

平成21年3月31日現在

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2007～2008

課題番号：19550071

研究課題名（和文） DNAをテンプレートとした発光性錯体の表面配列と光デバイス機能

研究課題名（英文） Surface Assembling of Luminescent Metal Complexes Guided by a DNA Template and its Application to Photofunctional Devices

研究代表者

芳賀 正明（HAGA MASA-AKI）

中央大学・理工学部・教授

研究者番号：70115723

研究成果の概要：

リン光性発光を示す新規二座・三座配位子混合配位子を含むイリジウム錯体を合成した。置換基の変化により発光収率が大きく変わることを明らかにした。側鎖に DNA にインターカレート可能なアクリジン基をもつルテニウム錯体を固体基板表面上に固定化し、分子コーミング法により DNA ナノワイヤを伸張配列させることに成功した。この DNA ナノワイヤ上に発光性錯体を修飾することで発光性ナノワイヤが得られた。さらに Pd ナノ粒子で被覆した後で銅の無電解メッキを行うことで金属ナノワイヤの構築を行うことができた。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,400,000	720,000	3,120,000
2008年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：リン光性金属錯体、ナノワイヤ、DNA、イリジウム錯体、ルテニウム錯体

## 1. 研究開始当初の背景

簡単な分子ユニットの自己組織化・集合化によりサブマイクロメートルサイズの分子構造体を形成し、その機能発現をすることは現在のナノ分子化学の重要な課題である。特に、基板表面上のナノサイエンスはフォトリソグラフィに代表されるトップダウン法と、分子設計が可能なボトムアップ法との合流点と

なりつつある。すなわち、ボトムアップ法により機能性分子を構築し、トップダウン法により作製したパターン基板（電極）に固定することで、分子から得られた信号・情報をマクロな系と接続して評価することが可能となる。我々は、マクロ-ナノ接続系構築の手段として、マイクロメートルサイズのAu/SiO<sub>2</sub> パターン基板上へのDNA ナノ配線を利用して

発光性ナノワイヤを構築し、種々の光デバイス機能を発現することを目指した。

## 2. 研究の目的

本研究では、表面に固定したDNAをテンプレートとした発光性ルテニウムあるいはイリジウム錯体のナノ集積化・配列化およびそのナノ構造の光デバイス機能の発現を目指している。最近我々は表面に固定した錯体により、溶液からDNAを捕捉する方法を見いだした。そこで、このDNAナノワイヤに発光性錯体をインターカレーションにより修飾して発光性ナノ配列体を構築する。このナノワイヤは電極に固定されているので、電場を印加することで発光する可能性もある。さらに、電極以外のシリコンや石英表面に錯体を固定化し、光励起された錯体のエネルギーをナノワイヤ構造にエネルギー移動による集光を行い、光信号を化学増幅して光電流のON/OFFとして動作する新しいタイプの分子デバイスを検討したい。この目的を実現するための具体的な研究課題として検討するのは、(A)表面に固定可能なアンカー基あるいは他の分子に接続可能な部位をもつ機能性錯体の合成、(B)ナノ配列構造体への発光錯体の導入方法の探索、(C)基板表面上に固定した光デバイスの機能評価である。

## 3. 研究の方法

(1) 錯体の合成：三座・二座混合配位子をもつイリジウム錯体を合成した。特に、1-(2-ピリジル)-3-(N-メチルイミダゾリル)-4,6-ジフルオロベンゼン(pmidb)を三座配位子とし、フェニルピリジン(ppy)を二座配位子とする青色リン光性イリジウム錯体 [Ir(pmidb)(ppy)X] を新規に合成し、その光学分割を行った。また、8価カチオン性のルテニウム錯体(図1参照)を合成し、DNAとの静電相互作用を利用してDNA修飾を行った。

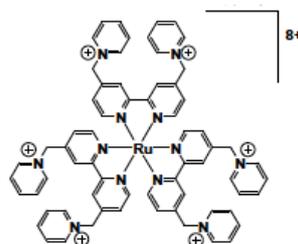


図1 錯体の構造

(2) 基板の作成：電極とSiO<sub>2</sub>膜との接触角を小さくして、台形状のTi (10 nm)、Pt (10 nm)、Au (10 nm)膜厚をもつパターン電極を蒸着法により作成した。

(3) DNA配線の構築：マイクロメートルサイズのAu/SiO<sub>2</sub>パターン基板にナノ配線したDNAを利用して、イリジウム錯体をDNAと複合化させて発光性ナノワイヤを構築し、種々の化学物質に対するセンサーとして動作させることを目指した。上で作成した基板を用いて、DNA捕捉錯体の位置選択的修飾を行い、分子コーミング法によるDNA配線形成をAFMで確認した。

