

学位論文の要旨

氏名	ミイン ティン トウン
学位論文題目	金属ポルフィリン-ポリペプチドナノコンポジット系の光化学反応に関する分光研究

本論文は、生体系で起こるエネルギー移動や電子移動に重要な役割を果たしている金属ポルフィリンの光化学反応の機構解明や人工光合成モデル系の構築を主たる研究目的とし、水溶液系やナノコロイド粒子系でのポルフィリン-タンパク質複合体系における分光研究の結果をまとめたものである。本論文は、全6章から構成されている。

第1章では、本研究の意義ならびに背景、研究目的についてまとめている。生体系で起こるエネルギー移動や電子移動反応には、光機能分子-タンパク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。本研究では、Mg, CoやZnを中心金属として有する種々のテトラフェニルポルフィリン(TPP)分子の分光特性について詳述し、さらにはタンパク質モデル分子として用いたポリ(L-ヒスチジン)などのポリペプチドのコンフォメーションが生体系でのエネルギー移動や電子移動などの光化学反応に果たす役割について言及している。また、新しい分光学的手法である液中レーザーアブレーション法の原理についても述べている。

第2章では、水溶液系でのCoTPP、MgTPPなどの金属ポルフィリンや金属ポルフィリン/タンパク質複合体の分光研究を行い、特に吸収スペクトルや蛍光スペクトルを測定比較することにより金属ポルフィリンとタンパク質の分子間相互作用に関する基礎的知見を得るとともに、相互作用様式を明らかにした。さらには、アミノ酸であるヒスチジン(His)を、溶媒として水とエチレングリコール(EG)の混合溶媒を用いた。添加するHisの濃度やEG/水の体積百分率(vol%)を変化させてCoTPPとHisの相互作用に軸配位子結合反応に関する結果について考察した。

第3章は、液中レーザーアブレーション法を用いて金属ポルフィリン分子のナノあるいはマイクロ粒子を生成させ、そのAFM画像やFTIRスペクトルを測定することによりキャラクターゼーションを行い、この方法の有用性を調べた。さらに基板薄膜上に吸着固定化させ、生成したナノ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。0.5 mgのZnTPPのバルク結晶を水に入れてレーザーを照射した結果、照射時間の増大とともにZnTPPの吸光度の増大が観測され、生成した微粒子は1週間経過しても安定であることも確認された。その微粒子を基板に移しとりAFM画像を測定したところ、粒子サイズは直径20~130nmと分布幅は広いが、ナノ粒子が生成していることを見出した。次のステップとして、2種類の異なる物質を同時にレーザーアブレーションすることにより、有機ナノコンポジットを創製することを試みた。その結果本研究においてZnTPPとヒスチジン残基のナノコンポジットを最適条件下で創製することに成功した。

第4章では、前章での試みをポリマー分子であるポリ(L-ヒスチジン)に拡張してZnTPP/ポリ(L-ヒスチジン)ナノ複合系を簡便なレーザーアブレーション法により構築することを試みた。生成した複合粒子のSEM画像やその吸収スペクトルのレーザー照射時間依存性からZnTPPの長波長領域に555, 585, 620nmにZnTPPとポリ(L-ヒスチジン)の相互作用に基づく吸収バンドが観測され、ナノ複合体が形成されたことを示唆する結果が得られた。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。

第5章では、レーザーアブレーション法により創製ZnTPP・ポリペプチドナノコンポジット複合系での光誘起電子移動に関する知見を蛍光寿命を測定することで得た。その結果、ZnTPP-ポリ(L-ヒスチジン)系の場合、ヒスチジン残基からZnTPPへの電子移動が起こっており、そのダイナミクスについて考察することができた。

第6章は、これまで得られた結果を総括し、金属ポルフィリン-ポリペプチドナノ光化学の研究にレーザーアブレーション法が有用であることを示した。

論文審査の要旨

報告番号	理工研 第359号	氏名	Myint Thein Tun
審査委員	主査	藏脇 淳一	
	副査	岡村 浩昭	吉留 俊史

学位論文題目 Spectroscopic studies on photochemical reactions of metalloporphyrin-polypeptide nanocomposite systems
(金属ポルフィリン-ポリペプチドナノコンポジット系の光化学反応に関する分光研究)

審査要旨

提出された学位論文および論文目録等を基に学位論文審査を実施した。本論文は、生体系で重要な役割を果たしている金属ポルフィリン-タンパク質複合体系の光化学反応の機構解明や人工光合成モデル系の構築を主たる研究目的とした分光研究について述べたもので、全文6章から構成されている。

第1章では、序論として本研究の意義と研究の背景について述べるとともに、生体系でのエネルギー移動や電子移動などの光化学反応について言及している。また、新しい分光学的手法である液中レーザーアブレーション法の原理についても述べている。

第2章では、コバルトポルフィリン-タンパク質複合体系の分光研究を行い、コバルトポルフィリンとタンパク質が分子間で相互作用することをFTIR分光法を用いて明らかにし、その分子構造を明らかにしている。これは人工光合成モデルとして有効に機能することを見出して高く評価できる。

