

審査の結果の要旨

氏名 陳 碩

本研究は、新しいメカニズムによる電場応答性自己組織化単分子膜 (SAM) の創成、及びイオン間相互作用がナノメートルスケールの近傍に存在する疎水表面によって増強される現象の初めての実験的検証について述べたものである。

今から 60 年以上前 J. Schellman により、水中に存在するイオン対が、近傍に存在する疎水表面によってその結合エネルギーが増大することが理論的に予言された。水中にあるイオン対のごく近傍に疎水表面が存在する状況はタンパク質などの生体分子内によく見られる構造であるため、この理論はこれまで生体分子シミュレーションの基礎理論として利用されてきた。しかしながら、この予言は現在に至るまで実験的に示されることないまま認識されてきている。本論文では、電場応答性自己組織化単分子膜の開発と、開発した単分子膜を利用した Schellman の予測の実験的検証を報告した。

General Introduction では、SAM による表面修飾の一般論を述べ、本研究でデザインされた SAM の基礎となる事項を示した。また、過去の電場応答性 SAM の研究を包括し、本研究で実現された電場応答性 SAM のこの分野における位置付けを明確にした。さらに、電場応答性 SAM の研究途上偶然見いだされたイオン対の強さが近接する疎水表面によって増大するという現象に関する歴史的展開を述べ、統計熱力学的な視点からの本発見の重要性を明らかとした。

第一章では、新規電場応答性 SAM の開発を行った。過去報告されている電場応答性 SAM はすべて SAM 分子中に存在する電荷を持つ官能基と電極基板との静電相互作用によって制御されるものであったが、本研究で開発された SAM はこれとは全く異なり、電場によって誘起されるプロトン勾配による SAM 分子のプロトン化/脱プロトン化を駆動力としてコンホメーション変化を起こした。このことは、*in situ* の蛍光分光、エリプソメトリー、ATR-IR を用いて明らかにした。

第二章では、新規に開発した電場応答性 SAM を利用した、“レセプター”表面の開発を行った。SAM 表面に塩橋を介して結合できるゲスト分子をデザインし、水中で SAM と結合させることにより、電場によるプロトン化/脱プロトン化を駆動力として可逆的にゲスト分子を結合させることに成功している。さらに本

研究途上、ゲスト分子と SAM の間の塩橋の強さが SAM を構成するアルキル鎖との距離が近くなるにつれて増強される現象を発見している。滴定実験を利用してその結合エネルギーを定量的に評価し、塩橋と疎水表面との距離が 1 nm 以下にまで近づくと徐々に結合エネルギーが強くなり、最終的に水素結合約 2 個分のエネルギーの増加をもたらすことを見いだした。この実験は 60 年前に Schellman によって予言された理論の初めての実験的実証となった。また、定性的であった Schellman の予言に実験的な定量性を与えたという意味でも大きな成果である。

第三章では、SAM の基礎的物性の一つとして溶媒和のダイナミクスを検討している。SAM は乾燥した状態から溶液中に浸すと溶媒分子が SAM を構成する分子を溶媒和する。このプロセスはこれまで実験的に十分な検討が行われておらず、ナノ秒~秒単位で起こることが漠然と信じられてきた。本研究で開発された SAM の、乾燥状態からの溶媒和ダイナミクスを蛍光分光法、ATR-IR、エリプソメトリーを利用してリアルタイムで追跡したところ、SAM 分子が完全に溶媒和されるのにおおよそ 10 時間という長い時間が必要であることを見いだした。

以上、本論文は自己組織化単分子膜の分野に対して、電場応答性を与える新しい方法論を提示しただけでなく、基礎科学的に極めて重要な理論を初めて実験的に検証することに成功している。また、以上の研究は論文提出者が主体となって行ったもので、論文提出者の寄与が十分であると判断する。よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。