

審査の結果の要旨

論文提出者氏名 富永昌英

核酸塩基は、相補的な多点水素結合や配位結合による相互作用が可能であり、生物化学の分野だけでなく、超分子化学におけるビルディングブロックとしても注目されている。一方、ピリミジン塩基と呼ばれるウラシルやシトシンなどの核酸塩基は、紫外光照射によって可逆的に二量化することが知られている。本研究ではこれらの点に着目し、核酸塩基を基本ユニットとする新規な機能性モジュールを設計し、その触媒作用や分子認識能について研究を行っている。特に、1) 相補的な多点水素結合による核酸塩基の触媒作用、2) 核酸塩基を基本ユニットとする新規な樹木状高分子（ dendリマー）の合成と機能、の2点について詳細な検討がなされている。

第一章では、核酸塩基の触媒作用に関するはじめての例が見いだされている。提出者は、核酸塩基が多点水素結合形成を駆動力として二種の基質を空間特異的に捕捉することができれば、両基質間の反応が促進するのではないかと考えた。その一環として、クロログアニンへのアミンの求核置換反応が検討され、ウラシルが極めて有効な触媒となり、反応を最大30倍加速することが見いだされている。反応機構に関する検討の結果、ウラシルが両基質と多点水素結合で三元錯体を形成し、クロログアニンとアミンを近接させることにより反応を加速していることが示されている。また、ウラシルと同様に基質と錯形成可能な核酸塩基についてもその触媒能が検討され、多点水素結合による基質の捕捉だけでなく、配向も制御されなければ反応加速を実現できないことが示されている。さらに、反応加速には上述のエントロピー効果に加えて、多点水素結合によるイオン性中間体の安定化も重要な役割を果たしていることが示唆されている。

第二章では、ウラシルをビルディングブロックとする新規な核酸塩基 dendリマーの設計と機能について述べられている。提出者は、第一章の結果をふまえて、核酸塩基を同一分子中に多数導入することによる「高活性、高選択的な触媒機能」の発現を目指した。その一環として、ウラシル dendリマーと希土類金属イオンとの相互作用が検討され、世代の大きなウラシル dendリマーが希土類イオンを 10^7 M^{-1} 以上の会合定数で強く捕捉することが見いだされている。この場合、 dendリマーの世代が高いほど希土類金属イオンへの親和性が高くなることが示されており、赤外分光分析から、 dendリマーの世代によって配位に関与するウラシルユニットの数が増えることが明らかにされている。本章ではさらに、紫外光照射によるウラシルユニット間での二量体形成／開裂反応が検討され、分子内に可逆的に鍵をかけることができるナノコンテナーとしてのウラシル dendリマーの新たな可能性が示されている。この場合、 dendリマーの世代が高いほど光二量化反応が起こりやすく、提出者は、これを「 dendリマー化に伴うウラシルユニットの濃縮効果」に起因すると結論している。

以上、本研究では、核酸塩基を超分子構造形成のための単なるモジュールとして利用するこれまでの研究から一歩踏みだし、物質変換反応の触媒や光機能材料としての新たな可能性が示されている。これらの成果は、触媒化学、錯体化学、光化学、分子認識化学の進歩に貢献するいくつかの重要な知見を与えるものである。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。