

Multi-body effects on molecular recognition regulated by translational motion of solvent particles

松尾, 美香

<https://hdl.handle.net/2324/7182301>

出版情報 : Kyushu University, 2023, 博士 (理学), 課程博士
バージョン :
権利関係 :



氏 名	松尾 美香			
論 文 名	Multi-body effects on molecular recognition regulated by translational motion of solvent particles (溶媒分子の並進運動効果によって調整される分子認識における多体効果)			
論文調査委員	主 査	九州大学	准教授	秋山良
	副 査	九州大学	教授	加納英明
	副 査	九州大学	准教授	渡邊宙志
	副 査	名古屋大学	教授	吉田紀生

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

松尾美香氏は、液相中での分子認識現象における溶媒のエントロピー効果の影響を調べるための理論的研究を行った。分子認識とは、ホスト分子がある特定のゲスト分子のみを選択して会合する現象のことであり、その過程でゲスト分子のエントロピー損失が起きる。従って、分子認識が起きるためには、ホスト・ゲスト間の相互作用がそれを上回るほどに引力的であるとしばしば考えられてきた。しかし、これは大きな溶質分子のみに注目した描像であり、液相中では系全体の熱力学安定性の観点から説明しなければならない。実際、分子認識に伴う熱力学測定の実験結果は、しばしばエンタルピー的に損であり、自由エネルギー的な利得を得るために大きなエントロピー利得が必要となる。その様なケースは例外的ではなく、数多く存在する溶媒分子の自由度が系全体のエントロピー変化に与える影響は無視できないと考えられる。そこで、溶媒分子の粒子性まで考慮した理論的研究が必要であった。

松尾氏は、特にシクロデキストリンなどの環状分子の分子認識現象を想定してこの問題に取り組んだ。上で述べた様な実験結果を踏まえて、液相内の実効相互作用では溶媒分子のエントロピー効果が分子認識現象において支配的であると考えて、その点に焦点を当てた。そして、『分子間斥力が液体構造を決める主要因である』という、いわゆる van der Waals 描像を軸とした研究を進めた。松尾氏は、主に 2 つの方法論に基づいて理論計算を行なっている。その方法論は、積分方程式理論とグランドカノニカル・モンテカルロ (GCMC) シミュレーションである。研究は大きく分けて 2 つに分かれる。

- (1) まず、液体論の近似 5 種類の検証を行い、適切な近似理論の選択を行った。分子認識で扱うような複雑な形状の溶質まわりの溶媒環境を記述する場合、三次元グリッド上で記述できる近似理論が望まれる。そこで、2 つの球が接触した二量体を溶質とし、分子認識に適した近似理論を検討する計算を行った。オルンシュタイン・ゼルニケ (OZ) 方程式で定義される相関関数に対する近似理論として、Hyper-Netted Chain (HNC) 近似など伝統的に使われてきたものが数種類ある。そこに比較的最近提案されたブリッジ関数による修正を行った修正 HNC (MHNC) 近似なども候補に加えて検討を行った。その結果比較から、球対称系だけでなく非球対称系に対しても他の伝統的近似理論に比べて OZ-MHNC 理論の精度がとて高いことがわかった。このパートでは

特に液体論の理論構成に合わせて、GCMC シミュレーションプログラムを自ら作成して検証を行った部分の価値が高い。

- (2) 上記の近似の検証を踏まえて、多成分溶媒中で起こる分子認識現象に焦点を当てた研究を行った。エントロピー起因の認識に伴う安定化、および認識されるまでに越えなければならない自由エネルギー障壁の成分比依存性を議論した。Asakura-Oosawa (AO) 理論の結果と比較しつつ主に OZ-MHNC 理論を用いて行った。その結果、成分比によって障壁の高さの制御が可能であることが分かった。異なるサイズの溶媒分子を混合することで、障壁を低く出来ることがわかった。一方で、認識時の安定性については、溶媒混合を行ってもあまり損なわれないことが分かった。前者の結果は実験上有用な結果である。また、後者は特に非自明な結果であり、今後の分析が期待される。

まとめると、GCMC シミュレーションを用いて OZ-MHNC 理論の三次元分布関数の解析における妥当性を確かめた上で、エントロピー駆動の分子認識の性質を解析し、非自明な結果を得ることができた。分子認識現象における溶媒分子の並進エントロピー効果の重要性の指摘だけではなく、多成分システムを採用することで自由エネルギー障壁の制御が可能であることが示された。これらの結果は、合成系および生体内での分子認識機構に関する基礎的な知見のみならず、分子認識機能を利用した新たな分子システムの設計および制御に指針を与えるものである。

よって、本研究者は博士（理学）の学位を受ける資格があるものと認める。