

2023 年度年次報告書

原子・分子の自在配列と特性・機能

2022 年度採択研究代表者

大洞 光司

大阪大学 大学院工学研究科

准教授

タンパク質集合体による色素と触媒の分子配列

研究成果の概要

本研究では、天然光合成系の構成要素である光捕集系と触媒中心の分子配列に着想を得て、タンパク質集合体を用いて色素と触媒を適切に配列し、光水素発生系の開発をめざす。人工的に集合化したタンパク質を基盤に光増感色素を配列する技術を確認し、光子密度の低い太陽光の励起エネルギーを反応中心に集約して、円滑な多電子移動反応を可能にする巨大な人工光捕集系を構築する。昨年度は、巨大な人工光捕集系の基本構成要素となる光捕集ユニットの開発を実施した。

本年度は、光捕集ユニットの光捕集能の効率化とユニットの集合化による巨大な人工光捕集系の調製を試みた。光捕集ユニットは、ヘムタンパク質六量体 (HTHP) のヘムを除去し、種々の光増感剤をヘム結合部位に導入する手法を昨年度に確立している。HTHP の変異体や光増感剤の種類を変えて、いくつかの組み合わせを評価した。その結果、変異の導入や光増感剤の種類の変更で、消光剤滴定実験により光捕集能が変化することを見出した。一部の変異体と光増感剤の組み合わせでは光捕集能が向上することを確認している。一方で、変異体タンパク質の熱力学的安定性は変異導入前に比べて低下する傾向が明らかになった。この点に着目して、安定性の向上を試みた変異導入についても試みた。HTHP を集合化するため、集合化の駆動力となる分子 (ピレンやスチルベン誘導体) の化学修飾も実施した。一部、集合化した構造が予備的に確認された。また熱応答性高分子を導入した集合化や共有結合による集合化についても実施した。得られた集合体は動的光散乱や原子間力顕微鏡により評価した。

次年度以降に本格的に行う触媒ユニットの構築にさきがけていくつかの金属錯体のタンパク質内における触媒能について学術論文として報告した。^{1),2)} また HTHP を利用したゲル材料についても学術論文として報告した。^{3),4)}

【代表的な原著論文情報】

- 1) Yoshiyuki Kagawa, Koji Oohora, and Takashi Hayashi, "Intramolecular C-H bond amination catalyzed by myoglobin reconstituted with iron porphycene", *Journal of Inorganic Biochemistry*, 252, 112459 (2024).
- 2) Koji Oohora, Yoshiyuki Kagawa, Takako Nishiura, Eiichi Mizohata, Ulrich Schwaneberg, and Takashi Hayashi, "Rational design of an artificial ethylbenzene hydroxylase using a molecular dynamics simulation to enhance enantioselectivity", *Chemistry Letters*, 53(2), upad042 (2024).
- 3) Kazuki Kageyama, Koji Oohora, and Takashi Hayashi, "A polyacrylamide gel containing an engineered hexameric hemoprotein as a cross-linking unit toward redox-responsive materials", *RSC Advances*, 13(49), 34610-34617 (2023).
- 4) Koji Oohora, Kazuki Kageyama, Yuri Hidaka, and Takashi Hayashi, "Elasticity tuning of a hexameric hemoprotein-based hydrogel by mutation of its protein building block", *Chemistry Letters*, 53(2), upad052 (2024).