

Title	ホモシステイン修飾Au(111)単結晶電極におけるキラル分子のエナンチオ選択的吸着と電子移動反応の活性 化 [全文の要約]
Author(s)	岡, 紗雪
Citation	
Issue Date	2024-03-25
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/91896
Туре	theses (doctoral - abstract of entire text)
Note	この博士論文全文の閲覧方法については、以下のサイトをご参照ください。
Note(URL)	https://www.lib.hokudai.ac.jp/dissertations/copy-guides/
File Information	Sayuki_Oka_summary.pdf



学 位 論 文 内 容 の 要 約

博士(環境科学) 氏名 岡 紗雪

学位論文題名

ホモシステイン修飾 Au(111)単結晶電極におけるキラル分子のエナンチオ選択的吸着と 電子移動反応の活性化

(Enantioselective adsorption of chiral molecules and activation of electron transfer reactions at homocysteine-modified Au(111) single crystal electrodes)

キラリティ(対掌性)をもつ分子同士では、その組み合わせによって分子間相互作用に差が生じることが知られている.キラル分子を表面修飾した電極上において、別のキラルな酸化還元種の反応では、そのキラル認識に応じて酸化還元電流値が変化する.この変化は、電極表面と酸化還元種のキラリティの組み合わせによる電子移動速度や電極表面への吸着量変化などによるものと予想されるが、その起源の詳細は明らかになっていない.また、酸化還元種の分子サイズが大きくなると、表面被覆率が低下すると同時に電極表面と酸化還元中心との距離が長くなり、酸化還元電流値が低下することが知られている.このような電流値の変化が金属タンパク質のような比較的大型なキラル酸化還元種に対しても成り立つのかは不明である.

本研究では、Au(111)およびAu(100)単結晶表面に キラルアミノ酸であるホモシステイン (Hcy) を修 飾した電極において、Hcyとキラル中心を持つフェ ロセン (キラルFc、直径約 0.8 nm) がキラリティの 組み合わせによって酸化還元挙動に及ぼす影響を 調べた.また、キラル認識に応じた酸化還元電流値 の変化の起源を明らかにするために、Hcy修飾 Au(111)およびAu(100)電極の表面構造を観察した. 次に、酸化還元種の分子サイズの影響を調べるため





に、Hcyを修飾したAu(111)およびAu(100)単結晶電極を用いて、生体分子であるシトクロムc(Cytc, 直径約3 nm)の酸化還元応答やシトクロムc酸化酵素 (CcO, 直径約14 nm) および一酸化窒素還元酵素 (NOR, 直径7 nm)の酵素活性とHcyのキラリティとの相関性を調べた.

Chapter 3では、Hcy修飾Au単結晶電極上での表面原子配列 がキラルFcの酸化還元挙動に及ぼす影響を調べた (Figure 1). Hcy/Au(111)単結晶電極において、キラルFcを含む電解質 溶液中で電気化学測定したところ、HcyとキラルFcとのキラ リティの組み合わせに応じて、酸化還元ピーク電流密度の増 減が観測された. D-Hcy/Au(111)電極に対するR(+)-FcおよびL-Hcy/Au(111) 電極に対するS(-)-Fcのピーク電流密度は, D-また はL-Hcy/Au(111)電極における他方のキラルFcの電流密度よ りも増大した (Figure 2). さらに, DL-Hcy/Au(111)および Hcy/Au(100)単結晶電極における酸化還元ピーク電流密度は いずれのキラルFcにおいても同等であった. これらの結果か ら, Au(111)とAu(100)のAu原子配列によるHcyの吸着構造の 違いが電極界面でのキラル認識による酸化還元挙動に大きな 影響を与えたことが示唆される. キラルFcのHcy/Au(111)表面 への吸着量を評価するために、キラルFcの電気化学測定後に キラルFcを含まない電解質溶液中で電気化学測定すると、吸 着したキラルFcの酸化還元ピークが観測された (Figure 3). Au(111)におけるD-またはL-HcyとR(+)-またはS(-)-Fcそれぞ れのキラリティの組み合わせによってピーク電流密度が異 なっており、キラルFc含む電解質溶液中での酸化還元挙動の 傾向と一致している. HcyとキラルFcのキラル認識によるキ ラルFcの吸着量の違いによって、電極表面の酸化還元活性サ イトの表面積を変化し、ピーク電流密度が増減した. さらに、 Hcy/Au(111)表面に吸着したキラルFcの吸着種は、拡散してき たキラルFcへの電子移動をメディエートするものと考えら れる. したがって, Hcy/Au(111)とキラルFcとのキラル認識に よる酸化還元挙動は, R(+)-またはS(-)-Fcの電極上への吸着量 に由来しているものと考えられる.



Figure 2. (a) 未修飾Au(111), (b) DL-Hcy, (c) D-Hcyおよび(d)L-Hcy修飾Au(111)電極における キラルFcの酸化還元挙動



Figure 3. *R*(+)-Fcの電気化学測定後の(a) D-Hcy/Au(111)および (b) L-Hcy/Au(111)電極, *S*(-)-Fcの電気化学測定後の(c) D-Hcy/Au(111) および (d) L-Hcy/Au(111)電極における電気 化学挙動

