

氏名	オウ 王 心 心 WANG XINXIN
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	博第856号
学位授与の日付	平成25年3月23日
学位授与の条件	学位規則第4条第1項該当 課程博士
学位論文題目	高配向性金属配位ペプチドナノアレーの構築とナノ反応場への応用 (Study on Novel Nano-Reactors Using Ordered Metal Coordinated Peptide Nano-Arrays)
論文審査委員	主査 教授 樋口 真 弘 教授 中西 英 二 教授 鈴木 将 人 教授 猪股 克 弘

論文内容の要旨

高配向性金属配位ペプチドナノアレーの新規構築手法として、基板表面におけるアミノ酸の逐次重合法、及び電場印加下での自己組織化単分子膜法を提案した。得られたペプチドナノアレーの分子配向と電気化学特性との相関を論じ、これらの手法により構築したペプチドナノアレー何れにおいても、アレーを介する一方向への効率的な電子移動が認められ、電子伝達経路を形成する上で有用な手法であることと明らかとした。加え、同金属配位ペプチドナノアレーに光電変換能を与え、同ペプチドナノアレー表面に酸化還元酵素を固定化した。アレーを介した一方向への効率的な電子移動を利用し、表面固定化酵素の活性制御を行い、同システムの新規光反応場への応用について検討を行った。本論文は6章より構成され、各章は以下のように要約される。

第1章は序論であり、これまでの、 α -ヘリックスペプチド垂直配向膜構築法についての研究例を紹介し、同単分子膜のナノデバイスとしての有用性を論じた。

第2章は、本研究で用いる金属配位能を有するペプチドの分子設計指針及びその合成方法に関してまとめた。

第3章では、基板上でのアミノ酸の逐次重合法による、金属配位ペプチドナノアレーの構築について述べた。対照実験として、同金属配位ペプチドナノアレーを自己組織化単分子膜法で調製し、上記二種の方法で得られたペプチドナノアレーの膜構造、分子配向、及び電気化学特性の比較・検討を行った。逐次重合法で構築したペプチドナノアレーは従来の自己組織化単分子膜に比べ、高い一軸・垂直配向性を示し、電気化学測定より、電子移動の整流作用が確認できた。この膜を介する非線形的な電子移動は、逐次重合法で構築したペプチドナノアレー中の一軸・垂直配向した α -ヘリックス分子に基づく一方向に配向したマクロダイポールモーメントと、配位金属との共役によるものであることを明らかにした。

第4章では、高配向性金属配位ペプチドナノアレーの他の新規調製法として、電場印加下での自己組織化単分子膜法について論じた。適切な電圧を印加した基板上で得られる金属配位ペプチド自己組織化単分子膜は、安定な α -ヘリックス構造を有し、従来の自己組織化単分子膜法に比べ、ペプチドのマクロダイポールモーメントが一方向に配向し、膜を介する非線形的な電子移動特性の発現が確認できた。

第5章では、第3章の結果に基づき、マクロダイポールモーメントが一軸・垂直配向した金属配位ペプチドナノアレーを用い、新規ナノ反応場の構築可能性について論じた。逐次重合法により、光誘起電子供与体を固定化した金蒸着ガラス基板上に、光電変換能を有する金属配位ペプチドナノアレーを第3章で述べた逐次重合法により構築した。同アレー表面に酸化還元酵素の固定化を行い、その固定化酵素の活性制御を検討した。光照射による可逆的な電流応答が観察でき、基板表面からペプチドナノアレー表面へ、ナノアレーを介した効率的な一方向への電子移動を確認できた。同系では、基板表面に直接酵素を固定化した場合に比べ、光照射による酵素の基質変換効率が顕著に向上し、光誘起電子が効果的にアレー表面の酸化還元酵素に受容されることを見出し、新規反応場として有効性が示された。

第6章は総括であり、本研究で明らかと成った成果をまとめている。

以上のように、高配向性金属配位ペプチドナノアレーの新規二種の構築法を確立し、得られるナノアレーが非線形効果を有する有効な電子伝達経路を形成することを明らかとした。得られた高配向性金属配位ペプチドナノアレーのデバイスへの応用として、微小反応場の構築を試み、同デバイスが有効な物質変換場として機能することを明らかにした。本研究の成果は、情報・エネルギー・物質変換能を有する新規ナノデバイス構築のための基礎的知見を与えると共に、今後のナノデバイス構築のために寄与するものとする。

論文審査結果の要旨

本論文は、 α -ヘリックスペプチドのマクロダイポールモーメントを一方向に揃え、且つ、垂直に基板表面に集積させたペプチドナノアレーの新規調製法と、その電子メディエータとしての電気化学特性に関して論じたものである。加えて、同アレー表面に酸化還元酵素を固定化し、ペプチドアレーを介する一方向の電子移動を利用し、表面固定化酵素の活性制御を行い、新規ナノ反応場への応用に関して論じている。

高配向性ペプチドナノアレーの新規調製法として、電場印加下での自己組織化単分子膜法（EF-SAM法）と、基板表面でアミノ酸を逐次重合する手法（SP法）を考案した。その際、 α -ヘリックスペプチドの片側側面に金属配位子を導入することにより、上記の手法で得られるペプチドアレーは、いずれも、錯形成すなわちバンドル形成に伴い、ヘリックス構造が安定化され、基板上で、ペプチドのマクロダイポールモーメントが一軸垂直配向することを明らかにしている。

得られた高配向性金属配位ペプチドナノアレーの電気化学特性と膜構造との相関を検討している。EF-SAM法、SP法、いずれの手法で構築した膜に関しても、膜を介する電子移動は、ペプチドのマクロダイポールモーメントに沿って一方向に効率的に移動することを示している。さらに、この電子移動はペプチドバンドル中に存在する金属錯体により加速されることを見出しており、従来の単純な自己組織化単分子膜法により形成されるペプチドアレーと比べ、効率的な一方向の電子移動の媒体としての電子メディエータとして有望であることを示した。

SP法により形成された高配向性金属配位ペプチドナノアレーの応用に関する検討を行っている。基板上に光誘起電子供与体を固定化した基板上にて、SP法を用いペプチドナノアレーを構築し、アレー表面に、酸化還元酵素を固定化し、表面固定化酵素の活性制御を検討している。同系では、基板表面に直接酵素を固定化した場合に比べ、光照射による、酵素の基質変換効率が格段に向上し、光誘起電子が効果的にアレー表面の酸化還元酵素に受容されることを見出し、新規反応場として有効であることを示した。

以上のように、高配向性金属配位ペプチドナノアレーの構築法を確立し、その電気化学的特性に与える、膜構造、特に、分子配向との相関を詳細に検討し、且つ、その応用として、ナノ反応場の構築に成功している。本研究で得られた知見は、新規ナノデバイスの更なる発展に資するものと考えられる。本論文の成果は、学術雑誌4篇の論文（すべて審査有）と、参考論文である1篇の国際学会プロシーディングス（審査無）に掲載されており、学術的に高い価値を有すると判断される。したがって、本論文は博士（工学）の学位論文としてふさわしいものと認められる。