(4) DNAをテンプレートとした発光性Ru錯体によるDNA修飾：金電極上にDNA配線を高い+8の正電荷を有する発光性Ru錯体(Fig. 3)で修飾した。DNA配線基板を50 μMのRu錯体水溶液に3時間浸漬し、水洗浄後、N<sub>2</sub>ガス気流で乾燥した。その後、蛍光顕微鏡で観察した。

(5) DNA配線のPd微粒子修飾：DNA配線基板を3.0 mM Pd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>水溶液に20分浸漬し、水で洗浄した。還元溶液(dimethylamino-borane, /lactic acid/sodium citrate)に30分浸漬し、水洗浄後、N<sub>2</sub>気流で乾燥した。金属ナノ細線は電子顕微鏡(SEM)により観察し、電気伝導特性(I-V特性)を測定した。

(6) DNA配線の高分子修飾：修飾する高分子にはカチオン性かつホール伝導性を示すPEDOT (poly(3,4-ethylenedioxythiophene))を選んだ。DNA配線基板をPEDOT:PSS分散液(PSS; poly(styrene-sulfonate))に3時間浸

漬し、水でリンス後、N<sub>2</sub>気流により乾燥した。修飾DNA配線のI-V特性を測定した。

#### 4. 研究成果

新しく合成したイリジウム錯体のX線構造解析の結果を図2に示した。Irまわりは歪んだ八面体構造をとっており、キラルで結晶中には、 $\Delta$ と $\Lambda$ 体の2種類が存在する。この錯体を光学分割カラムにより分離して、光学活性体に分離した。鏡像関係にあるCDスペクトルを与えた。光学分割した錯体は鏡像関係にある円偏光発光を示すことがわかった。円偏光発光の異方性強度を示す  $g_{lum}$  は0.003~0.005の値を示した。

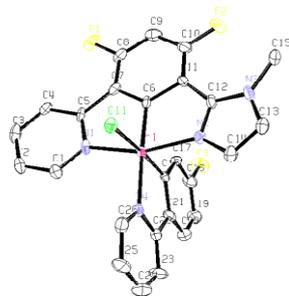


図2. [Ir(pmidb)(ppy)X]のX線構造

作成したマイクロメートルギャップのAuナノアレイ電極上に分子コーミング法で伸張したDNA配線基板を作成し、それを発光性Ru錯体溶液に浸漬して修飾させて、蛍光顕微鏡で観察した。得られた画像を図3に示した。図中の黒いパターン部分が金電極であり、それらの電極間に観察された赤燈色の輝線はSiO<sub>2</sub>上のDNAに吸着したRu錯体により修飾されたDNAと考えられる。本研究で用いたRu錯体は大きな正電価(+8)を有しており、DNA主鎖の負電荷と静電的に相互作用して、Ru錯体と複合化したDNAの輝線が生じていると考えられる。

一方、Au電極上では、Ru錯体の発光はAuで消光されているため、電極上での輝線は観察

されなかったと推定した。Pd微粒子で修飾したDNA配線は太さが1  $\mu\text{m}$ に近いことが判った。このワイヤのI-V特性を調べたところ、Ohmicな導電性が観測され、その抵抗値は10 k $\Omega$ であった。この結果、DNAに金属伝導度を付加することに成功した。DNAナノワイヤの導電性高分子PEDOTによる修飾を試みた。PEDOT修飾ワイヤの電気伝導特性(I-V特性)を測定したところ、整流性が確認できた。この整流作用はDNAナノワイヤを構築した基板でのみ確認され、DNAの配線していない基板では観察されなかった。従って、この整流作用は、DNAをテンプレートとしたPEDOTナノワイヤによるp型半導-Auの整流接合に基づくものと考えられる。

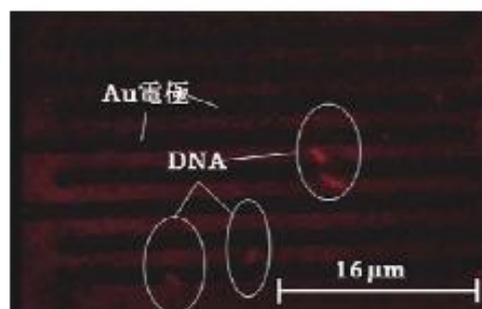


図3. Au/SiO<sub>2</sub>パターン基板上にワイヤリングされたRu錯体修飾DNAの蛍光顕微鏡像

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計6件)

