

Title	Studies on Excess Electron Transfer in DNA Using Femtosecond Laser Flash Photolysis
Author(s)	Park, Man Jae
Citation	大阪大学, 2012, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/59922
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	Park Man Jae (朴 滿宰)
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第 25708 号
学位授与年月日	平成 24 年 10 月 31 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	Studies on Excess Electron Transfer in DNA Using Femtosecond Laser Flash Photolysis (フェムト秒レーザーフラッシュフォトリシスによる DNA 内過剰電子移動に関する研究)
論文審査委員	(主査) 教授 真嶋 哲朗 (副査) 教授 安蘇 芳雄 教授 関 修平 教授 三浦 雅博 教授 茶谷 直人 教授 明石 満 教授 馬場 章夫 教授 神戸 宣明 教授 生越 専介 教授 井上 佳久 教授 芝田 育也

論文内容の要旨

This thesis consists of three chapters on the studies of EET in DNA. This study has been investigated in order to explore the mechanisms of EET in DNA based on the established D-DNA-Ac system using femto-second transient absorption spectroscopy.

In Chapter 1, we directly measured the EET rate in DNA conjugated with tetrathiophene (4T) and diphenylacetylene (DPA) as D* and Ac, respectively, by femtosecond laser flash photolysis. Employing 4T and DPA is also useful to follow the reaction process by transient absorption spectroscopy, because the reaction intermediates expected for the present D-DNA-Ac can be distinguished by the spectroscopy. It was determined the rate constant of the excess electron hopping through DNA. To the best of our knowledge, this is the first determination of the EET rate constant in DNA.

In Chapter 2, a bithiophene (2T) derivative was used as D. From the dyad systems, in which 2T and a single nucleobase were connected, it was revealed that $^12T^*$ donates an excess electron efficiently to T, C, and A, despite A is a well-known hole conductor. The free energy dependence of electron transfer rate was explained on the basis of the Marcus theory. From the DNA hairpins, it became clear that $^12T^*$ can inject an excess electron not only to the adjacent nucleobase but also to the second neighbor and so on. From the charge injection rate, the

possibilities of smaller β value and/or charge delocalization were pointed out. In addition, EET through consecutive C's was suggested.

In Chapter 3, we investigated EET in DNA by tethering D, *N,N*-dimethylaminopyrene (APy), to DNA. APy is expected to be a pH-sensitive D, which is useful for detection of DNA sequence and sensing DNA environment. It was revealed that APy changes donorability toward DNA at pH close to neutral due to protonation of *N,N*-dimethylamino group. Laser flash photolysis study on DNA hairpins conjugated with APy and DPA revealed that the excess electron injected from $^1\text{APy}^*$ to DNA can hop through consecutive T's, and was finally trapped by DPA generating DPA^- .

論文審査の結果の要旨

本論文では、これまでに直接観測された例のなかった、DNA 内過剰電子移動をフェムト秒時間分解過渡発光および過渡吸収測定により直接観測することに初めて成功し、DNA 内過剰電子注入過程、DNA 内過剰電荷移動の反応速度などについて述べたものであり、得られた主な結果について要約すると次の通りである。

(1) DNA に tetrathiphene (4T) と diphenylacetylene (DPA) を修飾し、フェムト秒時間分解過渡発光および過渡吸収測定を行った。4T 励起状態と T との間で電荷分離が起こり、4T から T に電子が移動すること、675 nm に 4T ラジカルカチオンと 500 nm に DPA ラジカルアニオンが観測されたことから、4T から DPA までの過剰電子移動が起こることがわかった。DPA ラジカルアニオンの生成速度は DNA の長さに依存して遅くなり、速度論的解析から T から T への 1 段階 hopping 速度は $4.4 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ であることがわかった。

(2) DNA に Bithiophene (2T) を導入し、2T の光照射によって A、C、および T への電子注入過程が観察され、その速度は、Marcus 理論をもとにした自由エネルギーに依存した。また、2T の一重項励起状態から、隣接核酸塩基だけでなく、3 番目、4 番目の塩基にも電子が注入されること、注入された電子が DNA に非局在化されているか、もしくは小さな β 値 ($k_{ET} = k_0 \exp(-\beta R_{DM})$) を持つことが示唆された。そして、T と C が適切に配合された DNA の配列では電荷分離効率が増加し、C による電子移動も起こることがわかった。

(3) pH の変化に敏感なジメチルアミノピレン (APy) を電子供与体、DPA を電子受容体として使用した場合、pH8.0 以上のレーザー照射下では、APy から DNA への電子注入過程と DNA 内過剰電子移動過程が確認され、T 間の single step electron hopping 速度定数 ($(5.1 \pm 0.9) \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$) を決定した。

以上のように、本論文は、光増感剤から DNA への電子注入過程と、それに続いて起こる DNA 内過剰電子移動および電子受容体までの到達過程について、フェムト秒時間分解過渡発光および過渡吸収測定法を用いて明らかにした。本研究で明らかになった DNA 内過剰電荷移動の反応機構は、正電荷移動機構との対比からも興味深く、さらに、化学、生物学、工学分野だけではなくナノ材料などの先端産業との関連からも今後の展開が期待される。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。