



|              |   |
|--------------|---|
| Title        | STUDIES ON REVERSIBLE PHOTODIMERIZATIONS AND THEIR MECHANISMS FOR THYMINE COMPOUNDS IN SOLID STATES |
| Author(s)    | 藤内, 謙光  |
| Citation     | 大阪大学, 1999, 博士論文  |
| Version Type | VoR   |
| URL          | <a href="https://doi.org/10.11501/3155331">https://doi.org/10.11501/3155331</a>                     |
| rights       |   |
| Note         |   |

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

|               |  |
|---------------|--|
| 氏 名           | 藤 内 謙 光  |
| 博士の専攻分野の名称    | 博 士 (工 学)  |
| 学 位 記 番 号     | 第 1 4 5 7 7 号  |
| 学 位 授 与 年 月 日 | 平成11年 3 月 25 日   |
| 学 位 授 与 の 要 件 | 学位規則第4条第1項該当<br>工学研究科物質・生命工学専攻   |
| 学 位 論 文 名     | STUDIES ON REVERSIBLE PHOTODIMERIZATIONS AND<br>THEIR MECHANISMS FOR THYMINE COMPOUNDS IN<br>SOLID STATES<br>(チミン塩基化合物の固相状態における可逆的光二量化反応とその反<br>応機構に関する研究) |
| 論 文 審 査 委 員   | (主査)<br>教 授 宮田 幹二<br><br>(副査)<br>教 授 一岡 芳樹    教 授 梅野 正隆    教 授 金谷 茂則<br>教 授 福住 俊一    教 授 柳田 祥三    教 授 横山 正明<br>助教授 稲木 良昭                                   |

## 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、チミン塩基化合物の固相状態における可逆的光二量化反応とその反応機構を明らかにすることを目的として行われた研究の成果をまとめたもので、緒言、第1章から第4章および総括より構成されている。

緒言では本研究の意義と目的について述べている。

第1章では長鎖アルキルチミン化合物の薄膜における光二量化反応性とそれに及ぼすアニーリングの効果について述べている。薄膜はスピンキャストされたままの状態ではアモルファス状態であるが、アニーリングすることで結晶化する。アニーリングすることによってより安定な薄膜を得ることができるが、それにより光反応は進行しなくなることを明らかにしている。

第2章では長鎖アルキルチミンの酢酸エチルから得られた板状結晶について述べている。この結晶では向かい合った2分子間でしか光反応しないため、非常に高収率で光二量化が進行する。また結晶構造と生成する光二量体組成比の関係から、結晶中でのチミン塩基の光二量化反応が逆方向 (disrotatory) に回転して起こることを明らかにしている。

第3章では長鎖アルキルチミンのエタノールから得られた結晶について述べている。エタノールからも板状結晶が得られるが、その構造は酢酸エチルからのものとは少し異なる。チミン塩基部分が並んでいる平面の構造は極めて似ているが、その2平面が立体障害を緩和するようにずれていて親水層部分が密になっている。また疎水層ではアルキル基がより凝集してこの部分も密になっている。そのためチミン塩基が回転できず、光反応しない。したがってチミン塩基の結晶状態での光二量化反応は、光二量化部位間の距離と角度に加え、チミン塩基周りの集合の自由度に大きく依存していることを明らかにしている。

第4章ではアセトニトリルからの針状結晶について述べている。この結晶では親水層部分のチミン塩基周りにアセトニトリルを包接している。そのため自由度が増して第2章で述べている通りチミンは逆方向に回転して光反応する。この結晶では反応点が2種類あるので *trans-anti* と *trans-syn* の光二量体の異性体得られる。またアルキル基が長くなっても同様の結晶が得られる。しかし、*trans-syn* 型光二量体が生成するためにはアルキル鎖が移動する必要がある。アルキル鎖が長くなると会合がより強くなるために、向き合ったチミン塩基間では反応できなくなり、生成物は *trans-anti* 型光二量体のみになる。

総括では本研究で得られた成果を要約するとともに、その意義について述べている。

## 論文審査の結果の要旨

本研究はDNAの一つであるチミジンの光反応を光機能性材料として応用することを究極の目的としている。この可逆的光二量化システムを光機能材料として用いるためには、固体状態でのチミン塩基の効率的な光反応が重要であり、チミン塩基の会合、配向の制御などを行うことが必要である。本研究は、チミンの配向制御が可能な長鎖アルキルチミン化合物を用いた薄膜での可逆的光二量化反応機構に関するものである。チミン化合物は薄膜状態で様々な構造をとることが見い出され、対応する構造の結晶構造解析、光二量化反応、生成する光二量体の構造解析を行い、薄膜での光反応機能を解明している。その主な成果を次に要約する。

- (1) 長鎖アルキルチミンをスピんキャストするとアモルファス状態の薄膜が得られるが、アニーリングすることで相転移がおり反応性の高い状態に移行する。しかし、さらにアニーリングすると次の状態に移行し反応しなくなる。
- (2) アルキルチミンの酢酸エチルから得られた板状結晶は2分子間でのみ反応するので高い光反応収率を示す。
- (3) 結晶構造と生成する異性体の組成比から結晶中でのチミン塩基の光反応は逆旋的回転して起こっている。
- (4) アルキルチミンのエタノールから得られた板状結晶は集合様式は酢酸エチルから得られたものに類似しているが、集合が密であるため光反応が進行しない。したがってチミン塩基周りの自由度が非常に重要である。
- (5) アルキルチミンのアセトニトリルから得られた結晶では従来いわれていたシュミット則より光反応点は離れているがアセトニトリルを包接することでチミン塩基周りの自由度が増し、光反応が起こる。したがってこのような光反応では距離と角度に加えて反応点の自由度にも依存している。

以上のように本論文は、アルキルチミン化合物の薄膜での構造と光二量化反応性との関連を明らかにしている。加えてアルキルチミンの結晶中での光二量化反応について系統的に研究し、有機固体結晶中での光反応について多くの新しい知見を得ている。これらの成果は有機光化学、有機化学、光機能材料への発展に寄与するところが大きい。よって、本論文は、博士論文として価値あるものと認める。