

1P09

マイクロレベル計算による生物燃料電池のメディエータ評価方法の開発

○小林 大, 山下 格, 金 桐賢, 三浦隆治¹, 鈴木 愛², 坪井秀行¹, 畠山 望¹,
遠藤 明¹, 高羽洋充¹, 久保百司¹, 宮本 明^{2,1}

¹ 東北大学大学院工学研究科 (〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6)

² 東北大学未来科学技術共同研究センター (〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-10)

【緒言】 酵素触媒を用いて有機基質から発電を行う生物燃料電池は、有機廃棄物処理と同時に発電できる革新技術である。この電池では、酵素-電極間の電気伝導を担うメディエータの動きが遅いことが問題である。性能の向上に向け、選択的に酵素の活性部位と結合し、かつ溶液中の電子伝導が早いメディエータを選定する必要がある。そこで本研究ではメディエータの性能評価法の確立を目的とし、計算化学手法を用いて酵素-メディエータ間の結合状態の解析およびメディエータ間での電子伝導におけるエネルギー障壁の解析を行った。

【計算方法】 ①モンテカルロ法を用いて酵素とメディエータの結合状態を解析した。酵素にはグルコースオキシダーゼを用いた。②メディエータ間の電子伝導は図 1 に示す酸化型と還元型分子間で水素原子を伝播することで電子が伝導すると仮定した。そこで密度汎関数法を用いて、還元型と酸化型メディエータ 2 分子間の安定な配置を決定し、その位置での水素原子伝播時のエネルギー変化を計算した。交換相関汎関数には GGA の PW91 を用いた。

【結果と考察】 ここでは、代表的なメディエータとしてビタミン K₃ の結果を報告する。図 2 にビタミン K₃ における①の結果を示す。ビタミン K₃ は、酵素の活性部位に結合した。中でも補因子 FADH₂ に最も近く配置した。また、ビタミン K₃ は自身の水素原子を活性部位内部の酸素と窒素原子に向け、酸素原子が外側になる配置をとった。以上によりビタミン K₃ は酵素との高い親和性を持ち、選択的に酵素の活性部位と結合すると考えられる。

次に②の結果としてビタミン K₃ では、酸化型と還元型 2 分子が同一平面上に並ぶ構造が最も安定化した。そこで、最安定である平面構造について還元型から酸化型分子へ水素原子を受け渡す時のエネルギー障壁を解析した。その結果を図 3 に示す。縦軸に全エネルギー、横軸に還元型分子の酸素-水素原子間距離を示す。図 2 から、エネルギー障壁は 82.7 kJ/mol とわかった。これは十分小さい値であり、仮定したメディエータ間での電子伝導機構が起きる可能性が示唆された。

他のメディエータも同様に解析し、比較することでメディエータの性能評価を行った。

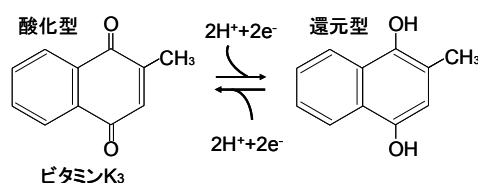


図 1 ビタミン K₃ の酸化還元構造

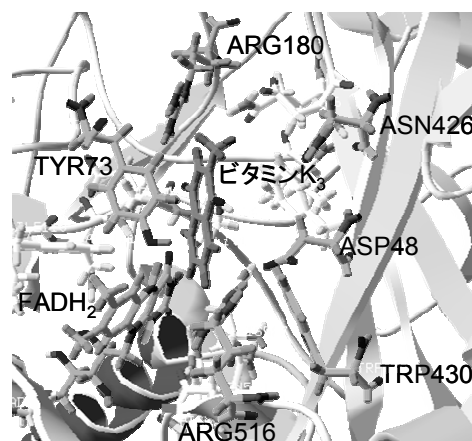


図 2 ①におけるビタミン K₃ 結果構造

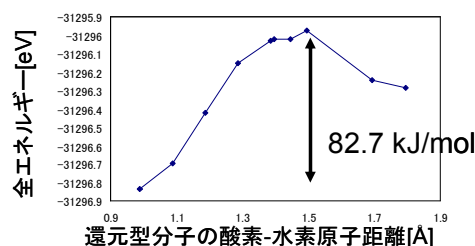


図 3 水素原子伝播時のエネルギー変化