The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Mechanistic Studies on Charge Separation and Charge Transfer in DNA
Author(s)	高田, 忠雄
Citation	大阪大学, 2004, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/45909
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、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

【10】

氏　　名	高　田　忠　雄（たか だ ただ お）
博士の専攻分野の名称	博　士（工　学）
学　位　記　番　号	第　１９０２６　号
学位授与年月日	平成 16 年 9 月 30 日
学位授与の要件	学位規則第４条第１項該当 工学研究科分子化学専攻
学　位　論　文　名	Mechanistic Studies on Charge Separation and Charge Transfer in DNA （DNA 内電荷分離および電荷移動機構に関する研究）
論　文　審　査　委　員	（主査） 教　授　真嶋　哲朗 （副査） 教　授　茶谷　直人　　教　授　井上　佳久　　教　授　明石　　満 教　授　馬場　章夫　　教　授　神戸　宣明　　教　授　黒澤　英夫 教　授　松林　玄悦　　教　授　田中　　稔　　教　授　安蘇　芳雄 教　授　宮坂　　博

論　文　内　容　の　要　旨

本論文は、DNA 内の電荷分離および電荷移動過程に関する研究をまとめたものであり、緒言、本論３章、および総括から構成されている。

緒言では、本研究の目的と意義ならびにその背景について述べ、これまでに報告されている DNA 内電荷移動に関する研究例を示し、ホール移動機構に関して未だ明確になっていない点について述べた。

第１章では、有機分子をホールプローブとして修飾した DNA のパルスラジオリシス測定から、DNA 中のホール移動過程の観測を行い、DNA 内のホール移動速度とその配列および距離の影響を明らかにした。また、電子線・レーザー複合照射法を用いた実験から、アデニン間のホールホッピング過程が高速に起こり、弱い距離依存性を示すことを見出した。さらに、水素結合の影響、ホール移動におけるドライビングフォースの効果、さらに有機分子間のホール移動過程を調べることで、さまざまな因子によって DNA 内ホール移動過程の制御が可能であることが示された。

第２章では、高速アデニンホッピング過程を電荷分離反応に利用することで、DNA 内に効率よく長寿命電荷分離状態を生成させることが可能となることを見出し、DNA を光電変換デバイスの材料へと応用可能であることが示された。また、増感剤による光一電子酸化反応効率と DNA 損傷効率が相関関係にあることを明らかにし、さらにアデニンホッピングによって引き起こされる長寿命電荷分離状態が、生体内における DNA 損傷と深く関わることが結論付けられた。

第３章では、アデニンホッピングに基づくホール注入反応を利用することで、100 Åを超える DNA の長距離ホール移動過程の直接観測に初めて成功し、グアニン間のホッピングによってホールが長距離を移動していることを速度論的に明らかにした。また、ミスマッチ塩基対の効果を調べ、水素結合とスタッキングの乱れがホールの移動を妨げることを明らかにし、DNA ホール移動をミスマッチ検出センサーへと応用できる可能性があることが示された。さらに、グアニン間のホッピング過程を詳細に調べた結果、ホール移動の配列依存性は溶媒和再配向エネルギーとプロトン移動過程によって支配されていることが見出された。

総括では、得られた知見をまとめ、DNA 内のホール移動機構および電荷分離機構、またホール移動の生物学的意

義について述べた。

論文審査の結果の要旨

DNA 内の電荷移動過程に関する研究は、DNA の酸化損傷との関わりから生物学的に重要であるとともに、DNA を導電性材料やナノデバイスへと応用する点からも極めて重要な課題である。本論文は、DNA 内の電荷分離および電荷移動機構に関する研究をまとめたものであり、その主な成果を要約すると以下のとおりである。

(1) 有機分子をホールプローブとして修飾した DNA のパルスラジオリシス測定から、ホール移動過程の観測を行うことで、DNA 内のホール移動速度が配列と距離に大きく影響を受けることを明らかにしている。また、アデニン間のホールのホッピングが距離に依存せずに、高速に起こることを見出している。さらに、水素結合の影響、ホール移動におけるドライビングフォースの効果、有機分子間のホール移動過程を調べることで、さまざまな因子によって DNA 内ホール移動過程の制御が可能であることを明らかにしている。

(2) DNA 内の高速アデニンホッピング過程を電荷分離反応に利用することで、DNA 内に効率よく長寿命電荷分離状態が生成することを示し、DNA が光電変換デバイスの材料へと応用可能であることを見出している。また、アデニンホッピングによって引き起こされる長寿命電荷分離状態が、生体内における DNA 損傷と深く関わることを明らかにしている。

(3) 100 Åを超える DNA の長距離ホール移動過程の直接観測に初めて成功し、グアニン間のホッピングによってホールが長距離を移動していることを速度論的に明らかにしている。さらに、そのホッピング過程を速度論的に詳細に調べた結果から、ホール移動の配列依存性は溶媒和再配向エネルギーとプロトン移動過程によって支配されていることを見出している。

以上のように、本論文は、これまで未知であった DNA 内の電荷分離と電荷移動過程を明らかにしており、高く評価することができる。また、本研究で得られた知見は、電荷分離と DNA 酸化損傷の関係を明らかにするとともに、DNA 導電性ナノ材料の実現に大きく貢献するものである。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。