

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	酵素修飾電極での電子移動反応
Title(English)	Electron Transfer Reactions at Enzyme-Modified Electrodes
著者(和文)	李徳安
Author(English)	Li Dean
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9500号, 授与年月日:2014年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:大坂 武男,菅野 了次,冨田 育義,北村 房男,稲木 信介
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9500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)	論文要旨
Type(English)	Summary

(博士課程)
Doctoral Program

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻： Department of	物質電子化学	専攻	申請学位 (専攻分野)： 博士 (工学)
学生氏名： Student's Name	李徳安		指導教員 (主)： 大坂武男
			指導教員 (副)：
			Academic Advisor(sub)

要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

本論文は、「Electron Transfer Reactions at Enzyme-Modified Electrodes」と題し、英語で書かれ、5章から構成された。

第1章「General Introduction」では、本研究で用いたレドックス酵素であるラッカーゼ(Lac)、ビリルビンオキシターゼ(BOx)およびピロロキノリンキノンを補酵素とするグルコースデヒドロゲナーゼ(PQQ-GDH)の構造と酵素反応、これらの酵素修飾電極の電気化学特性や電極触媒メカニズムに関するこれまでの研究など、本研究の背景と目的について述べた。

第2章「Redox-Mediated Electron Transfer Reactions at Th-Lac and Th-PQQ-GDH Modified GC Electrodes」では、耐熱性 Lac(Th-Lac)と耐熱性 PQQ-GDH(Th-PQQ-GDH)をそれぞれ修飾したグラッシーカーボン(GC)電極でのレドックスメディエータを介した電子移動反応と高温での酵素バイオ燃料電池への応用について述べた。Th-Lac または Th-PQQ-GDH を牛血清アルブミンと共にグルタルアルデヒド溶液と混合することでシッフ結合を介して結合させ、単層カーボンナノチューブ上に吸着させた後、これを GC 電極上に固定化することで、Th-Lac 修飾電極と Th-PQQ-GDH 修飾電極の作製に成功した。Th-Lac 修飾電極および Th-PQQ-GDH 修飾電極の電気化学特性(酸素還元電位、グルコース酸化電位、これらの反応電流密度の温度依存性)を明らかにした。酵素バイオ燃料電池(バイオカソード：Th-Lac 修飾電極；バイオアノード：Th-PQQ-GDH 修飾電極)を組み立て、その電池特性(開回路電圧-負荷電流密度曲線と電力密度-負荷電流密度曲線の温度依存性)を評価した。

第3章「Redox-Mediated Electron Transfer Reactions at BOx-Modified Electrodes」では、BOx 吸着電極でのレドックスメディエータを介した電子移動反応について述べた。BOx を edge-plane pyrolytic graphite(EPPG)電極と GC 電極上に吸着させて、BOx 修飾 EPPG(EPPG/BOx)電極と BOx 修飾 GC(GC/BOx)電極を作製した。EPPG/BOx 電極では BOx の直接電子移動を実現できるが、GC/BOx 電極では BOx の直接電子移動を実現できないことを見出した。2,2'-アジノビス-(3-エチルベンゾチアゾリン-6-スルホン酸)(ABTS²⁻/ABTS^{•-}モノカチオンラジカル対)とヘキサシアノ鉄(II/III)イオン([Fe(CN)₆]^{4-/3-}対)をレドックスメディエータとして使用して、EPPG/BOx 電極と GC/BOx 電極においてレドックスメディエータを介した酸素還元反応について詳細に調べた。得られた結果に基づいて、BOx の T1 銅サイト(基質酸化反応に対する活性部位)と T2/T3 銅サイト(酸素還元反応に対する活性部位)の EPPG 及び GC 電極表面への配向および酵素分子内電子移動反応(T1 銅サイトから T2/T3 銅サイトへの電子移動)について詳細に考察し、電極上 BOx の配向と酸素還元反応の電子移動メカニズムとの相関を明らかにした。

