The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Supramolecular Biomolecule-Gold Interfacing for Surface Engineering of Semiconductor Photocatalyst and Visualization of Enzyme Dynamics
Author(s)	原田, 裕史
Citation	大阪大学, 2017, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/61722
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

様式３

論　文　内　容　の　要　旨

氏　名　（　原　田　裕　史　）	
論文題名	Supramolecular Biomolecule−Gold Interfacing for Surface Engineering of Semiconductor Photocatalyst and Visualization of Enzyme Dynamics （タンパク質−金表面の超分子界面形成に基づく半導体光触媒の表面改質と酵素構造ダイナミクスの可視化）

論文内容の要旨

生体分子の間に働く超分子相互作用は、生体内で多様な構造体を形成するとともに、様々な化学反応に関与している。生体分子の間に働く超分子相互作用を人工的に利用することで、化学合成のみでは調製が困難な構造や、複雑な物性を示す機能性材料の調製への道が開かれる可能性が考えられる。このための手段の一つは、生体分子を無機材料の表面に固定することである。例えば、タンパク質・ペプチド・核酸などの生体分子は、刺激応答性・生体適合性・分子認識能を示し、無機材料の表面に固定化することでセンサーや分析素子に応用される。無機材料の表面に生体分子を固定化する技術、すなわち生体分子-無機材料の界面形成法は、多彩な機能性材料を調製可能とするために、きわめて重要な研究対象であるといえる。

生体分子–無機材料界面の構築において、「金」は特に有用な無機材料である。金の表面は高い化学安定性・生体適合性を示し、分子修飾による改質が可能であるため、生体分子-金表面の相互作用を容易にデザインできる利点を持つ。さらに金のナノ構造体が示す特徴的な電子的・光学的性質を利用することで、多彩な機能性材料が調製可能である。例えば生体分子を固定化した金ナノ粒子は、酵素-補因子・抗体-抗原・核酸相補鎖間などの生体分子間相互作用を感知可能な呈色センサーとしての研究が進展している。

本研究において申請者は、生体分子-金界面形成を鍵技術とした複合体の調製と新奇な機能創出をめざした。

第一章では、 ビオチン-ストレプトアビジン相互作用による金ナノ粒子の集合化法を利用し、金ナノ粒子–酸化チタン複合体上における金ナノ粒子の担持形状制御を示した。得られた酸化チタン複合体上では、 金ナノ粒子集合体が高密度かつ平面的に担持され、効率的な金-酸化チタン界面の形成により、金ナノ粒子への電子移動が効率化し、光触媒能の向上が観測された。

第二章では、第一章で調製した複合体の光誘起電荷分離状態をケルビンフォース顕微鏡観察による可視化について示した。酸化チタン上に担持されたビオチン化金ナノ粒子–ストレプトアビジン集合構造は、分散担持されたビオチン化金ナノ粒子よりも効率的に励起電子を捕捉することを明らかにした。このように、生体分子を用いた材料構造制御と、顕微鏡観察による表面物性の評価を組み合わせることで、複合体表面の微視的な評価が可能となる。これら生体分子を用いた複合化法は、金ナノ粒子の精密な集合構造の制御に有用な方法と位置づけられる。

第三章では、前章の概念をさらに発展させるべく、可視光応答性を示す 金ナノ粒子–酸化タングステン複合体において、担持金ナノ粒子の集合構造を自己集合性 アミロイドβペプチドの自己組織化により制御した点を論じた。金ナノ粒子の線維状集合体は長波長域のプラズモン共鳴吸収を示し、これを担持した酸化タングステン複合体はより長波長域において光電変換効率が向上することを見いだした。

第四章では、タンパク質–補因子相互作用を介した酵素の配向固定化法を利用し、セロビオースデヒドロゲナーゼ酵素をドメイン特異的に金表面へ配向固定し、さらに高速 AFM 解析を行うことで、ドメイン運動を伴う セロビオースデヒドロゲナーゼ の酵素反応メカニズムに迫った。その結果、セロビオースデヒドロゲナーゼ の高効率な触媒サイクルに、結合と乖離を繰り返す両ドメインのダイナミックな分子運動が関わることを強く示唆する結果を得た。担持酵素の構造と反応性に対する知見は、高活性な酵素の担持法が求められる酵素電極や生体センサーの開発において重要である。

