

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	単分子接合を用いた化学反応の解析と制御
Title(English)	Analysis and Control of Chemical Reactions using Single-molecule Junctions
著者(和文)	原島崇徳
Author(English)	Takanori Harashima
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第11699号, 授与年月日:2022年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:西野 智昭,大島 康裕,腰原 伸也,石内 俊一,北島 昌史
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11699号, Conferred date:2022/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第	号	学位申請者氏名	原島 崇徳		
		氏名	職名			
論文審査 審査員	主査	西野 智昭	准教授	審査員	北島 昌史	准教授
	審査員	腰原 伸也	教授			
		大島 康裕	教授			
		石内 俊一	教授			

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は、“Analysis and Control of Chemical Reactions using Single-molecule Junctions”と題し、単分子接合の電気伝導度計測に基づく化学反応の解析、および接合電極を利用した反応制御について述べている。本論文は以下の7章から成る。

Chapter 1 “General Introduction”では、単分子接合の電気伝導度に影響を及ぼす因子について述べ、さらに、伝導度計測に基づく単分子の化学反応検出に関する従来研究が紹介されている。化学反応を単分子で計測することは反応の素過程、ならびに反応中間体等の過渡的化学種を直接評価できる利点が期待される一方、これまでの研究においては、単分子の電子輸送に本質的に付随する伝導度の揺らぎに起因して詳細な反応解析が実現されていない課題を指摘している。従って単分子の化学反応の新たな計測、解析手法の開発が必要であるとして本研究の意義を述べている。また、上述の単分子計測の利点に基づき単分子間における共有結合の形成だけでなく、非共有結合による分子間相互作用の検出、解析が重要な役割を果たすと述べている。

Chapter 2 “Theoretical Background”では先行研究に基づき単分子接合における電子輸送の理論的背景が述べられている。

Chapter 3 “Reaction Equilibrium of Host-Guest Chemistry Initiated on Molecular Junction”では、単分子接合における錯形成反応の検出について述べている。ヒドロキノン部位を含む単分子接合を形成し、その伝導度変化を指標として溶液中のメチルピオロゲンとの錯形成を検出でき解離定数を算出できることを示した。溶液中における解離定数と比較し接合中においては反応基質の局所的な濃度増加により錯形成が促進されることを見出した。さらに、電極間の間隙幅、電極電位を変化させることで、各々電極吸着分子による立体的な混み合い、及び電位分布を反映したメチルピオロゲンの吸着構造変化に基づき単分子の化学反応が制御できることを明らかにした。

Chapter 4 “Conformational Dynamics on a Hydrogen-bonding Single-molecule Pair”では、水素結合により会合したグルタミン酸二量体からなる単分子接合における水素結合様式の解析について述べている。金属単原子接点の自己破断過程を利用して電極間間隙、さらに単一のグルタミン酸二量体の分子接合を形成し、その伝導度トレースを計測した。伝導度及びそのフリッカー雑音の二次元分布をクラスタ分析に基づき解析し、グルタミン酸分子間に形成される3種の水素結合様式を同定した。次いで、これらの共起性を検討し、二量体の解離過程における水素結合変化を明らかにした。

Chapter 5 “Specific Single-molecule Detection of Phosphorylation Reaction on Peptides”では、単分子の反応検出の応用例として、ペプチドリン酸化の単分子検出法の開発について記述している。ペプチドに付加されたリン酸基が電極間間隙を架橋した接合は単原子接点と同程度の伝導度を示すことを見出した。上記の伝導特性を特徴量として用いることにより、雑多に生じる種々の分子接合に対してリン酸化ペプチドの選択的単分子検出を達成した。本手法を酵素によるリン酸化反応の評価に適用し、その有用性を実証している。

Chapter 6 “Self-restoring Single-molecule Junction by DNA Zipper”では、DNAの二重鎖形成反応を利用した自己修復型単分子デバイスの開発について述べている。始めに、90塩基対長のDNAを用い、その二重鎖の螺旋軸が電極対の軸に直交する配向を持つ単分子接合を形成し、その電気伝導特性を評価した。電極間の間隙幅を増減させ接合を故意に破断しながら伝導度を計測した結果、破断後に接合が再形成し自己修復能が発現していることを示した。原子間力顕微鏡を用いた力学特性計測から、接合破断後においても二重鎖の一部が保持され再形成を促進することを明らかにした。

Chapter 7 “General Conclusion”では、本研究成果の総括が述べられている。以上要約すると、本論文では単分子接合の電気伝導度計測に立脚した単分子の相互作用、化学反応の解析、およびその応用に関する研究成果がまとめられている。本研究において開発した反応解析手法は、今後単分子の化学反応の詳細な解析による反応機構の解明、および新規反応探索を行う上で重要な役割を果たす。また、反応検出、および制御の分析化学、デバイス応用は新たな原理に基づくセンサ、および素子開発に大きく貢献するものと期待される。従って、本論文は博士(理学)の学位論文として十分な価値を有するものと認める。

注意:「論文審査の要旨及び審査員」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。