

基板表面に環状タンパク質を集積した光利用デバイスの開発

大阪大学大学院工学研究科

大洞 光司

要旨

近年効率的な光捕集材料の開発が人工光合成への応用の目的の観点で注目されている。本研究では、ナノスケールのヘムタンパク質環状集合体を補因子置換法により、光合成系に含まれるような光捕集ユニットへ機能改変した。さらに、光エネルギーを効率的に電気エネルギーへと変換可能な利用システムへの展開をめざし、カーボン基板への固定化について検討した。

1. 背景と目的・目標

近年タンパク質の集積化を基盤とした新規バイオマテリアルの構築が盛んに研究されている。しかしながら、構築法が確立してきた一方で、機能の発現に注目した研究はまだ報告例がすくない。本研究者は特にタンパク質集合体の 3 次元構造の精密さに着目し、光捕集系構築の土台として見なす事が出来ると考えている。天然の光捕集系においてもタンパク質の集合体が光増感色素を密に集積させ、色素間のエネルギーマイグレーションにより高効率なエネルギー利用を実現し、光合成に貢献している（図 1）。本研究では、これまでに蓄えられてきたタンパク質の集積化の技術を色素の集積のための一つの手法と捉え、高効率な光捕集系構築の実現を目的とした。具体的には、ヘムタンパク質環状六量体のヘム分子を光増感剤へと置換し、さらなる高次集積化を基板上で実現し、新規光エネルギー変換系への展開を目標とした。

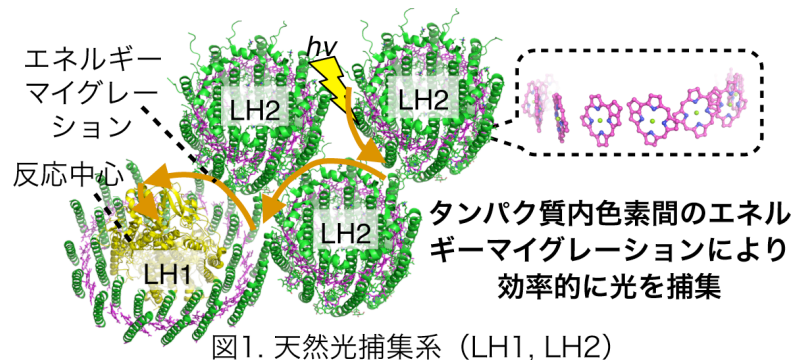


図1. 天然光捕集系 (LH1, LH2)

2. 結果及び考察

図 2 に示す環状六量体ヘムタンパク質 HTHP を調製し、ヘム補因子の光増感色素による置換を実施した。既報 (K. Oohora *et. al*, *Chem. Commun.* 2015) で報告している手法で種々の光増感色素の集積化を実施した。今回、既報のものに加えて、Mg を含むポルフィリノイドについても、集積化できることが示唆された。さらに、HTHP は負に帯電した領域を有するので静電相互作用を利用し、アミノ基を修飾させ正に帯電させたマイカ基板への固定化を試みた。しかしながら、原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて観察を実施したが、タンパク質の吸着はほとんど見られなかった。