Chapter 4では、キラルFcでの結果を踏まえて、Hcy修飾Au単結晶電極において、生体分子Cytcのキラル認識 による酸化還元挙動を調べた. 分子サイズがキラルFcより大きい生体分子Cyteにおいても, Heyのキラリティ に応じた酸化還元挙動が観測された. D-Hcy/Au(111)電極では, DL-Hcy/Au(111)電極やL-Hcy/Au(111)電極にお けるCyt cの酸化還元ピーク電流密度よりも増大し、 Cyt cにおいても酸化還元ピーク電流密度がHcyのキラリ ティによって異なることが明らかになった.キラリティによる影響を調べるためにアキラルな4mercaptobutyric acid (4-MBA)をAu(111)表面に修飾した電極とD-Hcy/Au(111)電極におけるCyt cの酸化還元ピー ク電流密度を比較すると、D-Hcy/Au(111)電極の方が電流密度が約3倍増幅した. さらに、アキラルな4mercaptopyridineはタンパク質-電極間の電子移動を促進させるプロモーター分子として知られているが、D-Hcy/Au(111)電極における酸化還元ピーク電流密度は4-mercaptopyridine修飾Au(111)電極よりも約2倍増大した. CytcにおいてもD-またはL-Hcy/Au(111), DL-Hcy/Au(111), 4-MBA/Au(111)電極表面におけるCytcの吸着量の違 いを評価するために、Cyt cの電気化学測定後にCyt cを含まない電解質溶液で電気化学測定すると、D-Hcy/Au(111), DL-Hcy/Au(111), 4-MBA/Au(111)電極においては, 吸着したCytcの酸化還元ピークが観測された. 還元ピーク電気量からCyt cの吸着量を見積もると、D-Hcy/Au(111)>DL-Hcy/Au(111)>4-MBA/Au(111)の順に異 なっていることがわかった. Cyt cの酸化還元応答を計測後のCyt cの吸着量の傾向は, Cyt cを含む電解質溶液 中での酸化還元挙動の傾向と一致している. さらに、Cyt cを吸着させたD-およびL-Hcy/Au(111)表面を電気化 学走査型トンネル顕微鏡 (EC-STM)観察した結果, L-Hcy/Au(111)表面に比べ, D-Hcy/Au(111)表面でのCyt cの 吸着量が2.6倍多いことがわかった. したがって, Hcy/Au(111)電極においてキラル認識によるCytcの酸化還元挙 動は、D-またはL-Hcy/Au(111)表面の吸着量の違いが影響していることが明らかになった. Cyt cにおいても、 Hcy/Au(111)とCyt cのキラル認識によって、電極表面におけるCyt cの吸着量が異なり、Cyt cの吸着種が拡散し てきたCyt cの電子移動をメディエートすることによって酸化還元ピーク電流密度が増幅しているものと考え られる.

Chapter 5では、キラル認識による酸化還元挙動にお けるHcy修飾Au単結晶電極の表面構造を調べた. Hcy を修飾したAu(111)およびAu(100)単結晶表面におい て、ストリッピングボルタモグラムおよびギャップモ ードを利用した表面増強ラマン散乱測定によりHcyの 被覆率および吸着サイトを決定した. Au(111)および Au(100)表面におけるHcyの被覆率および吸着サイト が表面原子配列によって異なることが示唆された. さ



Figure 4. (a) Au(111)と (b)Au(100)表面における D-Hcyの吸着構造

らにD-Hcy/Au表面においてEC-STMによる*in situ*観察の結果, D-Hcy/Au(111)では, Au(111)テラス上にエッチン グピットを伴う小さな秩序化したドメインが形成され, Hcyの二次元ネットワーク構造が観察された (Figure 4a). D-Hcy/Au(100)においては, D-Hcy分子の吸着は特徴的なストライプを形成し, 二次元ネットワーク構造は 観察されなかった (Figure 4b). 表面原子配列に基づくHcy吸着構造の違いから, Au(111)表面における二次元ネ ットワークがキラル認識による酸化還元挙動に寄与しているものと考えられる.

Chapter 6では、CcO固定化Hcy修飾Au(111)単結晶電極におけるキラル認識による酸化還元挙動および酵素活 性への影響を調べた. 膜タンパク質CcOにおいてもHcy末端に固定化して電気化学計測したところ、CcOの補 因子の酸化還元に由来するピーク電流密度がHcyのキラリティに応じて異なることがわかった. さらにCcOは O₂をH₂Oへと還元する酸素還元電流が観測された. これら酸素還元電流密度の違いはCcOの吸着量が関係して いるものと考えられる.

Chapter 7では、CcO以外の酵素を固定化したHcy修飾Au(111)単結晶電極におけるキラル認識による酸化還元 挙動および酵素活性への影響を調べた.例えば、膜タンパク質である一酸化窒素還元酵素(cNOR)を静電相 互作用によりHcyに固定化して電気化学計測すると、Hcyのキラリティに応じてcNORの補因子の酸化還元と考 えられるピーク電流密度が変化した.さらにNOをN₂Oに還元する一酸化窒素還元(NOR)電流を測定したとこ ろ、Hcy/Au(111)とcNORのキラル認識によってNO還元活性が異なることが明らかになった.

結論として、本研究の結果から、Hcy/Au(111)電極表面では、キラル認識によってキラル酸化還元種が吸着 し、その吸着量の違いによってキラルFcやCyt cの酸化還元ピーク電流密度が増幅することが明らかになった. さらに、膜タンパク質CcOやNORにおいても、Hcy/Au(111)とのキラル認識によって補因子の酸化還元に由来 するピーク電流値や酵素活性が変化することが明らかになった. Au(111)表面にキラリティを持つ分子を修飾 した電極を用いることで、今まで困難であった様々なタンパク質の酸化還元波の直接観測が可能になるだけで はなく、タンパク質-電極間の電子移動反応を活性化させることができ、高活性な酵素修飾電極やバイオ燃料 電池への応用が期待できる.