ΔAbs) change at 865 nm monitoring the appearance of the signal of B850 in LH2. (a) The dye dependence and (b) the linker length dependence of the signal.