



Title	核酸塩基を含む積層化合物の合成と性質
Author(s)	濱, 文雄
Citation	大阪大学, 1984, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/33929
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏名・(本籍)	はま 濱	ふみ 文	お 雄
学位の種類	理	学	博 士
学位記番号	第	6 3 7 7	号
学位授与の日付	昭 和 59 年 3 月 24 日		
学位授与の要件	理学研究科 有機化学専攻 学位規則第5条第1項該当		
学位論文題目	核酸塩基を含む積層化合物の合成と性質		
論文審査委員	(主査) 教 授 三 角 莊 一 (副査) 教 授 芝 哲 夫 教 授 笠 井 暢 民		

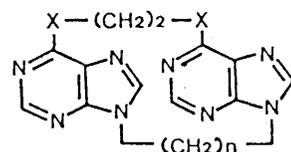
論 文 内 容 の 要 旨

DNAにおける核酸塩基間のスタッキング相互作用について、その塩基間の立体配座と相互作用との関係を調べるために、モデル化合物として(1)~(4)を合成した。

これらの化合物は、電子スペクトルにおいて、スタッキング相互作用によるものと考えられる淡色効果が観測された。しかも、その大きさは溶媒の種類に、ほとんど依存せず、塩基間の相互作用と立体配座との関係を調べるためには、よいモデル化合物であることが判明した。

また、塩基間の相対配置と淡色効果の大きさを定量的に見積るために、X線結晶構造解析を行ない化合物の立体構造、特に、2つの塩基間の相対配座に関する正確な情報を得た。X線解析より得られた構造は、NMRから得られた分子構造と一致するものであり、溶液中と固体状態で塩基間の立体配座には、ほとんど相違が見られないことがわかった。よって、X線解析より得られた構造を基にして、塩基間の相対配置と淡色効果の大きさとの関係を定量的に検討した。その結果、相対配置と淡色効果の間にはよい相関関係があることがわかった。そして次式のような関係式を導くことができた。

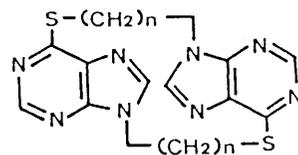
$$\%H = A \cdot \frac{1 - 3 \cos^2 \alpha}{R^3}$$



(1) X=NH, n=3

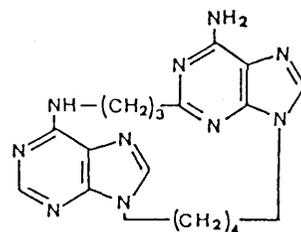
(2) X=S, n=3

n=4

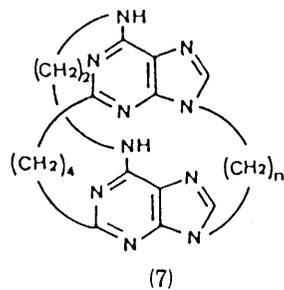
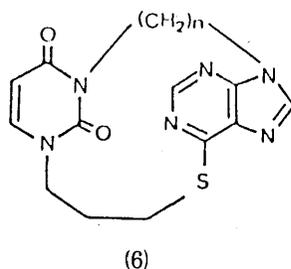
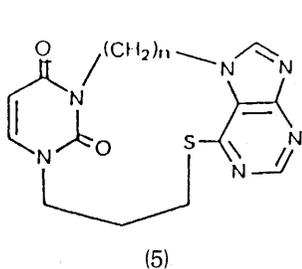


(3) n=2

n=3



(4)

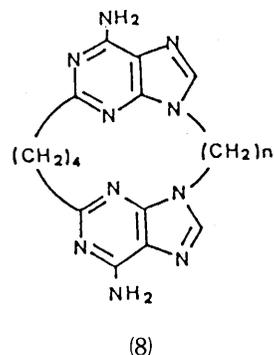


ここで、 R は2つのプリン環の中心を結ぶベクトルの長さであり、 α はそのベクトルとプリン環の長軸方向ベクトルとのなす角である。実験的に得られた定数 A は、次のようになった。

$$\text{アデニン系} : A = 1.30 \times 10^3$$

$$\text{チオプリン系} : A = 1.65 \times 10^3$$

この式は、淡色効果の大きさに関する実験式としては最初のものであり、プリン環の相対配置を知ることによって、容易に淡色効果の大きさを見積ることが出来る。



論文の審査結果の要旨

核酸塩基間のスタッキング相互作用はDNAなどにみられる吸収スペクトルの淡色効果、その他の物性に重要な寄与をなすものとして知られている。濱君はこの相互作用の定量化を目的として、単純化したモデルとして核酸塩基のみの積層型化合物の合成と構造解析とを行い、さらに構造と淡色効果との関連性の検討を行なった。

濱君は、塩基としてプリン核を選び10種の対称性チオプリノファンおよびアデニノファンをアデニンまたはクロルプリンより合成し、また非対称プリノファン2種もプリン環合成から出発するという難点を克服して合成に成功した。各種プリノファンの構造、特に重なり配座はNMRスペクトルでほぼ決定されたが、淡色率を正確に見積るためと、NMR解析結果の裏付けを目的としてX線結晶構造解析を行なった。すなわち、三架橋体を含む6種のプリノファンと2種のピリミジノプリノファンの分子構造を決定した。また、各種溶媒中のUVスペクトル測定より淡色率を求めたところ、上記プリノファンには淡色率の溶媒依存性は認められず、あるチオプリノファンでは42%もの異常に大きな淡色率が観察された。

核酸塩基の淡色率と塩基間の立体構造を関係づけるため、上記の分子構造、淡色率を用い、遷移モーメントの方向性を考慮に入れた近似的な実験式を求めた。この式はプリン核間の淡色効果の構造依存性を実験的に求めた最初の関係式であり、立体配座が分れば2つのプリン環の淡色率を容易に見積ることが可能である。

このように濱君の研究は、プリン塩基間の淡色的相互作用を数多くのモデルの合成と構造を基にして

得たものであり、この分野の発展に寄与する優れた業績であって、理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。