第4章「Direct Electron Transfer Reaction at BOx-Modified GC Electrode」では、アルデヒド基を導入したカルボキシメチルセルロース(CMC=O)と多層カーボンナノチューブ(MWCNTs)を混合し、GC 電極に吸着させて GC/MWCNTs/CMC=O 電極を作製し、さらに BOx を、その表面に存在するアミノ酸残基の H₂N-基と GC/MWCNTs/CMC=O 電極上の CMC=O のアルデヒド基の反応で生成するシッフ結合を介して CMC に結合させることで、GC/MWCNTs/CMC=O/BOx 電極を作製した。この GC/MWCNTs/CMC=O/BOx 電極での BOx の直接電子移動および BOx 分子内電子移動反応について詳細に調べた。電気化学特性(酸素およびアルゴンガス下での開回路電位、酸素還元電位、T1 銅サイトと T2 銅サイトの式量酸化還元電位(E°)など)を明らかにすると共に、開回路電位、酸素還元電位、T1 銅サイトと T2 銅サイトの E° が溶液の pH に依存し、pH 値の増加につれて負電位方向へ移動する(約-60mV/pH の勾配を持つ)ことを明らかにした。さらに BOx の T1 銅サイトと T2/T3 銅サイトの GC/MWCNTs/CMC=O/BOx 電極への配向および酵素分子内電子移動反応について詳細に考察し、酸素還元反応の電子移動メカニズムを明らかにした。

第5章「General Conclusions」では、本研究で得られた成果を総括した。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

(博士課程)
Doctoral Program

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻：	物質電子化学	専攻
Department of		
学生氏名：	李徳安	
Student's Name		

申請学位 (専攻分野)：	博士	(工学)
Academic Degree Requested	Doctor of	
指導教員 (主)：	大坂武男	
Academic Advisor(main)		
指導教員 (副)：		
Academic Advisor(sub)		

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

Electron transfer reactions at enzyme-modified electrodes have been studied in this dissertation.

In **chapter 1**, the background, importance, outline and motivation of the electron transfer reactions at enzyme-modified electrodes have been mentioned.

In **chapter 2**, a MET (redox-mediated electron transfer) between the electrode and Th-PQQ-GDH (thermophilic pyroloquinoline quinine (PQQ)-dependent glucose dehydrogenase (PQQ-GDH)) modified on it was investigated in the absence and presence of MPMS (5-methylphenazinium methylsulfate) through the bioelectrocatalytic glucose oxidation reaction by the Th-PQQ-GDH. A MET between the electrode and Th-Lac (thermophilic laccase) modified on it was investigated in the absence and presence of ABTS (2,2'-azino-bis (3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid) diammonium salt) through the bioelectrocatalytic oxygen reduction reaction by the Lac. Thus, a glucose/oxygen biofuel cell was set up with Th-PQQ-GDH modified electrode used as bioanode and Th-Lac modified electrode used as biocathode. The performance of the cell was investigated in different temperature.

In **chapter 3**, a MET between the electrode (edge-plane pyrolytic graphite electrode or glassy carbon electrode) and B_{OX} (bilirubin oxidase) adsorbed on it was investigated in the absence and presence of mediator ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ or ABTS) through the bioelectrocatalytic ORR (oxygen reduction reaction) by the B_{OX}, and in addition its overall transfer mechanisms were proposed briefly including the DET (direct electron transfer), MET and an IET (intramolecular electron transfer) from the T₁ site to the T₂/T₃ cluster site, in which an uphill IET reaction during the catalytic ORR was suggested.

In **chapter 4**, B_{OX}-modified electrode, in which B_{OX} molecules were immobilized covalently on the MWCNTs (multi-walled carbon nanotubes) noncovalently functionalized with biopolymer of CMC (carboxymethyl cellulose) on the GC electrode, was fabricated. DET of the B_{OX} at B_{OX}-modified electrode was investigated under anaerobic and aerobic conditions by CV (cyclic voltammetry) and DPV (differential pulse voltammetry). The formal potential of T₁ and T₂/T₃ sites of B_{OX} were estimated by DPV. The probable orientations of the B_{OX} contacted with electrode and the probable mechanisms of DET from the electrode to the B_{OX} and IET between T₁ site and T₂/T₃ cluster site of the B_{OX} were proposed.

In **chapter 5**, the concluding remarks of the dissertation have been addressed.

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).