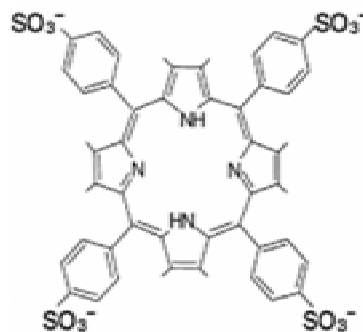


## レーザーアブレーションにより生成した光機能分子 - タンパク質複合体のキャラクタリゼーション

(鹿児島大理) 蔵脇 淳一, 牧 大起, Myient Thein TUN, 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。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。また、生体系で効率よく起こる光誘起エネルギー移動や電子移動反応には、その複合体のコンフォメーションが重要な役割を果たしており、初期過程のダイナミクスを明らかにするうえで重要である。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を取り出しその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マイクロ粒子を生成させた。さらにチタン (Ti) の酸化薄膜上に吸着固定化させ、生成した微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】 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。ポルフィリンとしては、水溶性の Tetraphenylporphyrin tetrasulfonic acid (TPPS 構造は図を参照) を、アニオン性界面活性剤としては、Sodium dodecyl sulfate (SDS) を用いた。まず、生成した TPPS- LT41 複合体のコンフォメーションを吸収及び CD スペクトルで確認した。その際、溶媒には複合体が可溶である DMSO を使用した。次に液相レーザーアブレーションにより TPPS- LT41 複合体を微粒子化し、そのコンフォメーションを吸収及び CD スペクトルで確認した。その際の溶媒 (貧溶媒) として水・THF を使用した。またそれぞれの溶媒中で作成した TPPS- LT41 複合体微粒子を、チタン (Ti) の酸化薄膜上に吸着固定化させ、その IRAS スペクトルや蛍光寿命を測定した。



【結果と考察】 取り出した TPPS - LT41 複合体の吸収・CD スペクトルを DMSO 中で測定 (図 1) 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調べた。その結果、図 2 のように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。次にその微粒子化した TTPS - LT41 複合体のコンフォメーションを確認した。どちらの場合も TTPS のダイマーを形成していたが、コポリペプチドの2次構造に関しては異なる結果が見られた。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。

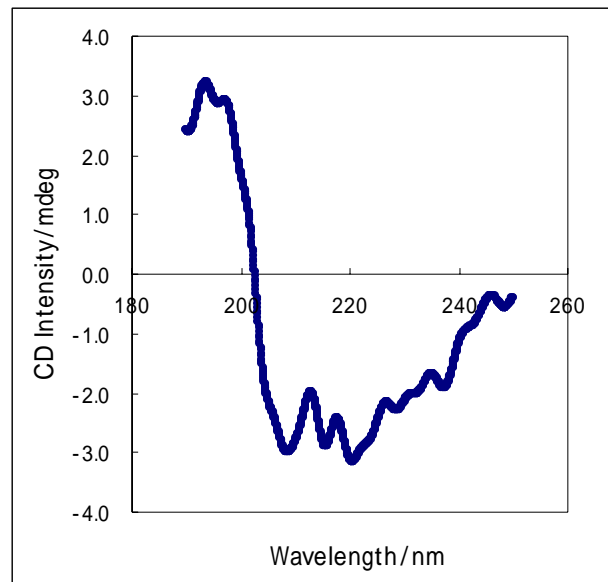


図 1 TTPS - LT41 複合体の CD スペクトル

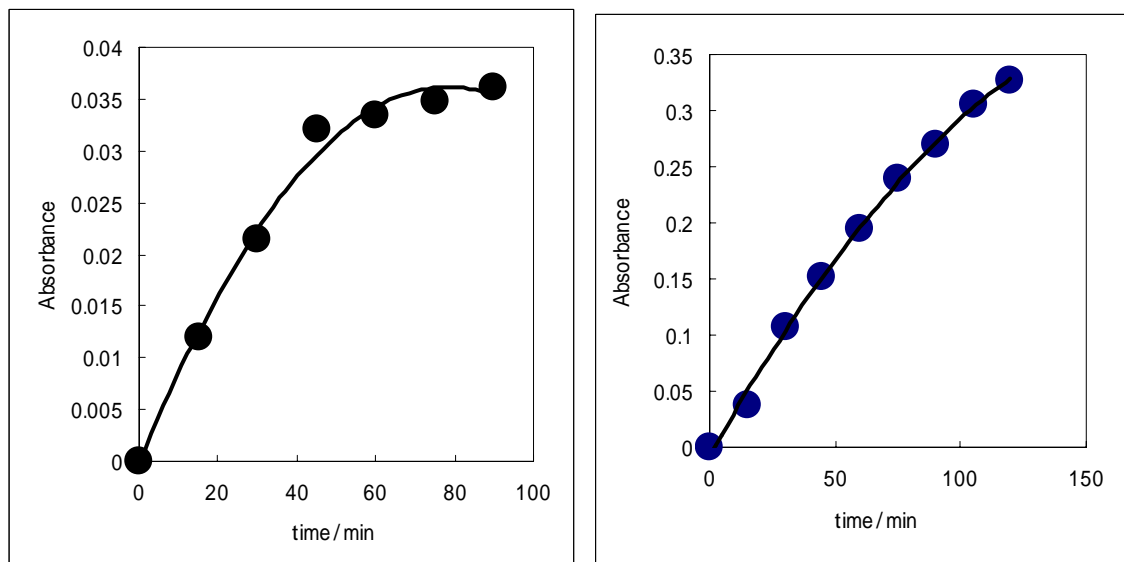


図 2 レーザー照射時間と吸光度の関係 ( A : THF B : 水 )