

集光レーザービームの光圧によるタンパク質の結晶化 メカニズムと結晶配列制御の研究

Photon pressure chemistry of crystallization and molecular
arrangement control in crystals



増原 宏 (Hiroshi Masuhara)
奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科・特任教授

研究の概要

タンパク質をはじめとする様々な有機化合物をターゲットとし、レーザー誘起結晶化、超分子集合構造の制御、キラル結晶の作製などまったく新しい光圧効果を実証する。さらに、光圧により分子配列制御された結晶に対し、我々が先に開発した液中レーザーアブレーション法によるナノ粒子化により結晶の比表面積を増大させ、同時または逐次的に起こる光化学反応との統合により、高効率な固体光反応、光絶対不斉合成への展開を図る。

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学、工学基礎・応用光学、量子光工学

キーワード：光圧、連続発振レーザー、結晶化、タンパク質、偏光

1. 研究開始当初の背景

これまでに、集光連続発振レーザービームと溶液中の高分子、デンドリマー、コロイド、ナノ結晶などとの相互作用により生じる光圧に関する研究を展開してきた。例えば、二光子蛍光励起を利用して、時々刻々とナノ粒子が光捕捉される様子を一粒レベルで検出する手法を開発し、40nm以下のポリスチレンナノ粒子が選択的に集光点に捕捉される特有の現象を見だし解析した。一連の結果は、光圧により捕捉された分子やクラスターが結晶核となり結晶化が起りうること、また結晶成長のダイナミクスを追跡できることを示唆している。これらの結果を踏まえ、我々はこれまで化学者が夢見てきた、光による結晶作製及び成長を、単一低分子・ナノ粒子レベルで解明、制御できる時代が到来してきたと考えた。

2. 研究の目的

本研究では、光圧を種々有機化合物の溶液に作用させ、光圧捕捉結晶化を誘起する化合物を探索し、そのダイナミクスとメカニズムの解明を行うとともに、本技術を一般的な結晶化手法として提案することを目的とする。さらに、光圧による結晶内の分子配列制御、結晶相及びキラリティーの制御の実現を図り、光絶対不斉合成への新しい道を探る。

3. 研究の方法

捕捉用の連続発振近赤外レーザーを顕微鏡に導入し、サーモプレートを用いて十分に温度管理しながら、対物レンズにより目的化合物の過飽和溶液に集光する。結晶化と結晶成長がうまく実現する種々の物理的・化学的条件を探索している。光圧捕捉結晶化とレーザー誘起による溶液表面の変形が強い相関をもっていることを見出したので、結晶の析出、成長などを顕微鏡に取り付けたEM-CCDカメラで観察するとともに、購入した装置を用い、液面の上下運動も追尾している。

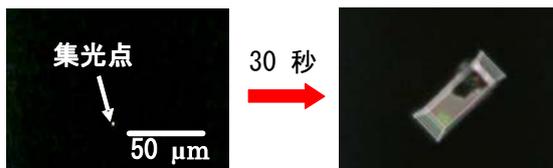
4. これまでの成果

○光圧による分子結晶化に初めて成功

光子が物質に散乱あるいは吸収されると、光子の運動量は変化し、物質に光圧という力を及ぼす。この力を用いれば、小さな誘電体の粒子を捕まえたり、動かしたりすることができる。この技術はこれまで光ピンセット技術として知られ、主にバイオサイエンス分野で細胞の操作技術として使われてきた。最近では目に見えないナノ粒子に適用され、興味深い現象の探索が進んでいるが、ナノ物質にとってはこの光圧捕捉力は大変弱く、有機低分子を完全に捕捉することは出来ない。

一方、タンパク質の構成物質である α -アミノ酸の一種であるグリシンは、pH7の条件下では双性イオンが優勢となり、その静電的相互作用により飽和溶液中においては液状クラスターを形成している。このクラスターや

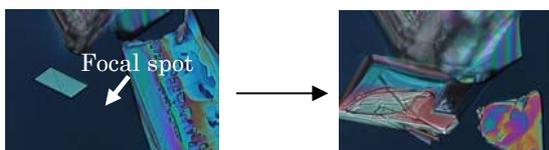
[4. これまでの成果 (続き)]



