

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	六方晶窒化ホウ素上を拡散する 自己組織化ペプチドの挙動の観察
Title(English)	Exploration of Surface Diffusion Dynamics of Self-Assembled Peptides on Atomically-Flat Hexagonal Boron Nitride
著者(和文)	LiPeiying
Author(English)	Peiying Li
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第11226号, 授与年月日:2019年6月30日, 学位の種別:課程博士, 審査員:早水 裕平,森 健彦,VACHA MARTIN,石川 謙,道信 剛志
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11226号, Conferred date:2019/6/30, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

## 論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻： Department of	有機・高分子物質	専攻	申請学位 (専攻分野)： Academic Degree Requested	博士 Doctor of	(工学)
学生氏名： Student's Name	Li Peiying		指導教員 (主)： Academic Supervisor(main)	早水 裕平	
			指導教員 (副)： Academic Supervisor (sub)		

### 要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters )

近年、開発されたグラファイト表面に吸着するペプチドは、自己組織化により六方対称を有する規則的な数百ナノメートルの1次元や2次元の超分子構造を形成することが知られている。この六方対称性から、ペプチドがグラフェンの原子構造を認識することによって独特な構造を形成すると考えられる。自己組織化機構に関するこれまでの研究から、ペプチドは水溶液中から表面上へ自己組織化する過程において、(1)吸着、(2)拡散、及び(3)ペプチド間相互作用による自己集合の3つ過程を経ていると考えられる。しかしながら、2次元材料表面でのペプチド自己組織化機構の理解はまだ不十分であり、特に自己組織化過程におけるペプチドの拡散挙動をリアルタイムで連続的に観察した例は報告されていない。本研究では、拡散過程に着目し、固液界面に吸着したペプチド分子が自己組織化する前の挙動および単一ペプチド分子の表面拡散を蛍光顕微鏡によって観測し、MDシミュレーション手法と組み合わせることにより、ペプチドと基板の相互作用およびペプチド間相互作用の役割、さらにペプチドの分子認識機構を明らかにすることを目的とする。

本研究では、まず、蛍光測定に適する2次元ナノ材料である六方晶窒化ホウ素 (h-BN) において、3種類のペプチドの吸着及び自己組織化構造を調べたところ、配列内の電荷を有するアミノ酸残基の所在及び種類がペプチドの自己組織化に影響することが分かった。さらに、蛍光色素 Carboxytetramethylrhodamine (TAMRA) を自己組織化ペプチドに導入し、h-BN 表面に吸着した蛍光修飾ペプチドの拡散挙動を観測することにより、六方対称性を有する輝線を観察したことから、自己組織化ペプチドの拡散異方性を発見した。また、ペプチドの拡散方向と自己組織化ナノ構造の配向方向が同じであることが分かった。蛍光強度解析により、ペプチド同士は互いに相互作用してダイマー、トライマーなどのような凝集体を形成することが示唆された。孤立したペプチドのモノマー及びダイマーの拡散を分離して調べることにより、モノマーは明確な異方性示さない一方、ダイマーは拡散異方性を示すことを発見した。これにより自己組織化ペプチド分子の集合や凝集体の構造が、拡散異方性に影響を与えることが示唆される。以上の結果により、自己組織化ペプチドが既に拡散過程において、h-BN の格子構造を分子認識し、格子構造にマッチした自己組織化構造へと成長すること示唆された。

自己組織化ペプチドの拡散異方性の機構を理解するために、物理的な解析を行った。ペプチド凝集体の拡散変位の確率分布は Gaussian 関数に従わず、ヘヴィータイル分布を示し、power-law 関数に従うことが分かった。その解析結果は、表面における拡散過程では、脱着過程を伴いペプチド凝集体が表面でホッピングすることを示唆する。ペプチド拡散の異方性は、これらの凝集体間の相互作用、および、表面エネルギー分布に依存する脱着を伴うレビー飛行に起因することが考えられる。さらに、表面付近にある構造化された水分子の影響を調べるために、分子動力学 (MD) 計算を用い、ペプチドの表面吸着をシミュレーションした。これにより、h-BN 表面における水分子が2つの層を形成すること、また、ペプチド分子が直接 h-BN 表面に吸着するのではなく、1層目の水構造上に吸着することを発見した。

これら MD 計算の結果から、表面での水構造がペプチドの吸着を安定化させると考えられる。そこで、疎水性ペプチドによる表面吸着への影響を検討した。疎水性の高い自己組織化ペプチドの表面吸着をシミュレーションすることにより、疎水性の上昇と共に、ペプチドの表面吸着が速くなり、h-BN 表面へ吸着することを観察した。ペプチドが h-BN 表面に吸着する際に、(1) 1層目の水層へ吸着する；(2) 2つの水層の間に入り1層目の水分子と競合する；(3) h-BN 表面に吸着するという3つの過程を経ることがわかった。さらに、それぞれの過程では、ペプチドが異なる吸着方向を示すことが分かった。以上の発見により、ペプチド分子の凝集構造及び疎水性による表面吸着が自己組織化構造における重要な要素であると考えられ、自己組織化機構の理解を進めることに成功した。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を1部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を1部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

(博士課程)  
Doctoral Program

## 論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻 : Department of	有機・高分子物質	専攻	申請学位 (専攻分野) : Academic Degree Requested	博士 Doctor of	( 工学 )
学生氏名 : Student's Name	Li Peiying		指導教員 (主) : Academic Supervisor(main)	早水 裕平	
			指導教員 (副) : Academic Supervisor(sub)		

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words )

Molecular self-assembly of peptides on solid surfaces has been studied to understand functions of natural biomolecules and have also been utilized as a bottom-up approach for the bio-functionalization for developing biological applications. The self-assembly process of peptides consists of three steps: (1) binding, (2) diffusion, and (3) ordering. While the binding and ordering have been widely characterized, the diffusion process is still not fully understood. Understanding of the surface diffusion can provide information linking the binding with ordering processes.

In this thesis, a new finding, anisotropic diffusion of peptides on atomically-flat surface of hexagonal boron nitride (h-BN) is reported. Fluorescence-labeled peptides have been utilized to monitor the diffusion of peptides in real-time. Fluorescent images were analyzed by the single particle tracking. Peptides showed anisotropic diffusion with a six-fold symmetry, implying its tight correlation with the underlying crystal lattice. It was also found that peptides form aggregates on the surface even under a highly-diluted solution. While monomolecular peptides exhibit a relatively weak anisotropy, dimers showed a tendency to diffuse along a specific orientation on the surface. The peptide diffusion had same orientations with longitudinal directions of self-assembled peptide nanostructures, indicating a strong correlation between diffusion and assembly. Our approach may provide a basis for biomolecular assembly on atomically-flat surfaces.

Moreover, the surface adsorption of self-assembled peptides was investigated by molecular dynamics (MD). In the simulation, it was found that structured water layers at the interface play a crucial role for the peptide adsorption. Peptides showed three steps during the adsorption process:(1) binding on first water layer, (2) competing with first water layer, and (3) binding directly on the h-BN surface. Interestingly, we found adsorption domains of the peptide showed unique orientations in these three adsorption steps. This finding could be related to the anisotropic diffusion, which could help us to further understand the self-assembly mechanism.

備考 : 論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意 : 論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).