

# ビスチミン誘導体の自己集合体内の 光化学反応とその形態

SATテクノロジー・ショーケース2019

## ■ はじめに

超分子集合体は、ナノレベルで分子をコントロールすることが可能であり、その分子形態の柔軟さから様々な分野にアプローチできると考えられる。超分子の形態は、構成単位分子の構造によって、ミセル状、チューブ状やらせん状など多様な構造をとる<sup>1</sup>。特に、光反応性分子自己集合体の光化学反応は数多く研究されており、その一例として、分子が光刺激により可逆に構造変化する特性を利用した光スイッチング超分子があげられる。

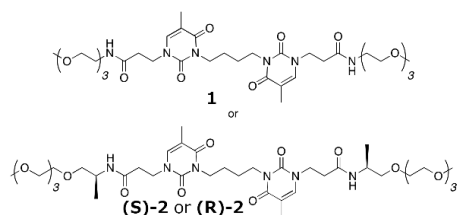
Thymineは DNA構成塩基のひとつであり、[2+2]光環化付加反応により二量化することが知られている。近年我々は、チミン置換誘導体が結晶内での光化学反応により、可逆的に光重合する高分子の合成を報告している<sup>2</sup>。また、Thymine骨格をもつ双頭型両親媒性の分子(疎水性を親水性が挟む形をした分子)が水中で自己集合体を形成し、光化学反応により二量体を生成して自己集合体の形態が変化することを報告している<sup>3</sup>。しかし、その光化学反応と形態の相関はわかっていない。

本研究では、水素結合部位としてアミド結合を有する双頭型両親媒性Bis-Thymine誘導体を合成し、水中での自己集合体形成と光化学反応性との関連を調べること、光化学反応による多量体の生成を目的とした。

## ■ 活動内容

### 1 合成

以下の両親媒性Bis-Thymine誘導体を合成した



Scheme 1 両親媒性Bis-Thymine誘導体

### 2. 自己集合体の形成

自己集合体を形成させるため、合成した各分子を、様々な濃度で純水中に分散させた。ピレンをプローブとして用いた蛍光スペクトル測定により、CACを決定した。透過型顕微鏡 (TEM)を用い、自己集合体の形態を観察した。

### 3. 光化学反応

UV吸収スペクトル測定により、光化学反応を追跡した。UV照射により、ピリミジン環構造の二重結合部位による吸収(270 nm)が減少したことから、[2+2]-光環化付加反応が進行し、60分程度で定常状態に達したことを確認した。

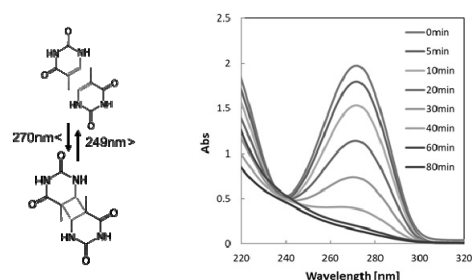


Fig. 1 Bis-Thymine誘導体(S)-2のUVスペクトル  
TEM観察により、水中でシート形状の自己集合体を形成し、UV照射後、形状が崩れたことを確認した。

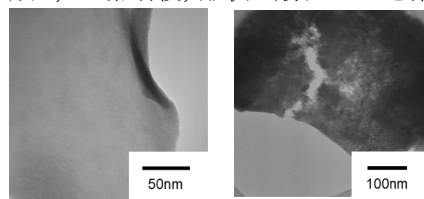


Fig. 2 (a) UV照射前 Fig. 2 (b) UV照射後  
アミド結合を有する双頭型両親媒性Bis-Thymine誘導体を合成し、水中での自己集合体形成と光化学反応性との関連を調べた。UV吸収スペクトル測定により、UV照射(302 nm)によるBis-Thymine誘導体の水中での光化学反応を追跡し、光化学反応が1時間程度で進行することを確認した。また、TEM観察により、水中でシート形状の自己集合体を形成し、UV照射前後で形態が崩れたことを見出した。アミド結合を有する両親媒性Bis-Thymine誘導体は水中でシート状の自己集合体を形成し、UV照射後、環状の二量体を形成し、形状が崩れたと考えられる。

## ■ 参考文献

- [1] Wang C, *Acc Chem. Res.* 2012, 45 (4), 608-618
- [2] P. Johnston *et al.*, *Chem. Sci.* **2012**, 3, 2301
- [3] A. S. Al-Shereiqi *et al.*, *Chem. Comm.*, **2015**, 51, 5460-5462.

代表発表者 稲田 萌花 (いなだ もえか)  
所属 早稲田大学先進理工学研究科  
先進理工学専攻  
一貫制博士過程1年生 生物物性科学研究室  
問合せ先 〒162-8480 東京都新宿区若松町 2-2  
先端生命医科学センター (TWIns) 02C214 号室  
TEL & FAX : 03-5369-7327  
E-mail: inamo@moegi.waseda.jp

■キーワード: (1) 自己集合体  
(2) 光化学反応  
(3) チミン

■共同研究者:  
齊藤 敬 モナッシュ大学 化学科  
小島 秀子 早稲田大学 ナノ・ライフ創新研究機構  
朝日 透 早稲田大学大学院 生命医科学専攻