

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	分光電気化学を利用したヒドロゲナーゼの分子内電子移動反応の解析
Title(English)	
著者(和文)	西澤翔
Author(English)	Shaw Nishizawa
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第9486号, 授与年月日:2014年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:朝倉 則行,丹治 保典,三原 久和,蒲池 利章,廣田 順二
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9486号, Conferred date:2014/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲 第		号	学位申請者氏名		西澤 翔	
論文審査 審 査 員		氏 名		職 名		氏 名	職 名
	主査	朝倉 則行		講師	審査員	廣田 順二	准教授
	審査員	丹治 保典		教授			
		三原 久和		教授			
		蒲池 利章		准教授			

論文審査の要旨（2000 字程度）

本論文は「分光電気化学を利用したヒドロゲナーゼの分子内電子移動反応の解析」と題し、6 章より構成されている。

第 1 章「緒論」では、酵素反応を利用した物質生産反応の効率化を行うために、酵素の分子内電子移動反応のメカニズムを明らかにする意義を述べている。研究対象とした酵素はヒドロゲナーゼであり、ヒドロゲナーが触媒する水素発生反応および水素吸収反応における分子内電子移動速度を測定する新規測定法について示し、本研究の目的について述べている。

第 2 章「分光電気化学を基盤とした分子内電子移動モニターの開発」では、酸化インジウムスズ透明ガラス電極（ITO 電極）を用いて分光電気化学測定を応用した新規測定法の開発を目的とし、測定装置の構築と性能向上を行なった結果について述べている。測定のモデルサンプルとして、ITO 電極上にコバルトポルフィリン（CoP）とマンガンポルフィリン（MnP）を連結した電極を調製し、MnP と CoP の分子間電子移動速度測定を行なった結果について述べている。構築した測定装置により、酸化還元分子の吸収スペクトル変化を利用して電子移動速度が測定できたことを示し、その結果は、電子移動理論と合致するものであり、酸化還元中心間の距離と電位差の関係を測定により明らかにしている。

第 3 章「遠位[4Fe4S]クラスターを配向させたヒドロゲナーゼ固定化電極の調製」では、ITO 電極からヒドロゲナーゼの遠位[4Fe4S]クラスターに電子移動を進行させることを目的とし、遠位[4Fe4S]クラスターを電極側に配向させて固定化した結果について述べている。ヒドロゲナーゼの表面電荷を利用し、遠位[4Fe4S]クラスター近傍アミノ酸のカルボキシル基をアミノプロピルトリエトキシシランで修飾した ITO 電極表面上のアミノ基に共有結合させる方法について述べている。調製したヒドロゲナーゼ固定化電極のキャラクタリゼーションはサイクリックボルタンメトリーにより行なっている。さらに、このヒドロゲナーゼ活性点である[NiFe]クラスターにマンガンテトラピリジルポルフィリン（MnTPyP）を結合させた電極を調製し、[NiFe]クラスターの電子を吸収スペクトルの変化としてモニターする方法について述べている。ITO 電極からヒドロゲナーゼの遠位[4Fe4S]クラスターに電子供与し、2 つの FeS クラスターを経由して[NiFe]クラスターに電子移動するという一連の電子の流れを吸収スペクトル変化から明らかにしている。

第 4 章「ポルフィリンとビオローゲンを利用したヒドロゲナーゼ分子内電子移動測定」では、ヒドロゲナーゼの分子内電子移動を測定した結果について述べている。第 3 章で開発したヒドロゲナーゼ電極調製法を応用して ITO 電極上にビオローゲン、ヒドロゲナーゼ、MnTPyP の順に連結した電極（MnP-Hyase-V-ITO 電極）を調製してキャラクタリゼーションを電気化学測定により行ない、ITO 電極上に 3 分子が連結していることを示している。さらに、開発した測定システムと MnP-Hyase-V-ITO 電極を用いて、ヒドロゲナーゼの分子内電子移動のシグナルを MnTPyP とビオローゲンから取り出した結果について述べている。遠位[4Fe4S]クラスターから 2 つの FeS クラスターを経由して[NiFe]クラスターに電子移動する速度は 8 s^{-1} であることを明らかにしている。また、[NiFe]クラスターから 2 つの FeS クラスターを経由して遠位[4Fe4S]クラスターに電子移動する速度は $1.0\sim1.5\text{ s}^{-1}$ であることを明らかにしている。

第 5 章「固定化ヒドロゲナーゼを用いた高密度光水素発生反応系の構築」では、ITO 電極上にポルフィリン、ビオローゲン、ヒドロゲナーゼを連結して集積させ、固体表面上において高密度な光水素発生反応系の構築を行なった結果について述べている。第 2 章および第 4 章で開発した固定化法を応用してヒドロゲナーゼ-ビオローゲン-ポルフィリン固定化電極の調製を行ない、吸収スペクトル測定と電気化学測定により、ITO 電極表面上にこれらの連結体が構築できたことを示している。また、これを用いて光水素発生反応を行ない、効率的に水素発生反応が進行することを見出している。

第 6 章「総括」では、本研究の結果を総括している。
これを要するに、本論文ではヒドロゲナーゼの分子内電子移動反応に関する重要な知見を獲得し、また固定化ヒドロゲナーゼを利用した高密度な光水素発生反応にも成功しており、工学上ならびに工業上貢献するところが大きい。よって本論文は、博士（工学）の学位論文として十分な価値があるものと認められる。