

## 学 位 論 文 題 名

Organization of Two-Dimensional Chromophore  
Aggregates in Nucleobase Architectures

(核酸塩基構造体中における二次元発色団会合体の組織化に関する研究)

## 学位論文内容の要旨

有機材料の光電子機能はその構成分子の会合状態に大きく依存する。例えば光合成の光捕集系や銀塩写真の増感剤であるシアニンの J 会合体では、その色素分子間の空間的配置が機能に大きく寄与する。本研究ではこのような発色団の空間配置を精緻に制御した分子素子の基礎的な構築技術確立を主題とした。ここでは機能団を精緻に配列させる足場として DNA を構成する核酸塩基の分子組織能に着目した。DNA は相補的な塩基間で分子認識を行い遺伝情報を司る高分子である。この二重螺旋構造は核酸塩基同士の相補的水素結合および一次元の  $\pi$  スタックによって構成されている。このような特異的水素結合およびスタッキングに基づく二次元集積構造を、気水界面における単分子膜中において構築した。さらにこの中に発色団を導入することで二次元  $\pi$  電子系の精密配列を試みた。

第一章では生体に見られる組織構造に基づいた光機能について概論し、空間的に配列された発色団間での励起子機構による励起エネルギー移動の重要性について記した。

第二章では測定手法ならびに本研究に使用した両親媒性化合物の合成について述べた。

第三章では核酸塩基の分子組織能を検討するため、長鎖アルキル基を導入した核酸塩基誘導体を気液界面における混合単分子膜として組織化した。核酸塩基誘導体のうち任意の二つを混合し、単分子膜の構造評価を行った。すべての組み合わせについて検討した結果、DNA を構成するワトソン-クリック型塩基対、RNA でみられる“ゆらぎ”塩基対でみられるプリン塩基-ピリミジン塩基の組み合わせでのみ、水素結合とスタッキングに基づく核酸塩基集積構造が形成された。一方、非相補的な組み合わせでは集積構造は形成されなかった。このことから塩基対の集積構造が気水界面において、分子を組織化する有効な道具となることを確認した。すなわち核酸塩基が主鎖骨格のない場合でも塩基選択的な自己組織化能を本質的に有することを見いだした。

第四章では核酸塩基の分子組織化能を利用して、発色団の配列制御の可能性を検討した。発色団としてアゾベンゼン基を有するシトシン誘導体は、凝集しやすくそのままでは単分子膜として水面上に展開できない。しかし鑄型となる相補的なグアニン塩基水溶液上でアゾベンゼン基をシス体として展開し、可視光照射によりトランス体に戻すこと

によって安定な単分子膜を形成した。この単分子膜中で、アゾベンゼン基はアルキル鎖長に依存して極大吸収波長が短波長側あるいは長波長側にシフトした。このことからアゾベンゼン発色団は平行配向(H-会合体)、あるいは傾斜配向(J-会合体)を形成したと考えられる。このうち J-会合体からはアゾベンゼン発色団の定常光発光が 420 nm および 560 nm 付近に観察された。一方 H-会合体ではこのような発光は観察されなかった。このアゾベンゼン発色団の J-会合体からの発光は励起子形成に基づくことが知られており、この励起子発光は長距離にわたって励起エネルギーが非局在することによる現象である。

第五章では、チミンを親水部に有するアゾベンゼン誘導体中のアゾベンゼンの配向制御を行った。チミン塩基は自己会合により二量体を形成することが知られている。チミン塩基と水素結合を形成する核酸塩基類縁体を下水相中に添加すると、チミン塩基二量体間に核酸塩基類縁体が挿入される。チミン塩基と複合体形成する種々の核酸塩基類縁体によって、アゾベンゼン基の距離制御を行った。またアゾベンゼン基を有するアデニン塩基誘導体とチミン塩基誘導体の混合単分子膜中では、相補的な塩基対形成に基づいて、二量体を構成単位とする二次元  $\pi$ -電子系を構築できた。すなわち混合単分子膜中で、アルキル鎖中のアゾベンゼンの位置を変化させることによって、隣接するアゾベンゼン基同士の重なりを制御することで、極大吸収波長を任意に変化させることができた。このように  $\pi$ -電子系の性質を制御するのに、二量体を構成単位として設計すると容易に行うことが可能であると期待される。実際、光合成タンパクの光捕集系やシアニン色素の J-会合体など、高効率でのエネルギー移動の媒体となる発色団会合体は、その構成単位が二量体である。

第六章では本研究結果をまとめ、核酸塩基による二次元発色団の組織化の設計思想について明確にした。

以上のように核酸塩基の分子組織化能を利用することで、発色団分子そのものの凝集に因らない、会合構造の制御が可能となった。DNA は塩基配列および分子量分布の規制された高分子であることから、これを鋳型とすれば分子配列の規制された分子団を構築できると期待される。本研究において分子の空間的配列を制御することで、同一分子種で多様な光電子機能を実現する設計指針を示した。

# 学位論文審査の要旨

主 査 教 授 下 村 政 嗣  
副 査 教 授 魚 崎 浩 平  
副 査 教 授 田 村 守  
副 査 助 教 授 居 城 邦 治

学 位 論 文 題 名

## Organization of Two-Dimensional Chromophore Aggregates in Nucleobase Architectures

(核酸塩基構造体中における二次元発色団会合体の組織化に関する研究)

パイ電子系発色団が規則配列すると高度な光化学機能が発現する。例えば光合成の光捕集系や銀塩写真の増感剤であるシアニンのJ会合体では、その色素分子間の空間的配置が機能に大きく寄与する。

本論文は、このような発色団の空間配置を精緻に制御した分子素子の基礎的な構築技術の確立を目的として、機能団を精緻に配列させる足場としてDNAを構成する核酸塩基の分子組織能に着目した。DNAは相補的な塩基間で分子認識を行い相補的水素結合による塩基対の一次元パイ電子系スタックによって構成された二重螺旋構造を有する。本論文では、特異的水素結合およびスタッキングに基づく二次元集積構造を、気水界面における単分子膜中において構築した。さらにこの中に発色団を導入することで二次元パイ電子系の精密配列を試みた。

著者は、長鎖アルキル基を導入した核酸塩基誘導体を系統的に合成し、気液界面における混合単分子膜として組織化することに成功した。核酸塩基誘導体のうち任意の二つを混合し、単分子膜の構造評価を行ったところ、DNAを構成するワトソン-クリック型塩基対、RNAでみられる“ゆらぎ”塩基対でみられるプリン塩基-ピリミジン塩基の組み合わせでのみ、水素結合とスタッキングに基づく核酸塩基集積構造が形成されることを見出した。このことから塩基対の集積構造が気水界面において、分子を組織化する有効な道具となることを確認した。さらに、著者は核酸塩基の分子組織化能を利用した発色団配列制御の可能性を検討するために、アゾベンゼン基を有する核酸塩基誘導体を合成した。チミンを親水部に有するアゾベンゼン誘導体単分子膜と水素結合を形成する核酸塩基類縁体を下水相中に添加することで、アゾベンゼン基間の距離が制御でき吸収スペクトルが変化することを見出した。また、アデニン塩基誘導体とチミン塩基誘導体の混合単分子膜を作製し、アルキル鎖中のアゾベンゼンの位置を変化させることで、極大吸収波長を任意に制御することにも成功した。

これを要するに、著者は、核酸塩基の水素結合を巧みに利用して発色団の空間配置を精

密に制御したものであり、分子素子などの構築の基礎となるナノサイエンスに対して貢献するところ大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格のあるものと認める。