その集合体を光圧により捕捉することができれば、結晶化を誘起する事が可能ではないかと考えるに至った。上図にその成功第1例を示す。グリシンの過飽和重水溶液中にレーザーを集光すると、数十秒後には結晶が確認され、その結晶は集光点に捕捉されながら成長し、30秒後には50 μm程度のグリシン結晶になる。本結果は、有機化合物の過飽和溶液に光圧を作用させるだけで結晶化を実現した世界で初めての結果である。その独創性・新規性はきわめて高く、独創的な有機結晶作製法として発展させることが急務である。

○光圧による分子結晶の成長制御に初めて成功

光圧により集光点近傍に溶質分子の高濃度領域を形成できるため、既に自然析出している単結晶の近傍にレーザーを集光すれば、結晶成長を誘起できるのではと考えた。自然蒸発により得られた結晶から18 μm離れた場所にレーザー光を集光すると、結晶が集光点の方向に一軸的に成長する様子が観測された。結晶端が集光点に近づくにつれて結晶成長の速度は増大し、結晶端が集光点に到達すると止まり、引き続きレーザーを照射し続けても結晶に変化は見られなかった。一方、数個の結晶が存在する場合に、成長させたい結晶のそばにレーザーを集光すると、その成長を促進し、逆に他の結晶は融解するまったく新しい現象の観察に成功した。(下図)



これはオストワルド熟成のためと考えられ、極めて興味深いレーザー誘起現象である。実用的には、多結晶化してしまった状態から、分子を無駄にすることなく良質の単結晶のみを作り出す新手法として注目される。また、不安定相を含む複数の相が存在する場合に、光圧を作用させることにより溶媒媒介相転移を促進し、希望する相へと転移へと誘導することも可能と考えられる。光圧により溶媒媒介相転移時間を飛躍的に短縮する事ができれば、より多くの化合物の配列制御に貢献するであろう。

5. 今後の計画

光圧捕捉結晶化のダイナミクスとメカニズムを検討するとともに、これまでに蓄積した光学的基礎データ及び技術を駆使し、タンパク質の結晶化、光圧場を利用したキラル結晶の作製、キラリティーの制御を図る。最終年度には、高効率な固体光反応、光不斉合成にもチャレンジする。

6. これまでの発表論文等 (受賞等も含む) (研究代表者は太字、研究分担者は二重下線、 連携研究者は一重下線)

発表論文 (主なもの)

1. Crystal growth of glycine controlled by a focused CW near-infrared laser beam, **T. Sugiyama**, T. Adachi, and **H. Masuhara**, Chem. Lett., in press (2009).
2. Laser fabrication and spectroscopy of organic nanoparticles, T. Asahi, **T. Sugiyama**, **H. Masuhara**, Acc. Chem. Res., Vol.41, No.12, pp.1790-1798 (2008).
3. Crystallization of glycine by photon pressure of a focused cw laser beam, **T. Sugiyama**, T. Adachi, **H. Masuhara**, Chem Lett., Vol. 36, No. 1, pp.1480-1481 (2007).
4. Laser induced self-assembly of pseudoisocyanine J-aggregates, Y. Tanaka, **H. Yoshikawa**, and **H. Masuhara**, J. Phys. Chem. C, Vol. 111, Vol. 50, pp.18457-18460 (2007).
5. Laser microfixation of highly ordered J aggregates on a glass substrate, Y. Tanaka, **H. Yoshikawa**, Tsuyoshi Asahi, and **H. Masuhara**, Appl. Phys. Lett., Vol. 91, No. 4, pp.041102_1-041102_3 (2007).
6. Effects of Optical Trapping and Liquid Surface Deformation on the Laser Microdeposition of a Polymer Assembly in Solution, Y. Nabetani, **H. Yoshikawa**, A. C. Grimsdale, K. Muellen, and **H. Masuhara**, Langmuir, Vol. 23, No. 12, pp. 6725-6729 (2007).

受賞

1. 平成 18 年 3 月 日本化学会賞
平成 18 年 4 月 ポーターメダル
2. 平成 18 年 5 月 日本分光学会学術賞
3. 平成 18 年 11 月 Ecole Normale Superier de Cachan (フランス) 名誉学位
4. 平成 20 年 紫綬褒章

ホームページ等

<http://mswebs.naist.jp/LABs/masuhara/index.html>