

学位論文内容の要旨

		要 旨
学位申請者	大塚 美穂 【理学専攻 平成25年度生】	
論文題目	環境場を考慮した光機能性分子の励起状態に関する理論的研究	<p>本論文は、2種の光機能性分子、3'-hydroxyechinenone (3'-hECN) 及び [Ru(bpy)₂dppz]²⁺ の励起状態特性とそれに対する環境場の影響について、理論計算に基づく考察をまとめたものである。ここで、3'-hECN はオレンジカロテノイド蛋白質 (Orange Carotenoid Protein: OCP) のクロモフォア、[Ru(bpy)₂dppz]²⁺ は DNA インターカレーターとして作用する。</p> <p>第1章では、これら2種の分子が有する光機能やそれに関する先行研究を概観した。また、励起状態特性に関する理論計算手法の概略を述べた。</p> <p>第2章では、3'-hECN とそのモデル系を対象として量子化学計算により環境場の影響を調べた。その結果、3'-hECN のカルボニル酸素とチロシン及びトリプトファン残基との水素結合によって、¹B_u⁺ 状態の双極子モーメント及び S₁ 状態における ¹B_u⁺ 状態の寄与が増加することが示され、OCP 中においてはアミノ酸残基との水素結合により ¹B_u⁺/²A_g⁻ の混合が増大し、有機溶媒中では見られない ICT 発光が観測されると解釈された。</p> <p>第3章では、[Ru(bpy)₂dppz]²⁺ について、(i)水溶媒分布の影響、(ii)異なる挿入環境における励起状態特性、さらに(iii)励起状態特性に対する DNA の挿入環境場の影響を考察した。その結果、(i)MD 計算により得られた動径分布関数より、DNA に挿入した錯体は N_{phz} と水との間に水素結合が形成されない環境にあるために ³MLCT_{dppz} 状態 (暗状態) が安定化を受け得ないことが示唆され、水素結合が発光を弱めるという既報の考察と一致した。(ii)TD-DFT 計算からは、錯体の最低 ³MLCT 状態である ³MLCT_{bpy} 状態が DNA 挿入下における錯体の強い発光を担うことが示唆された。さらに、(iii) 錯体まわりの DNA 構成原子がつくる静電ポテンシャルによって、DNA 挿入下における錯体は、挿入環境の違いに依らず、MLCT_{bpy} 状態が安定化されやすい環境場にあることが示唆された。</p> <p>第4章では、総括が述べられている。本研究では、蛋白質や DNA という生体高分子内環境場にある光機能性分子について、妥当な計算モデルと計算手法を提案し、かつそれぞれの励起状態特性及び環境場の影響を多面的に捉え考察することで、発光特性及び関連する分子機構に関する新たな知見を示した。</p>
審査委員	(主査) 教授 鷹野 景子 准教授 森 寛敏 教授 森 義仁 教授 益田 祐一 教授 近藤 敏啓	