

Title	Studies on DNA-templated Porphyrin Arrays and Their Molecular-scale Electrical Properties
Author(s)	高東, 智佳子
Citation	大阪大学, 2006, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/46458
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名	高東 (阿部) 智佳子
博士の専攻分野の名称	博士 (理学)
学位記番号	第 20027 号
学位授与年月日	平成 18 年 3 月 24 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 理学研究科化学専攻
学位論文名	Studies on DNA-templated Porphyrin Arrays and Their Molecular-scale Electrical Properties (DNA を用いたポルフィリン分子配列とその電気物性に関する研究)
論文審査委員	(主査) 教授 川合 知二 (副査) 教授 海崎 純男 教授 中谷 和彦

論文内容の要旨

光学活性な有機分子を構成要素として配列構造を形成することは、分子エレクトロニクス、非線形光学やエネルギー変換などの多くの分野に新たな機能材料を提供する可能性があり、期待されている。有機分子を構成要素とする構造形成は、トップダウンで作製される従来の半導体デバイスの手法とは異なり、化学合成、自己組織化等のボトムアップの手法が重要になる。

ポルフィリンは、HOMO-LUMO ギャップが小さく可視光で励起できること、広い π 共役平面をもち分子間での励起相関を形成すること、さらに、官能基や中心遷移金属の修飾により分子設計が容易なことから、ポルフィリンを用いた配列構造の形成が注目されている。ポルフィリンの配列構造は、これまで、主に共役結合による合成が研究されてきたが、もっと容易に配列構造を形成する方法として、イオン結合により高分子や蛋白質などの生体物質との自発的な形成を利用する方法がある。

DNA はそれ自身が結合体を形成するためのいくつかの特徴を備えている。例えば、水素結合により自発的に二重らせん構造を形成すること、塩基の配列による相補性をもつこと、二重らせん構造によるキラリティーを備えていることである。この 2 重鎖の外側に突き出す形で配置したリン酸アニオン基の配列構造を利用して、カチオン基をもつ分子を結合することにより機能性高分子を形成する研究も行われている。

本研究では、まず、DNA 2 重鎖を利用して、ポルフィリン間で π -スタックしているポルフィリンのらせん配列構造を形成することを目的とした。次に、このポルフィリン配列体を固体表面に分子レベルで固定することにより、分子レベルの導電性機能を得ることを目的とした。

本研究では、DNA 2 重鎖の外周に突き出した形で存在するリン酸基とのイオン結合を利用して、水溶液中での自発的な結合体形成を行うことにより、DNA 2 重鎖のもつキラリティーを利用した色素のスタック体を形成することに成功し、次の点を明らかにした。

1. ポルフィリン-DNA 間のイオン結合による結合/解離と、ポルフィリン分子間の π -スタックによる安定化を制御することにより、ポルフィリンがらせん状に配列したポルフィリン-DNA 結合体を形成した。
2. この結合体において化学量論比のコントロールにより DNA 2 重鎖の右らせん構造は保持したまま、ポルフィリン

のキラリティーだけを逆転する現象を発見した。

3. 素子化を考慮した固体基板上への固定において、単分子レベルでの AFM 観察により、DNA とポルフィリン色素の結合構造が固体表面でも保持されていること、更に、ポルフィリンは DNA 鎖に沿って相分離していることを発見した。
4. 固体基板上での EFM 像から、ポルフィリンで覆われた結合体の表面は DNA だけの表面よりもイオン化エネルギーが減少していることを発見した。
5. 絶縁基板上に形成した 100 nm ギャップ電極間に結合体を架橋することにより、分子レベルで導電性 10^{-7} – 10^{-4} Scm^{-1} を検出した。電流の温度及び電圧依存性は、Joule 熱の影響の少ない低電圧では、Variable Hopping 機構と一致し、高電圧にすると、低温では Fowler-Nordheim、高温では Frankel-Pool 機構と一致した。

以上の結果から、ポルフィリンは、DNA 二重鎖とのイオン結合によりらせん状に π -スタックしたポルフィリン配列体を形成し、この配列体はポルフィリンの π -スタック構造を保持したまま固体基板上に分子レベルで固定することが可能であると考えられる。

論文審査の結果の要旨

有機分子からなる分子デバイスの形成過程では、トップダウンによる従来の半導体デバイスと異なり、化学合成や自己組織化等のボトムアップ手法が重要である。本研究は、分子エレクトロニクスで重要な有機分子の配列構造を、自己組織的な二重らせん構造をもつ DNA を支持体として、光学活性なポルフィリンを水溶液中で静電的に結合することにより形成した。二重らせん構造の外周部に突き出たリン酸基にカチオン基をもつポルフィリンをイオン結合させ、続いて誘起されるポルフィリン間の双極子相互作用により、安定ならせん配列構造を形成することに成功した。ポルフィリンの配列構造は、Kasha の理論に基づく UV-vis ピークのレッドシフトや CD ピークの分裂型 Cotton 効果から導いた。

更に、この結合体を固体表面に単分子レベルで抽出し、AFM による単分子形態や KFM によるイオン化ポテンシャルの減少から、DNA をポルフィリンが被覆している構造を確認した。イオン化ポテンシャルの減少から示唆される導電性については、ナノギャップの金電極間に結合体を架橋して半導体レベルの導電性を持つことを確認した。

これまで、溶液中での結合体形成については多くの研究がなされてきたが、本研究では、水溶液中で形成したポルフィリンと DNA の結合体を、結合を維持したまま孤立分子レベルで固体表面に抽出し、更に、分子スケールでのイオン化ポテンシャルや電気特性を解析することに成功しており、よって、本論文は博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。