

研究種目：基盤研究 (B)
研究期間：2006～2009
課題番号：18360386
研究課題名 (和文) 生体分子を基盤とした新規ナノ触媒の構築とこれを用いた光水素発生反応
研究課題名 (英文) Photoinduced hydrogen evolution based on biological reaction
研究代表者
大倉 一郎 (OKURA ICHIRO)
東京工業大学 大学院生命理工学研究科・教授
研究者番号 90089821

研究分野：工学
科研費の分科・細目：プロセス工学・触媒・資源化学プロセス
キーワード：水素生産

1. 研究計画の概要

各種亜鉛ポルフィリン型シトクロム c_3 の創製を行う。シトクロム c_3 のヘムを亜鉛ポルフィリンに変換することが本研究の第一段階である。4種類の亜鉛ポルフィリン型シトクロム c_3 を調製し、それぞれのヘム部位の役割を明らかにする。

光水素発生系の構築には、亜鉛ポルフィリンからヘムへの分子内光励起電子移動過程および、各ヘム間での電子移動、さらに、酵素ヒドロゲナーゼへの電子供与の過程が含まれている。したがって、反応速度論的解析、電子移動反応の解析、レーザーフラッシュ法を用いた光化学的測定等の各種測定を行う予定である。この測定に基づき試料調製を改善し、有効なナノバイオデバイスとしての亜鉛ポルフィリン型シトクロム c_3 の創製、水素発生光量子効率の飛躍的上昇を目指す。

2. 研究の進捗状況

これまでに、調製したアポ型シトクロム c_3 の調製の性質を調べた。シトクロム c_3 の4種類のヘム (ヘムI、ヘムII、ヘムIII、ヘムIV)の中からヘムIを選択的に除去したアポ型シトクロム c_3 (Δ hemeIシトクロム c_3)に加え、 Δ hemeIIシトクロム c_3 、 Δ hemeIIIシトクロム c_3 、 Δ hemeIVシトクロム c_3 の調製も成功した。これら4種類のアポ型シトクロム c_3 と鉄プロトポルフィリンを用いて、ヘムの再構成を行った。その結果、ヘム1とヘム3に関して、再構成に成功した。また、これらの再構成シトクロム c_3 の性質を調べた。分光学的性質、酸化還元電位、酵素ヒドロゲナーゼと

の電子移動において、シトクロム c_3 と性質の違いが見られず、再構成できたことがわかった。つまり、ヘムを再構成した場合もヒドロゲナーゼとの水素発生反応において相違がないことがわかった。このことから、亜鉛ポルフィリン型シトクロム c_3 を調製した場合においても、ヒドロゲナーゼとの反応に影響がないことがわかる。

さらに、亜鉛ポルフィリンを用いた再構成を行い、亜鉛ポルフィリン型シトクロム c_3 の創製を行った。これまでのところ、亜鉛ポルフィリンがアポ型シトクロム c_3 に挿入されたことを質量分析から確認できた。

3. 現在までの達成度

①当初の計画以上に進展している。

(理由)

当初の予定では、亜鉛ポルフィリン型シトクロム c_3 の調製に時間がかかると見込んでいたが、初年度の整備備品の導入による技術革新により、速やかに目的タンパク質を得ることが出来た。

これにより、早い段階で亜鉛ポルフィリン型シトクロム c_3 の反応解析、酵素ヒドロゲナーゼとの電子移動反応の解析等に着手でき、現在は解析を終えている。3年目である20年度には、研究計画を先んじて光水素発生反応の試行を行うことができ、その反応改善のための解析にも着手することが出来ている。

4. 今後の研究の推進方策

研究目標である光水素発生反応の効率化

を目指し、新たに計画を組みなおし、当初の目標以上の成果を期待し、最終年度となる21年度の研究を推進する予定である。

5. 代表的な研究成果

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計3件)

①飯田慎、朝倉則行、田島健治、大倉一郎、蒲池利章 *J. Porphyrins and Phthalocyanines*, 11(1) **2007** 66 査読有

②飯田慎、朝倉則行、田島健治、大倉一郎、蒲池利章
Chembiochem, (2006) 7 1853 査読有

③朝倉則行、蒲池利章、大倉一郎
Measurement Science and Technology, 17, 1237-124 (2006) 査読有

[学会発表] (計3件)

①手塚拓身、松本拓、飯田慎、朝倉則行、大倉一郎、EQCM法を利用したシトクロム c_3 とヒドロゲナーゼとの分子間電子移動反応の解析、第22回生体機能関連化学シンポジウム 2007年9月28日-29日 仙台

②大川陽一、鴫田敦大、朝倉則行、蒲池利章、大倉一郎、疎水性ポルフィリンを用いた水溶液中での光励起一重項電子移動、第57回錯体化学討論会 2007年9月25日-27日 名古屋

③岡田卓也、朝倉則行、田島健治、蒲池利章、大倉一郎、光増感作用を付与したシトクロム c_3 の調製と光水素発生、第37回石油・石油化学討論会 2007年10月25-27日 札幌

[図書] (計1件)

①朝倉則行、蒲池利章、大倉一郎、生物物理化学、化学同人、2008年7月 総ページ数190