第3章では、液中レーザーアブレーション法を用いて亜鉛ポルフィリンのナノ粒子を生成することに成功し、粒子サイズが直径20~130nmと分布幅は広いが、球状のナノ粒子が生成していることを初めて見出した。さらにナノ粒子の生成機構について検討した結果、光熱変換過程でバルク結晶の断片化が起こりナノ粒子が生成することを明らかにした。さらには、2種類の異なる有機分子を同時にレーザーアブレーションすることにより有機ナノコンポジットを合成できることを示し、亜鉛ポルフィリンとヒスチジン残基のナノコンポジットを容易に合成できる最適条件を確立した。

第4章では、本手法を芳香族アミノ酸を含むポリマーに応用して亜鉛ポルフィリン-ポリマーのナノコンポジット粒子を創製し、その形状やサイズについてSEM画像や分光学的手法により明らかにしている。その結果、ナノコンポジット系での光エネルギー移動や電子移動を調べたところ、チロシンなどの芳香族アミノ酸から励起状態ポルフィリンへのエネルギー移動や電子移動がナノコンポジットのコンフォメーションに依存して効率よく起こることを明らかにしている。

第5章は、レーザーアブレーション法により創製した亜鉛ポルフィリン-ポリペプチドナノコンポジット系での光誘起電子移動反応を亜鉛ポルフィリンからの蛍光寿命を測定して調べており、ヒスチジンなどの芳香族アミノ酸から励起状態亜鉛ポルフィリンへの電子移動が起こることを示すとともに、そのメカニズムについても明らかにした。

第6章では、これまでの章ごとの要旨を総括している。

本論文で得られた成果は、人工光合成モデル系の構築と効率の高い光電変換素子の開発研究に貢献するものと考えられ、今後の研究の展開が期待される。

よって、審査委員会は博士(理学)の学位論文として合格と判定する。

最終試験結果の要旨

報告番号	理工研 第359号	氏名	Myint Thein Tun
審査委員	主査	藏脇 淳一	
	副査	岡村 浩昭	吉留 俊史

平成23年8月17日(木)10時30分から約1時間30分にわたり、審査委員3名を含む16名の出席者のもとで論文発表会が開催された。約40分間の博士論文の内容説明と50分余の活発な質疑応答がなされた。主な質疑応答の内容を以下に記す。

[質問1] レーザーアブレーション法を用いた金属ポルフィリンナノ粒子の合成は初めての実験例なのか。有機結晶のナノ粒子生成法には他にどのような方法があるか。

[回答1] レーザーアブレーション法を用いた金属ポルフィリンのナノ粒子合成については初めての報告例である。しかし、ポルフィリンナノ粒子合成法としては他にイオン会合法、再結晶法が報告されている。

[質問2] 有機ナノ粒子の形状や粒径は用いるレーザーの波長や出力に依存するのか。またそのナノ粒子の生成機構はどうなっているのか。

[回答2] 波長が近赤外領域になると、また出力が大きいと熱効果が支配的となり、バルク結晶の断片化がすすみナノ粒子が生成する。今回主に用いた励起波長は355nmであるが、亜鉛ポルフィリンのソーレー帯と波長が近く、光効果によりナノ粒子が生成したと考えている。

[質問3] 本研究で用いたヒスチジンなどのアミノ酸の役割と機能は何か。なぜポリマーアミノ酸を用いたのか。

[回答3] 光合成反応中心の初期過程で起こる電荷移動にはチロシンやトリプトファンなどの芳香族アミノ酸を有するポリペプチドが重要な働きをしており、そのコンフォメーションが電子移動効率に影響している。そのために人工光合成モデル系を組み立てる際にもそのコンフォメーションが電子移動に及ぼす効率の大きさを期待して導入してみた。

[質問4] レーザーアブレーションにより生じた亜鉛ポルフィリンとポリペプチドのナノコンポジットの分子間相互作用やその構造に関する情報はどの程度わかっているのか。

[回答4] 本研究ではFTIR分光法を用いて亜鉛ポルフィリンとアミノ酸とが相互作用する際に変化する振動バンドを 616cm^{-1} に見出すことができた。その波数のシフトは相互作用の程度に依存することをみだし、今回これらの結果から相互作用に関する分子構造モデルを示すことができた。

[質問5] 金属ポルフィリンタンパク質コンポジット系の蛍光寿命は、金属ポルフィリン単独系のそれと比べて短くなっているのはなぜか。

[回答5] 芳香族アミノ酸から励起状態金属ポルフィリンへの電子移動による消光が起り、蛍光寿命が短くなっている。

[質問6] 本系の光誘起電子移動のメカニズムは解明できているのか。

[回答6] レーザーフラッシュホトリシス法を用い金属ポルフィリンタンパク質コンポジット系の過渡吸収スペクトルを測定するとともに、生成した反応中間体の帰属を行い、亜鉛ポルフィリンのアニオンラジカルの生成を確認できた。それゆえ、芳香族アミノ酸から励起三重項状態にある亜鉛ポルフィリンへの電子移動反応が進行していると結論できる。

以上のように、質疑に対する確かな回答が得られた。この結果から3名の審査委員は、申請者が大学院博士後期課程の修了者としての学力ならびに見識を有するとのことで意見が一致し、博士(理学)の学位を与えるに足りる資格を有するものと判定した。