



Title	Studies on Structure-Property Relationship in Excess-Electron Transfer in DNA Using Laser Flash Photolysis and Photoelectrochemical Technique
Author(s)	林, 士勲
Citation	大阪大学, 2016, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/55995
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

Abstract of Thesis

Name (林 士 勛 Shih-Hsun Lin)	
Title	Studies on Structure-Property Relationship in Excess-Electron Transfer in DNA Using Laser Flash Photolysis and Photoelectrochemical Technique (レーザーフラッシュフォトリシスおよび光電気化学技術によるDNA内過剰電子移動の構造-特性関連に関する研究)
Abstract of Thesis Throughout this dissertation, the structure-property relationship of excess-electron transfer (EET) in DNA has been thoroughly examined by using femtosecond laser flash photolysis and photoelectrochemical technique. In Chapter 1, the author developed various oligothiophenes as electron-donating photosensitizers for investigation EET in DNA using femtosecond laser flash photolysis. By use of strongly electron-donating oligothiophenes as electron donors, a panoramic survey of charge separation (CS) and charge recombination (CR) processes in dyads with all natural nucleobases as electron acceptors was accomplished on the basis of the Marcus theory. In addition, the conformation effect on CR was found. In Chapter 2-1, the author studied the role of a G:C base pair in dynamics of EET in DNA and observed sequence-dependent EET through oligonucleobases including G:C pair. First, the dynamics of the proton-transfer reaction of G:C^{•-} base pair were confirmed for the first time ($k_{\text{PT}} = 2.6 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$). It suggests the rapid excess-electron trapping by proton transfer in G:C^{•-} base pair limits the participation of consecutive Cs in EET in DNA. Second, the author found the rate constant of single-step hopping in DNA oligomers is affected by the involvement of a G:C base pair: one G:C pair in consecutive Ts decreased the rate constant of single-step hopping to ~50%. In Chapter 2-2, The interstrand EET dynamics in DNA through alternating A:T base pairs was investigated to clarify the effect of LUMO interaction on EET in DNA. Both rate constant and efficiency of interstrand EET are almost 2 times lower than those of intrastrand EET, due to the lack of π-stacking of Ts. The relatively small difference between interstrand and intrastrand EET indicates that EET through LUMOs of nucleotides is more efficient than hole transfer (HT) through HOMOs of nucleotides in DNA. In Chapter 2-3, the author investigated the sequence dependence of photocurrent generation through long-distance EET in DNA by using photoelectrochemical technique. According to these results, sequence dependence is essential for the photocurrent generation through DNA films on the Au electrode. These results are consistent with previous studies on sequence dependence on EET dynamics in DNA by using femtosecond laser flash photolysis. Thus, it is clear that EET by stepwise hopping is a sequence-dependent process. In Chapter 3, the author confirmed that EET in DNA is based on fluctuation-assisted hopping mechanism and successfully observed the rate of excess-electron transfer can be enhanced by thermal activated structural fluctuations in donor-DNA-acceptor system. The author found that the excess-electron hopping rate constant ($(3.8 \pm 1.5) \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$) in DNA is consistent with the frequency for DNA sugar backbone and base motions ($3.3 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$). This study clearly indicates that fluctuation-assisted hopping mechanism prevails in excess-electron transfer in DNA. To conclude, this dissertation quantitatively indicates that dynamics of EET in DNA is strongly sequence dependent. In addition, an agreement obtained between the results of photocurrent generation and those of femtosecond laser flash photolysis indicated EET in DNA originates from electron transfer through nucleobases via hopping mechanism. These findings on the basis of experiments by using femtosecond laser flash photolysis and photoelectrochemical technique bring new insight into the dynamics and mechanisms of EET in DNA.	

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 （ 林 士 勲 ）			
	(職)	氏	名
論文審査担当者	主 査	教 授	真嶋 哲朗
	副 査	教 授	三浦 雅博
	副 査	教 授	茶谷 直人
	副 査	教 授	安田 誠
	副 査	教 授	神戸 宣明
	副 査	教 授	芝田 育也
	副 査	教 授	生越 専介
	副 査	教 授	安蘇 芳雄

論文審査の結果の要旨

本論文では、フェムト秒レーザーフラッシュフォトリシスおよび光電気化学技術を使用し、DNA内過剰電子移動の構造-特性関連に関する研究を行った。

第1章では、フェムト秒レーザーフラッシュフォトリシスを使用して、電子供与性光増感剤としての様々なオリゴチオフェンと、電子アクセプターとしての4種の天然核酸塩基を共有結合で繋いだダイアッドを合成し、光照射による電荷分離と電荷再結合の速度を測定し、そのエネルギー依存性をMarcus理論によって解析した。また、電荷再結合過程の解析から、2種類のダイアッドの構造があることを見出した。

第2-1章では、G:C核酸塩基対を含むDNA内の過剰電子移動過程におけるG:C核酸塩基対の役割と、核酸塩基配列依存性を明らかにした。まず、G:C[•]塩基対のプロトン移動が速度 $k_{PT} = 2.6 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ で起こることを初めて見出した。そのため、C連続配列のDNAにおいては高速過剰電子移動過程が制限されることがわかった。次に、T連続配列の中に一つのG:C塩基対が存在すると、DNA中の過剰電子の一段階ホッピング速度が約50%に減速することを見出した。

第2-2章では、A:T塩基対が交互に配置したDNA鎖間過剰電子移動において、LUMO相互作用の効果を明らかにした。DNA鎖間過剰電子移動は、DNA鎖内過剰電子移動に比較して、速度定数、効率ともに約半分に減少した。これは、鎖間でのT間の π 重なりが鎖内に比較して減少するためと考えられる。また、それら過剰電子移動のパラメータが約半分の差異しかないことは、核酸塩基間のLUMO相互作用による過剰電子移動が、HOMO相互作用によるホール移動よりもさらに効率的に進行することを示している。

第2-3章では、金電極上にDNA膜を作製し、光電気化学技術を利用して、光照射によるDNA内長距離過剰電子移動を起こし、電流発生を観測した。この光電流発生における塩基配列依存性は、フェムト秒レーザーフラッシュフォトリシス実験によって得られたDNA内過剰電子移動における塩基配列依存性と一致した。これらより、DNA内過剰電子移動は段階的ホッピングに機構で進行するため、塩基配列に依存することが明らかとなった。

第3章では、DNA内過剰電子移動はDNAの熱的構造ゆらぎによって加速される段階的ホッピング機構によって進行していることを見出した。すなわち、DNA内過剰電子移動速度 $(3.8 \pm 1.5) \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ は、DNA糖鎖と塩基の動きの速度 $3.3 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ にほぼ一致した。

本論文では、フェムト秒レーザーフラッシュフォトリシスおよび光電気化学技術を使用して、DNA内過剰電子移動の定量的研究が行われ、DNA内過剰電子移動は塩基配列に依存すること、核酸塩基を通じたホッピング機構で進行することを明らかにした。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。