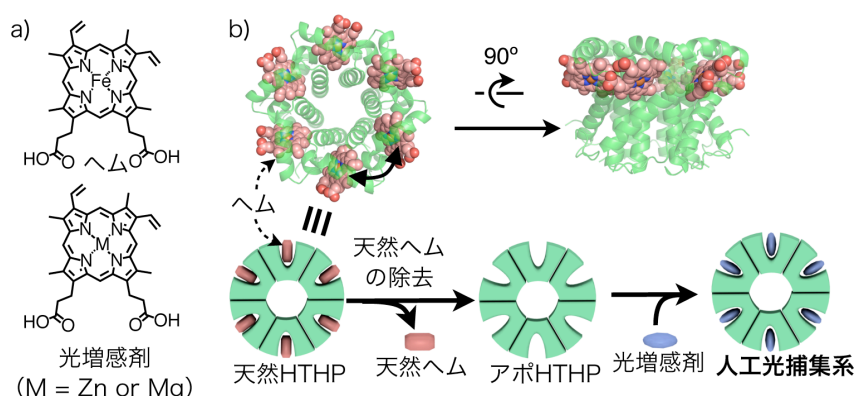


図2. (a) ヘムと光増感剤の構造 (b) 光捕集系の構築

次に、カーボン基板への固定化を指向して、HTHP へのピレンおよびナフタレン分子の修飾を行った (図 3a)。まず HTHP に部位特異的な反応点として、システイン残基を導入した。続いて、別途合成したマレイミド基を有するピレンおよびナフタレンと反応させた。サイズ排除クロマトグラフィーにより精製を行い、MALDI-MS を用いた質量分析により同定を行い、目的の修飾反応が進行していることを確認した。このナフタレンおよびピレン修飾 HTHP 溶液をそれぞれ高配向性焼結グラファイト (HOPG) 基板にキャストし、緩衝液および超純水で洗浄し、大気中 AFM による観察を実施した。結果として図 3b, c のような像が得られ、高さの均一な一層と考えられるタンパク質吸着が観察された。未修飾の HTHP でも同様の固定化操作を行ったが、吸着量は著しく低かった。したがって、ナフタレンやピレンを HTHP に導入することで、HOPG 基板への固定化を効率よく達成できた。

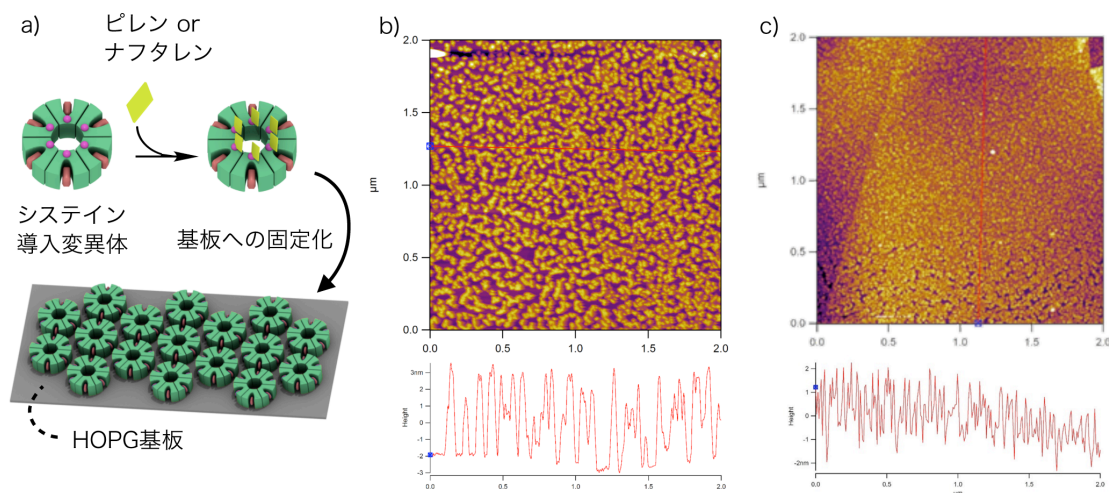


図3. (a) HTHPの基板固定化の模式図、(b) ピレンを介したHTHP固定化HOPG基板のAFM、(c) ナフタレンを介したHTHP固定化HOPG基板のAFM。

3. まとめと課題

本研究では、環状六量体ヘムタンパク質である HTHP を用いて、色素の集積化およびカーボン基板への固定化を検討した。結果として、HTHP は光捕集系のための鋳型として作用することが明らかとなった。またピレンやナフタレン分子を導入することでカーボン基板である高配向性焼結グラファイトへの固定化が可能であることが示された。今後、色素増感太陽電池への応用のためには、より高密度な集積化および高効率な光捕集系の開発が必要になる。