

DNA との複合化による 発光性 Ru(II)錯体の光-電気特性向上

SATテクノロジー・ショーケース2018

■ はじめに

生体高分子であるデオキシリボ核酸(DNA)は、他の物質と相互作用させることで様々な機能性を付与することが可能である[1]。この性質から、高次構造を有した分子ワイヤーや発光性材料、有機EL、誘電材料などの、新規機能性材料への展開が期待されている。また、発光材料とDNAを複合化することで、DNAのらせん構造を反映して発光材料が配列し、発光材料の光物理特性が特異的に変化することが知られている。我々はこれまで、DNAを光機能性材料へ応用することで、優れた光学特性を有する新規光機能性材料を目指してきた。一方で、近年、円偏光発光(Circularly Polarized Luminescence: CPL)を示す光学素子は、円偏光光源やキラルセンサーといったキラル光学技術への展開が期待されている。しかし、従来の円偏光発光材料は、高い発光強度と高い円偏光度の両立が困難であった。本研究では、赤色発光や、種々の光電機能を有するキラルRu(II)錯体(Δ -, Λ -Ru(phen)₃²⁺)をDNAと複合化させることで、高い発光円偏光度と強発光性を示す新たな光機能性材料の創製を目指している。本報では、 Δ -, Λ -Ru(phen)₃²⁺をDNAと複合化させることによる光学特性の変化や、その相互作用形態を明らかとするため、種々の光物理測定を行った。

■ 実験

サケの精巢由来の 10 kbps DNA と、 Δ -, Λ -Ru(phen)₃²⁺(0.1 mM)を、[DNA(リン酸基濃度)]:[Δ -, Λ -Ru(phen)₃²⁺] = 0:1 ~ 30:1のモル濃度比で混合し、DNA/ Δ -, Λ -Ru(phen)₃²⁺水溶液を調整した。これらの水溶液に対し、発光スペクトル測定、吸収および円二色性(CD)スペクトル測定を行った。また、0.1 mMの Δ -, Λ -Ru(phen)₃²⁺に対し、DNAを[DNA]:[Δ -, Λ -Ru(phen)₃²⁺] = 30:1の割合で混合した水溶液に、NaClを、[NaCl] = 0 ~ 420 mMの濃度で添加した水溶液を調製した。これらの水溶液に対し、各種光物理特性を評価した。

■ 結果と考察

Δ -, Λ -Ru(phen)₃²⁺とDNAを水溶液中で混合させた際の、MLCT遷移に相当する吸収、CDスペクトルの変化から、 Δ -, Λ -Ru(phen)₃²⁺とDNAが複合化したことが示唆された。[DNA(リン酸基)]:[Ru(II)錯体] (モル濃度比) = 0:1 ~ 30:1としたDNA/Ru(II)錯体水溶液の発光スペクトルと発光強度変化をFig. 1に示す(単体のRu(II)錯体水溶液の発光強度

で規格化した)。DNA濃度の増加に伴い、発光強度の増大が認められた。これは、Ru(II)錯体内での自己失活や、媒体の振動励起による失活が抑制されたためと考えられる。吸収スペクトルの変化と併せて考察すると、Ru(II)錯体がDNAに対してインターカレート、もしくは静電的に相互作用したことが明らかとなった。また、 Δ -体と Λ -体を比較すると、 Δ -体の方がより大きな発光の増強がみられた。種々の光物理測定の結果から、 Δ -体、 Λ -体において、DNAとの相互作用形態の違いが発光特性に影響を与えていることが示唆された。発光量子収率や発光寿命などの詳細な光物理特性と併せて考察すると、DNAとRu(phen)₃²⁺を十分に相互作用させたとき、 Δ -体では約9割、 Λ -体では約7割のRu(phen)₃²⁺がDNAの塩基対間へインターカレーションすることが明らかとなった。このような、 Δ -体と Λ -体における相互作用形態の違いが、DNAとの相互作用による発光の増強度の差異や、その他の光学特性の相違に起因しているものと考えられる。

[1] X. D. Liu, H. Y. Diao and N. Nishi, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *37*, 2745-2757.

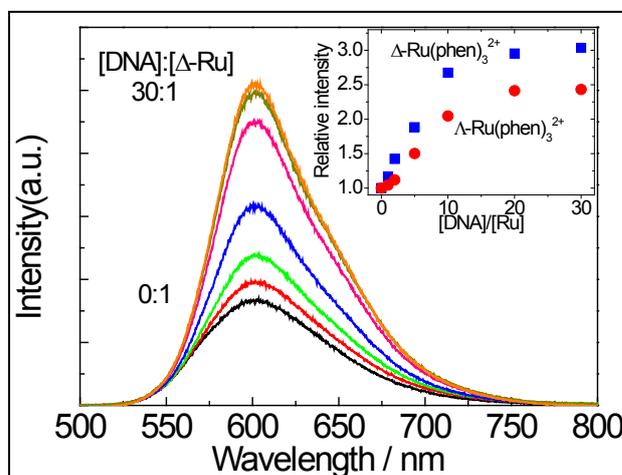


Fig. 1 Emission spectra of DNA/ Δ -Ru(II) complex aqueous solution with various [DNA]/[Ru(II) complex] ratio. (Inset: Normalized emission intensity of DNA/ Δ -, Λ -Ru(II) complex aqueous solution with various [DNA]/[Ru(II) complex] ratio.)

代表発表者 南 晴貴(みなみ はるき)
所 属 千葉大学大学院融合科学研究科
情報科学専攻画像マテリアルコース
問合せ先 〒263-8522 千葉県千葉市稲毛区弥生町 1-33
TEL:043-290-3457 FAX:043-290-3457
小林範久・中村一希研究室

■キーワード: (1) DNA
(2) Ru(II)錯体
(3) キラリティー