

DNA 組織体を用いた アップコンバージョン電気化学発光素子

SATテクノロジー・ショーケース2022

■ 緒言

電気化学発光 (ECL) は、発光性化合物の電気化学的な励起状態形成に基づく発光現象である。我々は、橙色発光を示す ECL 材料である $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ を、ポリアニオンである DNA との静電的相互作用を利用して電極上に固定化することで、50 μs 以下の非常に高速な ECL 応答を示すことを明らかにした¹。また、 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ と青色発光を示す ECL 材料であるジフェニルアントラセン (DPA) を組み合わせることで、アップコンバージョン ECL の発現が可能となることを報告した²。本研究では、高速 ECL 応答を示す DNA/ $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 膜電極に DPA を導入することで、電気化学誘起アップコンバージョンを利用した高速応答青色 ECL の発現を目指した。

■ 実験

洗浄した ITO 基板 (4 cm^2) 上に 5 mmol L^{-1} の DNA 水溶液を 200 μL キャストし、真空乾燥することで DNA 膜修飾電極を構築した。この電極を 10 mmol L^{-1} の $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 水溶液に浸し、-1.5 V の電界を 60 s 印加することで、電気泳動により $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ を DNA 膜に導入した。電界印加後、真空乾燥を行い DNA/ $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 膜電極を作製した。100 mmol L^{-1} TBAP の PC/トルエン (1:1) 溶液を電解液として DNA/ $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 膜電極間に 300 μm のスペーサーを介して挟み込み、2 極型 ECL 素子を作製した。また電解液に DPA を 20 mmol L^{-1} の濃度で溶解させ、これを同様の方法で未修飾の ITO 電極間に挟み込み DPA 溶液 ECL 素子を作製した。さらに 20 mmol L^{-1} の DPA を溶解させた電解液を DNA/ $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 膜電極間に挟み込み、DNA/ $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 膜と DPA 溶液からなる「DNA/ Ru /DPA 複合 ECL 素子」を作製した。これらの素子に交流電圧を印加し、周波数を制御した際の ECL 特性の検討および光学顕微鏡による発光観察を行った。

■ 結果と考察

Fig. 1 に、DPA 溶液 ECL 素子、DNA/ $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 膜 ECL 素子、さらに DNA/ Ru /DPA 複合 ECL 素子に、電圧を ± 4.0 V に固定して高周波数側から交流電圧を印加した際の ECL 強度の周波数依存特性を示す。DPA 溶液 ECL 素子では、DPA に起因する青色発光が 1 kHz (半周期: 0.5 ms) から得られた。このミリ秒レベルの応答速度は、これまでに報告している溶液系交流 ECL として妥当である。それに対して DNA/ Ru /DPA 複合 ECL 素子では、DPA に起因する青

色発光が 40 kHz (半周期: 12.5 μs) から得られ、ECL の立上り応答時間が飛躍的に高速化することが明らかとなった。また、10 kHz の交流電圧印加時に光学顕微鏡による ECL 観察を行うと、この DPA の青色発光は DNA/ $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 膜上の凝集部からのみ観察された (Fig. 1 insets)。さらに、DNA/ Ru /DPA 複合 ECL 素子における電圧依存特性の検討により、青色発光は DPA が酸化還元反応を起こさない低電圧から得られることも明らかとなっている。DPA を含まない DNA/ $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 膜 ECL 素子においては $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ に起因する橙色発光が同じ 40 kHz から得られていることも併せて考えると、通常の DPA 溶液 ECL 素子では説明できない青色 ECL の高速応答は、凝集部に存在する $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ の高周波交流電圧での電気化学的励起状態形成に引き続き、溶液中の DPA への三重項-三重項エネルギー移動および DPA の三重項-三重項消滅アップコンバージョンに基づくものと考えられる³。

■ 参考文献

- 1) S. Tsuneyasu *et al.*, *Sci. Rep.*, **7**, 8525 (2017).
- 2) H. Minami *et al.*, *Chem. Commun.*, **55**, 12611 (2019).
- 3) R. Ozawa *et al.*, *J. Mater. Chem. C*, **9**, 2252 (2021).

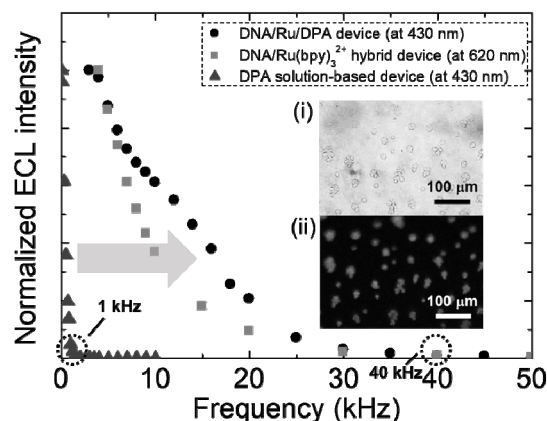


Fig. 1 Frequency dependence of ECL intensity in the DNA/ Ru /DPA device (at 430 nm) and DNA/ $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ hybrid device (at 620 nm) and 20 mmol L^{-1} DPA solution-based device (at 430 nm) under the application of rectangular wave ± 4.0 V AC. Inset: Microscopic image under (i) bright field and (ii) application of rectangular wave ± 4.0 V, 10 kHz AC in the DNA/ Ru /DPA device.

代表発表者 小澤 竜輝(おざわ りゅうき)
所 属 千葉大学大学院 融合理工学府
先進理化学専攻 物質科学コース
問合せ先 〒263-8522 千葉県千葉市稲毛区弥生町 1-33
千葉大学工学部 8 号棟 3 階東ウイング
TEL: 043-290-3457 FAX: 043-290-3457
cafa6157@chiba-u.jp

■キーワード: (1) 電気化学発光
(2) DNA
(3) アップコンバージョン