

Title	Sequence Dependent Dynamics of Hole and Electron in DNA
Author(s)	山上, 隆平
Citation	大阪大学, 2009, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/49541
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。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏名	山 上 隆 平
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学位記番号	第 2 2 9 1 5 号
学位授与年月日	平成 21 年 3 月 24 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 工学研究科応用化学専攻
学位論文名	Sequence Dependent Dynamics of Hole and Electron in DNA (DNA におけるホールおよび電子のダイナミクスの配列依存性)
論文審査委員	(主査) 教授 田川 精一 (副査) 教授 今中 信人 教授 桑畑 進 教授 井上 豪 教授 大島 巧 教授 林 高史 教授 宇山 浩 教授 平尾 俊一 教授 安藤 陽一 教授 町田 憲一

論 文 内 容 の 要 旨

本論文では、遺伝情報をつかさどる生体分子であり、二重らせん構造という特徴的な構造を持つDNAにおいて、パルスラジオリシス法によりDNA鎖中にカチオンラジカル(ホール)が生成、または電子が付着した後のプロトンの移動、および時間分解マイクロ波伝導度測定法によりDNA単一分子鎖中にあるホールの移動度について行った研究について述べられており、緒言、本論 3 章、および総括から構成されている。

第二章において、パルスラジオリシス法を用いて、DNA二重鎖中に生成するG^{•+}の脱プロトン化について研究を行った結果について述べた。Gと水素結合しているCの5位に置換基(X)を導入して、そのGのN1位の脱プロトン過程がどのように変化するか調べ、さらに溶媒の同位体効果について検討した。その結果G^{•+}がDNA中でG(-H)^{•+}への観測される変換過程はG^{•+}...Cからの溶媒の水分子による脱プロトン化に対応することが分かった。また、観測できるG^{•+}のスペクトルはその配列に依存し、電荷が非局在化しているのに対して、脱プロトン化後のラジカルは配列により変化しなかった。

第三章では、パルスラジオリシス法により水と電子と反応後生じたDNAアニオンラジカルの挙動を分光学的に調べた結果について述べた。その結果、dTのプロトン化の直接観測したが、dCのプロトン化は観測されなかった。一方A-TからなるODNにおいて、水と電子と反応後の(A...T)^{•-}中間体およびそれに引き続いて起こるTへの電子移動、プロトン付加を直接観測した。

第四章で、TRMC法を用いてDNA単一分子鎖中でのホールの移動度を測定した結果について述べた。TRMC法

をDNAに適用するためにDNA-脂質複合体を調製し、非極性溶媒に可溶にすることで、溶液中に存在するDNA単一分子鎖のホールに起因する伝導度を測定することを可能にした。求めたDNA中ホール移動の移動度は一般的な π -共役高分子に近い程度の値であることがわかった。

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

本論文では、遺伝情報をつかさどる生体分子であり、二重らせん構造という特徴的な構造を持つDNAにおいて、パルスラジオリシス法によりDNA鎖中にカチオンラジカル(ホール)が生成、または電子が付着した後のプロトンの移動、および時間分解マイクロ波伝導度測定法によりDNA単一分子鎖中にあるホールの移動度について行った研究について述べられており、緒言、本論 3 章、および総括から構成されている。

第二章において、パルスラジオリシス法を用いて、DNA二重鎖中に生成するG^{•+}の脱プロトン化について研究を行った結果について述べている。Gと水素結合しているCの5位に置換基(X)を導入して、そのGのN1位の脱プロトン過程がどのように変化するか調べ、さらに溶媒の同位体効果について検討している。その結果G^{•+}がDNA中でG(-H)^{•+}への観測される変換過程はG^{•+}...Cからの溶媒の水分子による脱プロトン化に対応することを明らかにしている。また、観測できるG^{•+}のスペクトルはその配列に依存し、電荷が非局在化しているのに対して、脱プロトン化後のラジカルは配列により変化しないことを明らかにしている。

第三章では、パルスラジオリシス法により水と電子と反応後生じたDNAアニオンラジカルの挙動を分光学的に調べた結果について述べている。その結果、dTのプロトン化の直接観測したが、dCのプロトン化は観測されないこと見出している。一方A-TからなるODNにおいて、水と電子と反応後の(A...T)^{•-}中間体およびそれに引き続いて起こるTへの電子移動、プロトン付加を直接観測することに成功している。

第四章で、TRMC法を用いてDNA単一分子鎖中でのホールの移動度を測定した結果について述べている。TRMC法をDNAに適用するためにDNA-脂質複合体を調製し、非極性溶媒に可溶にすることで、溶液中に存在するDNA単一分子鎖のホールに起因する伝導度を測定することに成功している。求めたDNA中ホール移動の移動度は一般的な π -共役高分子に近い程度の値であることを見出している。

以上のように、本論文は生体分子であるDNAにおいて放射線照射後の電荷の生成を詳細に解析、分析することにより、放射線照射によって誘起される遺伝子損傷という放射線生物学、放射線化学の中心的課題において、その初期過程で起こる現象において重要な知見を与えている。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。