1. M. Ashizawa, L. Yang, K. Kobayashi, H. Sato, A. Yamagishi, F. Okuda, T. Harada, R. Kuroda, \*M. Haga, "Syntheses and photophysical properties of optical-active blue-phosphorescent iridium complexes bearing asymmetric tridentate ligands", *Dalton Transactions*, 査読有 1700-1702(2009)
2. K. Kobayashi, N. Tonegawa, J. Hikida, S. Fujii, H. Nozoye, K. Tsutsui, and Y. Wada, M. Chikira, and M. Haga, "Fabrication of DNA Nanowire by Orthogonal Self-assembly and DNA Intercalation on Au Patterned Si/SiO<sub>2</sub> Surface", *Langmuir*,

- 査読有,24, 13203-13211 (2008)
3. L. Yang, F. Okuda, K. Kobayashi, K. Nozaki, Y. Tanabe, Y. Ishii, M. Haga, "Syntheses and Phosphorescent Properties of Blue Emissive Iridium Complexes with Tridentate Pyrazolyl Ligands", *Inorg. Chem.*, 査読有, 47, 7174-7165 (2008)
  4. H. Sato, J. Kameda, Y. Fukuda, M. Haga, and A. Yamagishi, "Chiral Bead-like Trimers of Tris(2,4-pentanedionato)ruthenium(III)", *Chem. Lett*, 査読有, 37, 716-717 (2008)
  5. M. Haga, K. Kobayashi, and K. Terada, "Fabrication and Functions of Surface Nanomaterials Based on Multilayered or Nanoarrayed Assembly of Metal Complexes", *Coord. Chem. Rev.*, 査読有, 251, pp2688 - 2701 (2007)
  6. H. Ozawa, Y. Yokoyama, M. Haga and \*K. Sakai, Syntheses, characterization, and photo-hydrogen-evolving properties of tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II) derivatives tethered to a cis-Pt(II)Cl<sub>2</sub> unit: insights into the structure-activity relationship, *Dalton Trans.*, 査読有, pp1197-1206 (2007)

[学会発表] (計 23 件)

- 1) 増野真也・小林克彰・高城敦子・寺田恵一・芳賀正明「表面に垂直配向するRu二核錯体の電気化学的挙動」第54回ポーラログラフィーおよび電気分析化学討論会 2008/11/23(熊本)
- 2) 石久保雅道・小林克彰・芳賀正明「ITO基板上におけるプロトン応答性Ru二核錯体の電気化学特性」第54回ポーラログラフィーおよび電気分析化学討論会 2008/11/23(熊本)
- 3) Masa-aki HAGA, Katsuaki KOBAYASHI, Keiichi TERADA「SURFACE CHEMISTRY OF "ROD-or CANOPIED-SHAPED" RUTHENIUM/OSNIUM COMPLEXES WITH MULTIPODAL ANCHORS TOWARDS MOLECULAR DEVICES, 7th Japan-China Joint Symposium on Metal Cluster Compounds(Hokkaido University) 2008/10/21(Sapporo)
- 4) 石久保雅道・小林克彰・小菅啓子・寺田恵一・正岡重行・酒井健・芳賀正明「ITO表面に固定したプロトン応答性ルテニウム二核錯体の合成と特性」第58回錯体化学討論会(金沢)錯体化学会 2008/9/22(金沢)
- 5) 芳賀正明・芦澤美佐・小林克彰・佐藤久子・山岸皓彦・黒田玲子「Ir-C結合を有する非対称三座配位子を含む青色リン光性イリジウム錯体の光学分割と円偏光発光」第58回錯体化学討論会錯体化学会 2008/9/21(金沢)
- 6) 小林克彰・増野真也・石久保雅道・寺田恵一・芳賀正明「自立型配位子を有する表面修飾2核Ru錯体の酸化還元挙動」第58回錯体化学討論会 2008/9/21(金沢)
- 7) 赤塚 公章・芳賀正明・高橋 義政・海老名 保男・佐々木 高義「LB法を用いた酸化物ナノシートと亜鉛ポルフィリン光電変換ナノ薄膜作製」第61回コロイドおよび界面化学討論会(福岡)(社)日本化学会 コロイドおよび界面化学部会 2008/9/7
- 8) 小関秀幸・引田二郎・小林克彰・筒井謙・和田恭雄・芳賀正明「DNA捕捉分子を用いた金表面でのDNA配線」第61回コロイドおよび界面化学討論会コロイドおよび界面化学部会 2008/9/7(福岡)
- 9) 引田二郎・小関 秀幸・小林 克彰・筒井 謙・和田 恭雄・芳賀正明「DNA捕捉錯体を用いて伸張固定したDNAナノワイヤーデバイスの構築」第61回コロイドおよび界面化学討論会2008/9/7(福岡)
- 10) 藤井 翔・小林 克彰・鳥谷部 祥一・岡本 哲明・岡田 武也・宗行 英朗・芳賀正明, 光ピンセットを用いたDNAの配線の構築, 日本化学会第88春季年会(2008)2008/3/29 (東京)
- 11) 寺田 恵一・小林 克彰・芳賀正明, ITO電極上に配向したルテニウム錯体単分子膜を利用したメモリ機能, 日本化学会第88春季年会 2008/3/27(東京) (社)日本化学会

