



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	ホモステイン修飾Au(111)単結晶電極におけるキラル分子のエナント選択的吸着と電子移動反応の活性化 [論文内容及び審査の要旨]
Author(s)	岡, 紗雪
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(環境科学)
Dissertation Number	甲第15726号
Issue Date	2024-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/91895
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Sayuki_Oka_review.pdf, 審査の要旨



学 位 論 文 審 査 の 要 旨

博士 (環境科学)

氏 名 岡 紗 雪

審査委員 主査 教 授 八木 一三

副査 教 授 小野田 晃

副査 教 授 高草木 達

副査 准教授 加藤 優

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、その組合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。キラル分子修飾電極における、別のキラルな分子の酸化還元反応では、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とのキラリティの組合せによる電子移動速度や電極表面におけるエナンチオ選択的吸着量の変化などに依るものと考えられてきたが、そ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。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、界面キラリティの導入がエナンチオ選択的な電気化学信号応答に及ぼす影響は未知であった。

本研究では、原子配列のAu(111)およびAu(100)単結晶表面にキラルアミノ酸であるD-またはL-ホモシステイン (D-またはL-Hcy) を修飾し、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) とのキラル認識が酸化還元反応に及ぼす影響を調べた。Hcy/Au(111)単結晶電極における電気化学測定では、HcyとキラルFcとのキラリティの組み合わせに応じて、エナンチオ選択的な酸化還元ピーク電流の増減が観測された。D-Hcy/Au(111)電極におけるR(+)-FcおよびL-Hcy/Au(111)電極におけるS(-)-Fcのピーク電流密度は、D-およびL-Hcy/Au(111)電極における他方のキラルFcそれぞれの電流密度よりも増大した。一方、DL-Hcy/Au(111)およびHcy/Au(100)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原子配列の違いがD-またはL-Hcy吸着構造に影響を及ぼし、各Hcy/Au(111)表面にエナンチオ選択的に吸着するキラルFc量が、HcyとキラルFcとのキラリティの組合せによって変化し、ひいてはその吸着キラルFcが溶液バルクから拡散してきたキラルFcへの電子移動を助長するメディエータとして作用することで、キラルFcの酸化還元応答に大きな影響を与えたことが示唆される。実際、キラルFcのD-またはL-Hcy/Au(111)表面へのエナンチオ選択的吸着量を電気化学測定により評価すると、キラルFcの吸着量は、R(+)-およびS(-)-Fcの吸着量がD-およびL-Hcy/Au(111)において、それぞれ

飛躍的に大きくなることを確認できた。このような表面分子と酸化還元種とのキラリティの組合せによる電流増幅効果に影響すると考えられるHcy表面構造を様々な手法で評価した。

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、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。Hcy/Au表面における電気化学走査型トンネル顕微鏡 (EC-STM) による*in situ*観察の結果、Au(111)表面ではHcy分子同士が水素結合によって分子レベルで平坦な二次元ネットワークを形成しているのに対し、Au(100)表面では1原子高さのストライプ構造が多く、二次元ネットワークは観察されなかった。Au(111)表面上におけるHcy分子の二次元ネットワークがエナンチオ選択的なキラル分子の吸着に寄与しているものと考えられる。

次に、キラル酸化還元種のエナンチオ選択的酸化還元電流の増減が蛋白質でも起こる可能性を評価するために、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 (Cyt c, 直径約3 nm) の酸化還元応答を計測した。D-Hcy/Au(111)電極におけるCyt cの酸化還元ピーク電流密度はL-Hcy/Au(111)電極やすべてのHcy/Au(100)電極、そして同じ炭素鎖長を有するアキラルな4-メルカプト酪酸(MBA)/Au(111)電極におけるそれらを凌駕し、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変化することが明らかになった。MBAはCyt c-電極間の電子移動を促進させるプロモータ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MBA/Au(111)電極よりも約3倍増大した。Cyt c 水溶液に浸漬したD-またはL-Hcy/Au(111)表面におけるEC-STM観察した結果、D-Hcy/Au(111)表面におけるCyt cの吸着量が、その分子直径から計算される稠密単分子層に匹敵し、一方のL-Hcy/Au(111)表面では約1/3程度に減少することがわかった。したがって、Cyt cのHcy表面へのエナンチオ選択的な吸着が、酸化還元応答に影響することがわかった。その他、シトクロムc酸化酵素 (CcO, 直径約14 nm) や一酸化窒素還元酵素 (NOR, 直径7 nm)等の膜タンパク質の酵素活性とHcyのキラリティとの相関性も評価している。

本研究により、電極表面にエナンチオ選択的に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の酸化還元電流や、膜タンパク質CcOやNORの触媒電流が増大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。

審査委員一同は、以上の成果を高く評価し、また研究者として誠実かつ熱心であり、大学院博士課程における研鑽や修得単位などもあわせ、申請者が博士（環境科学）の学位を受けるのに十分な資格を有するものと判定した。