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立し、光子密度の低い太陽光を 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。

本年度は、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。具体的には、ヘムタンパク質六量体(HTHP)のヘムを除去し、光増感剤をヘム結合部位に導入することで光捕集ユニットを構築する。HTHPは遺伝子組み換え大腸菌を用いて発現し、カラムクロマトグラフィーにより精製し、ゲル電気泳動、質量分析、可視紫外吸収スペクトルにより同定した。酸性条件下でHTHPを有機溶媒で処理することで、遊離したヘムを除去し、HTHPのアポ体を得た。様々な光増感色素をアポ体に添加し、HTHPの六量体構造により光増感色素を超分子的に集合化した複数の光捕集ユニットを得た。可視紫外吸収スペクトルや円二色性スペクトル、蛍光スペクトルにより同定した。消光剤滴定や蛍光偏光解消実験によりエネルギー移動が起こり、光捕集系と機能していることを明らかにした。さらに変異導入により、ヘム結合部位周辺にシステイン残基を導入し、マレイミド基を有するBODIPY色素を反応させた共有結合型の光捕集ユニットの調製も実施した。

次年度以降に本格的に行う光捕集ユニットの集合化にさきがけて、蛍光タンパク質の共有結合による集合化を実施した。数十 nm の繊維状の集合体が得られ蛍光タンパク質間でのエネルギー移動を蛍光偏光解消により確認した。本成果の一部を学術論文として発表した。1)

## 【代表的な原著論文情報】

 "Disulfide Bond-mediated Oligomerization of a Green Fluorescent Protein in Solution", Julian Wong Soon, <u>Koji Oohora</u>, Takayuki Uchihashi, and Takashi Hayashi, *Chemistry Letters*, Vol. 52, No. 2, 105–109 (2023).