- 12) 寺田 恵一・小林 克彰・芳賀 正明, ITO電極上に配向制御されたレドックス活性錯体膜の光スイッチング機能, 第53回ポーラログラフイーおよび電気分析化学討論会, 2007/11/26 (神戸)
- 13) M.Haga, S.Ogawa, K.Shinozaki, and K.Nozaki, Photoelectrochemical Devices Based on Heterolayered Inorganic Nanosheets Bearing Potential Gradients, 2007 Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience, 2007/11/22, (Gyeongju(Korea))
- 14) 芦澤 美佐・山縣 悠介・小林 克彰・野崎 浩一・奥田 文雄・芳賀 正明, トランス位に Ir-C結合を有する $[\text{Ir}(\text{N}^{\wedge}\text{C}^{\wedge}\text{N})_2]^+$ 型錯体の合成と光物性, 第57回錯体化学討論会, 2007/9/26 (名古屋)
- 15) 小林 克彰・戸川 伸明・舎川 直哉・筒井 謙・和田 恭雄・芳賀 正明, Au/SiO<sub>2</sub>パターン基板への選択的分子修飾と機能化, 第60回コロイドおよび界面化学討論会 第2回日豪シンポジウム日本化学会コロイドおよび界面化学部会 2007/9/17(松本)
- 16) 芳賀 正明, 小林 克彰, 寺田 恵一, 和田 恭雄, 筒井 謙, 石田 敬雄, 電気化学を用いた電極からの分子の組み上げ, 第68回応用物理学会学術講演会, 2007/9/5(札幌)
- 17) 坂部 映好、小原 慎也、野崎 浩一、奥田 文雄、芳賀 正明, 三座配位子へのベンズオキサゾールおよびベンズチアゾール環の導入によるイリジウム錯体の発光特性変化, 第20回配位化合物の光化学討論, 2007/8/8(神戸) 複合系の光機能研究会
- 18) 芦澤 美佐、小林 克彰、野崎 浩一、奥田 文雄、芳賀 正明, イミダゾール基を含む三座(N<sup>∧</sup>C<sup>∧</sup>N')型Ir錯体の合成と光物性, 第20回配位化合物の光化学討論, 2007/8/8(神戸) 複合系の光機能研究会
- 19) M. Haga, M. Sannoudo, K. Terda, and K. Kobayashi, Inorganic Supramolecular Assembly of Redox-active Ru Complexes on Solid Surface Toward Molecular Devices, 1st Asian Conference on Coordination Chemistry (分子研コンファレンスセンター 岡崎) 2007/8/1. Japan Chemical Society
- 20) K.Kobayashi, S.Fujii, N.Tonegawa, N.Togawa, M.Haga, Fabrication of DNA Templated Molecular Nanowire and its Functions, 1st Asian Conference on Coordination Chemistry (分子研コンファレンスセンター 岡崎) 2007/8/1 Japan Chemical Society
- 21) M.Haga, S.Ogawa, K.Shinozaki, and K.Nozaki, Proton-induced Switching of luminescent Properties in Two Isomeric Iridium Complexes with Bis(benzimidazolyl)-pyridine and-benzene Derivatives 17th International Symposium on the Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds, 2007/6/27 (Dublin(Ireland))
- 22) 芳賀正明, 表面でのナノ構造構築と機能発現、分子研シンポジウム2007(岡崎)、分子科学研究所, 2007/6/8
- 23) M. Haga, DNA Templated Nanowiring by Metal DNA-Intercalators on Solid Surface, Gordon Research Confernce(Chemistry of Supramolecules & Assemblies), 2007/5/10, (II Ciocco(Italy))
- [図書] (計 2 件)
1. M. Haga Miscellaneous Examples of Electrochromic Complexes, in Inorganic Chromotropism, Edited by Y. Fukuda, Kodansha-Springer, 査読無, Chapter 7.2, pp314-336 (2007)
  2. 芳賀正明, 小林克彰, 「錯体の分子配向制御による表面積層化とその機能」有機エレクトロニクスにおける分子配向技術、査読無し、シーエムシー出版、p329-344 (2007)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

芳賀 正明 (HAGA MASAOKI)

中央大学・理工学部・教授

研究者番号：70115723

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者