

ディビジョン番号	11
ディビジョン名	電気化学

大項目	2. 有機/生物電気化学
中項目	2-2. 生物電気化学
小項目	2-2-1. 生物電気化学反応 (金属タンパク質の直接電子移動)

概要 (200字以内)

電極上での金属タンパク質の直接電子移動反応は、生体反応を計測制御するためばかりでなく、センサや生物燃料電池をはじめとする電気化学的デバイスの開発のために重要である。これまで、電子伝達タンパク質のような分子量2万以下の金属タンパク質の直接電子移動が可能となっているが、近年、酸化還元中心を複数有する分子量10万以上の酵素類についても、電極上での配向制御によって、その直接電子移動が可能になってきた。

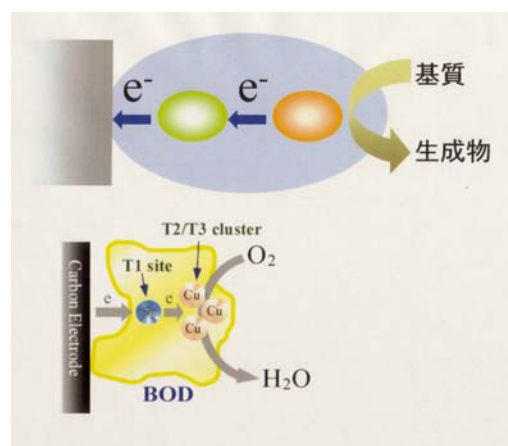


図1 複数の酸化還元サイトを有する酵素の電極上での直接電子移動 (電極上での配向制御によって可能になる) 概念図

現状と最前線

機能電極上での金属タンパク質の直接電子移動反応制御は、今日、いくつかの金属タンパク質について可能になっている。また、それを可能にする機能電極表面の構造は、単結晶電極を用いて作製した電極表面の高解像度のSTM法による構造解析や電気化学法、表面分光電気化学法などによって、電極表面のナノ構造が明らかになっている。これらの成果は、タンパク質の生体機能の解析や生体反応を計測制御するための機能電極開発の指針を提供するとともに、それを応用して生命科学の基礎や医学分野における計測・診療のためのセンサをはじめとする電気デバイスの開発に役立っている。

一方、これまで、分子量の大きな酵素類については、電極上での可逆な直接電子移動反応を観察することが困難で、その応用の限界が語られてきた。しかし、近年、複数の酸化還元中心を有する酵素は電極上での直接電子移動が生じる場合があることが明らかになってきた。すなわち、酵素分子内の電子伝達に適した酸化還元中心 (例えば、ヘムやタイプI銅など) を電極側に向け、分子内に存在するメデイエータサイトとして機能させ、基質の酵素反応を司る酸化還元サイトを溶液側に向けるような配向をとることで、酵素の電極上での直接電子移動が認め

られている(図1)。ビリルビン酸化酵素(BOD)は、複数の酸化還元中心を持つ銅タンパク質として、その一つの例と考えられる。今後、この種の酵素が数多く見いだされるとともに、酵素にメディエーターサイトを修飾した半人工酵素等を用いて、酵素類の電極上での直接電子移動反応制御とその応用が急速に進むと考えら得る。例えば、最近、加納らは、上記のBOD修飾電極を空気極とし、複数の酸化還元中心を有するフルクトースデヒドロゲナーゼ(FDH)を糖酸化極に用いることで、酵素の直接電子移動型の(メディエータ無しの)糖-空気燃料電池の構成が可能であることを報告している¹⁾。

1)「バイオ電気化学の実際-バイオセンサ・バイオ電池の実用展開」、池田篤治監修、シーエムシー出版、東京、(2007)。

将来予測と方向性

- ・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題
機能電極上でのタンパク質、酵素類の可逆な直接電子移動反応の実現
金属タンパク質の電子移動制御によるタンパク質の生体機能解析
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題
機能電極上での酵素類の可逆な直接電子移動反応の実現とそれを利用したセンサや燃料電池の開発

キーワード

金属タンパク質、酵素、直接電子移動、生体機能解析、酸化還元中心

(執筆者： 谷口 功)