

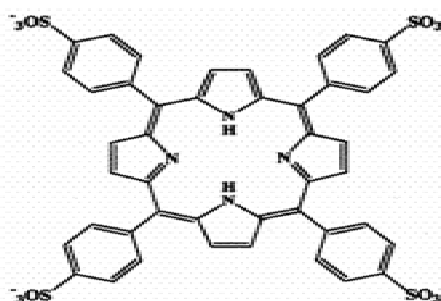
## 液中レーザーアブレーション法によるポルフィリン - コポリペプチド複合体のキャラクタリゼーション

(鹿児島大理) 蔵脇 淳一・當原 愛子・楠元 芳文

【序】ポルフィリンは生命現象に必要な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。また生体系で起こるエネルギー移動や電子移動反応には、ポルフィリンなどの光機能分子 - たんぱく質複合体のコンホメーションが重要な役割を果たしている。これまで電子供与（授与）体であるポルフィリン分子と電子授与（供与体）を組み合わせる複合体系の光物性並びに光化学反応に関する分光研究を行ってきた。本研究では、アニオン性ポルフィリン（TPPS）とコポリペプチドが形成する複合体のキャラクタリゼーションを行うとともに、TPPS-コポリペプチド複合体を銅薄膜上に吸着させ、金属固体表面上における配向状態の解析と分光特性について研究した。さらには液中パルスレーザーアブレーション法による複合体の基板への固定化についても検討した。

【実験】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 から成るポリ(Lys,Trp)(4:1) (LT41)と ornithine 残基と tryptophan 残基のモル比が 4:1 から成るポリ(Orn,Trp)

(4:1)(OT41)を用いた。アニオン性界面活性剤として SDS を、ポルフィリン分子としては、水溶性の tetraphenylporphine - tetrasulfonic acid (TPPS)を使用した。水溶液系および固体状態での TPPS-コポリペプチド複合体のコンホメーション変化は、SDS 濃度を変化させ、CD および



**Tetraphenylporphinetetra sulfonic acid (TPPS)**  
( $C_{44}H_{30}N_4O_9S_3 \cdot 2H_2SO_4 \cdot 4H_2O = 1123.13$ )

IRAS スペクトルを測定して調べた。TPPS-コポリペプチド複合体の intracomplex 電子移動については、溶媒として DMSO を用い、蛍光寿命の温度依存性を測定して調べた。また、水に不溶な TPPS-コポリペプチド複合体をレーザー（Nd:YAG レーザーの 3 倍波 355nm 10Hz）照射し、水溶液中で微粒子にして銅基板に固定化させ、吸収・IRAS スペクトルを測定して評価した。

【結果および考察】SDS-コポリペプチドのコンホメーションは、SDS 濃度が増加するにつれて、ランダムな不規則構造から - シート支配型への規則構造へと変化した。また、銅薄膜上における化学吸着状態の IR スペクトルの偏光角度依存性の結果は、

OT41、LT41 のいずれも基板に対して約 50 度傾いて吸着していることがわかった。以上の結果より、ほとんどのバンドが 50° で強い強度を示したが、図 1 に示したような CH wagging モード (1053cm<sup>-1</sup>) や Amide バンド (710cm<sup>-1</sup>)などは、20° のバンド強度が最大を示す。ほとんど全ての分子が 50° の配向状態で銅板表面に吸着している中で、20° の配向状態で吸着している分子もあることがわかった。

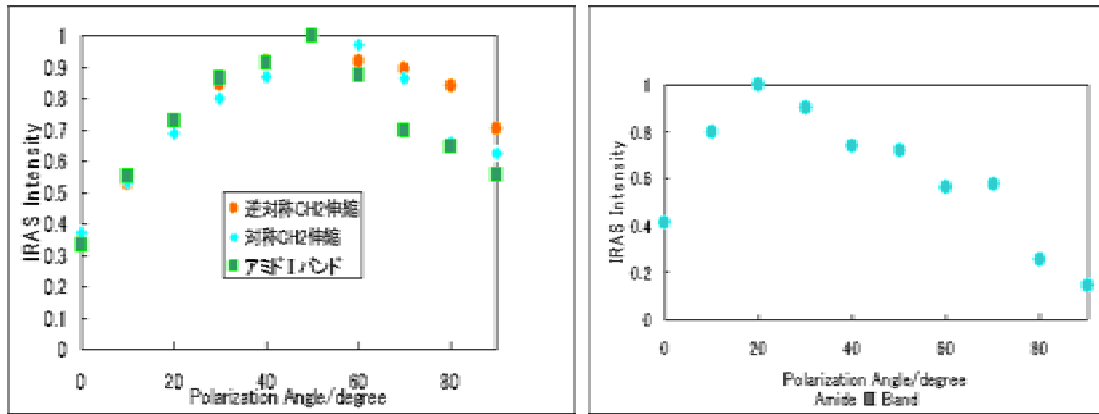


図 1 Angular dependence of IRAS intensity of OT41 chemisorbed on Cu films.

一方、TPPS - コポリペプチド複合体系では、intracomplex 電子移動反応が効率よく起こることが蛍光寿命の温度依存性より明らかとなった。また、図 1 に示した吸光度のレーザー照射時間依存性の結果は、パルスレーザーアブレーションにより、貧溶媒(水)中の複合体の分割・微細化が起こり、ナノ微粒子を含むコロイド溶液が生成していることを示した。さらには、TPPS-コポリペプチド複合体をレーザー照射し、銅薄膜上に固定化させて IRAS スペクトルを測定したところ興味ある結果が得られた。

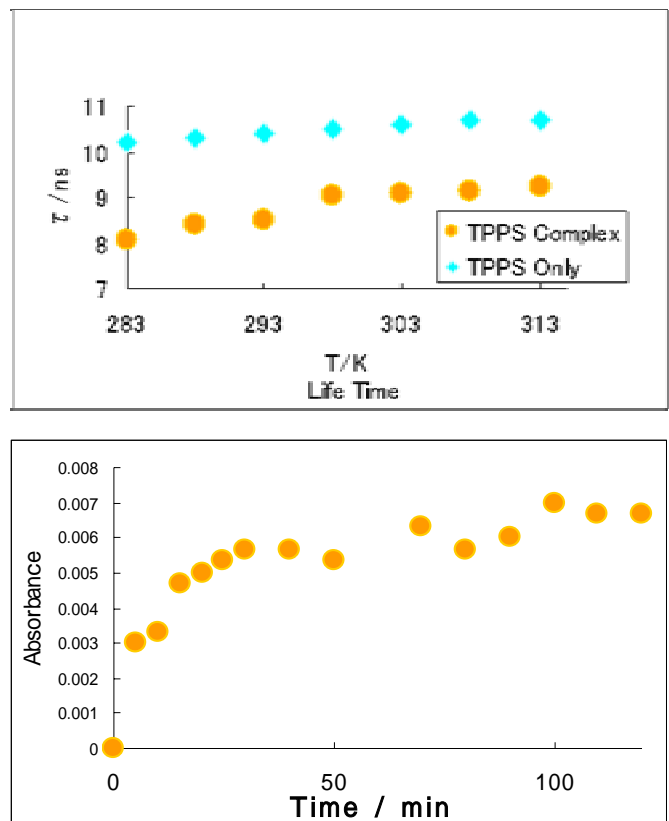


図 2(上) Temperature Dependence of Lifetime of (TPPS-LT41 Complex)、図 3(下) Pulse Laser Ablation of TPPS-Copolyptide Complexes in Aqueous Solution (Poor Solvent)