以上、本申請者は生体分子と金表面との界面を化学設計することにより、生体分子間の超分子相互作用を活用することでナノ粒子および酵素の担持形状を制御し、半導体光触媒の表面改質、および、酵素構造ダイナミクスの解析を達成した。本研究で得られた知見は、生体分子と無機材料との界面形成に基づく精密な材料形状の制御法が、触媒開発・分析素子開発など、広範な学術分野へ応用可能であることを示している。

様式 7

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　名　（　原田　裕史　）			
論文審査担当者		(職)	氏　名
	主 査	教授	林　高史
	副 査	教授	井上　豪
	副 査	教授	今中　信人
	副 査	教授	南方　聖司
	副 査	教授	宇山　浩
	副 査	教授	町田　憲一
	副 査	教授	桑畑　進
	副 査	教授	櫻井　英博
	副 査	教授	古澤　孝弘

論文審査の結果の要旨

本論文は、申請者が大阪大学大学院工学研究科応用化学専攻前期課程および後期課程在学中に実施した、バイオ–ナノハイブリッド材料開発に関する研究成果をまとめたものであり、全 5 章から構成されている。本論文では、特に、タンパク質と金材料とを組み合わせることで、ナノサイズの金により増感される半導体光触媒の表面改質と、金表面に配向固定した酵素の構造ダイナミクスの可視化を達成したことを報告している。

第一章は序論であり、生体分子と無機材料との界面を、超分子化学的に形成する手法と、その有用性を研究背景として述べている。生体分子の間に働く超分子相互作用を人工的に利用し、機能性材料の調製をめざす本論文の意義と目的を明らかにしている。

第二章では、金ナノ粒子–酸化チタン複合触媒の表面改質について述べている。金ナノ粒子表面に修飾したビオチン–分子を、ストレプトアビジンタンパク質をもちいて架橋することで、金ナノ粒子の集合体を調製し、また酸化チタンの表面修飾を検討することで、金ナノ粒子集合体の担持形状を制御可能であることを見出している。本調製法により達成された、高密度な金ナノ粒子集合体を有する酸化チタン複合体は、光触媒能が向上することを論じている。

第三章では、光誘起電荷分布状態の金ナノ粒子–酸化チタン複合体をケルビンフォース顕微鏡観察することで、光触媒能の向上の機構を追究している。酸化チタン上に担持された金ナノ粒子が、集合構造をとることで、分散担持された金ナノ粒子よりも効率的に励起電子を捕捉することを明らかにしている。

第四章では、可視光応答性光触媒である 金ナノ粒子–酸化タングステン複合体において、担持された金ナノ粒子の集合構造を自己集合性 アミロイドβペプチドにより制御し、その光電変換効率を評価した点について述べている。アミロイドβを修飾した金ナノ粒子は酸性条件下で繊維状の金ナノ粒子集合体を形成し、長波長域のプラズモン共鳴吸収を示すとともに酸化タングステンの光電変換効率を向上させることを示している。

第五章では、酵素を金表面上に特定の配向で固定することで、酵素の構造ダイナミクスの可視化を検討した研究につて述べている。糸菌類が分泌するセロビオースデヒドロゲナーゼ（CDH）が、酸化反応と電子伝達をつかさどる 2 つのドメイン構造を持つ点を背景として述べ、CDH の電子伝達ドメインからヘム補因子を除去し、ヘムを修飾した金表面

へ配向固定するという手法を示している。この CDH を高速 AFM で観察することにより、酵素反応時における CDH のドメイン運動の可視化の実現について論じており、CDH の高効率な触媒サイクルに、結合と乖離を繰り返す両ドメインのダイナミックな分子運動が関わると結論づけている。

以上のように、本論文は無機材料の表面に生体分子を固定化する技術を発展させ、多彩な機能性材料を調製するとともに、関連する現象に関して新知見を得ている。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。