

学位論文題名

DNA-Templated Functional Nanostructures

(DNAを鋳型にして作製した機能性ナノマテリアルに関する研究)

学位論文内容の要旨

DNA not only affords informational gene codes for almost all known forms of life, but also has served as a platform for templated synthesis of nanostructures. The small size (2 nm in width) and rich chemical functionality of DNA allows for assembling a range of materials of interest into nanostructures. It can either provide a microenvironmental for metal nanoparticle growth, or direct the assembly of interactive nanoparticles and molecules into functional nanowires. The programmable nature of DNA may further facilitate control over the construction of nanostructures, often resulting in predetermined structures and properties. Through this thesis, the author seeks to prepare DNA-templated functional nanostructures that may also incorporate DNA's structural, optical and binding properties, so that the synthesis needs only minimal efforts, and the resultant nanostructures are multifunctional and suitable for straightforward applications. ssDNA strands are used for templated synthesis of metal and metal/semiconductor hybrid nanoparticles, which are demonstrated to exhibit optical properties and photocatalytic activity, respectively. On the other hand, a dsDNA serves for templated fabrication of electrical nanowires, which are composed of metal and conducting polymer building blocks.

Chapter 1 summarizes the recent advances in the DNA-templated fabrication of functional nanostructures, with focus on the ssDNA-templated nanoparticles and the dsDNA-templated nanowires. This chapter also provides an overview of the research field, and inspires the design and synthesis of functional nanostructures with predictable structures.

Chapter 2 begins with the brief introduction of the film photography using AgX (X = Cl, Br, I), which involves photo-induced formation of silver nanostructures. This chapter also describes the use of DNA in modulating the growth of silver nanostructures converted from AgCl under UV irradiation in an aqueous buffer solution. The formation of monodispersed silver nanoparticles (AgNPs) of 20 nm in diameter was observed after photoreduction for 5 min. The AgNPs were further characterized to be DNA-functionalized, and showed fluorescence and surface-enhanced Raman scattering (SERS) properties. Their uses in dualmodal bioimaging were demonstrated.

In Chapter 3, a detailed mechanistic study on the formation of AgNPs is described. In this study, the effects of pH and ionic strength the formation of AgNPs were investigated. The time courses of absorbance, morphology and size were recorded to discuss the photo-induced solid-to-solid phase transformation. Finally, various commonly used stabilizing ligands were examined in the photoconversion of AgCl to compare their roles with that of DNA.

Chapter 4 includes the preparation, characterization and photocatalytic application of Ag/AgCl hybrid nanostructures. The Ag/AgCl nanostructures were synthesized by short-term photoreduction of AgCl in the presence of DNA. The dependences of their structure, size zeta potential and photocatalytic activity on DNA sequence were studied. Under visible light, the Ag/AgCl nanostructures exhibited high photocatalytic activity due to the plasmonic effect of silver nanostructures involved. The nanostructures also showed different photocatalytic activity in the presence of differently charged organic compounds. The higher activity of these DNA-templated Ag/AgCl nanostructures was attributable to the preferential electrostatic adsorption, and fast photodecomposition of the organic compounds on the surfaces of the Ag/AgCl nanostructures. Their use in photocatalytic killing of cancer cells was also clarified.

In Chapter 5, preparation and characterizations of DNA-templated electrical nanowires are described. Polyaniline nanowires, gold nanoparticle (AuNP)/polyaniline-alternated hybrid nanowires were fabricated based on the electrostatic adsorption of the conducting building blocks onto a stretched dsDNA template. Point-contact current imaging atomic force microscopy (PCI-AFM) characterizations revealed novel charge transport in both nanowires. The AuNP/polyaniline-alternated hybrid nanowires exhibited a Coulomb blockade effect, probably be due to their metal/polymer-alternated configuration resembling that of a one-dimensional array of multitunnel junctions, while a rectification effect was observed in the polyaniline nanowires, attributable to the formation of Schottky barrier at the interface between the polyaniline and the metallic PCI-AFM tip.

Chapter 6 summarizes the importance and originality of this research, and the concluding remarks.

学位論文審査の要旨

主査	教授	村越	敬
副査	教授	居城	邦治
副査	教授	稲辺	保
副査	教授	覚知	豊次
副査	准教授	新倉	謙一

学位論文題名

DNA-Templated Functional Nanostructures

(DNAを鋳型にして作製した機能性ナノマテリアルに関する研究)

DNA は生命の遺伝暗号情報を保持する物質であるが、近年はナノ構造の合成のためのプラットフォームとしても用いられている。DNA はその小さいサイズ (幅 2nm) と多彩な化学機能で、幅広い機能性材料をナノ構造に集積することを可能にする。そのような機能は、金属ナノ粒子の成長のための微環境を与え、特異的な相互作用によりナノ粒子や分子を機能性ナノワイヤーへと集積させることができる。DNA のプログラム可能な性質はナノ構造の構築に対する制御をさらに容易にすると考えられ、予め定められた構造や特性を作製できると期待されている。本論文では、DNA の構造特性、光物性そして結合特性を組み合わせることで、DNA を鋳型として機能性ナノ構造を作製する手法について検討を行っている。この手法により最小限の合成で作製したナノ構造は、多機能性と応用への適応性を併せ持つ。一本鎖 DNA を用いて、金属と金属/半導体ハイブリッドナノ粒子を鋳型合成し、それらの光学特性と光触媒活性を調べている。また、二重鎖 DNA を鋳型として、金属と導電性高分子をビルディングブロックに用いた導電性ナノワイヤーを作製している。

第 1 章では、一本鎖 DNA を鋳型にしたナノ粒子や二重鎖 DNA を鋳型にしたナノワイヤーに着目して、DNA を鋳型とした機能性ナノ構造の作製について最近までの動向についてまとめている。この章では研究分野の概要を俯瞰することで、予測できる構造と機能性ナノ構造のデザインとその合成について述べている。

第 2 章では、ハロゲン化銀を用いた乾板写真について紹介し、銀ナノ構造の光誘起形成について言及している。またこの章では、緩衝水溶液中で紫外線照射下、塩化銀を還元して銀のナノ構造の成長を制御するのに DNA が使えることに言及している。5 分間の光還元反応によって、直径 20 nm の単分散の銀ナノ粒子の形成できることを見出している。銀ナノ粒子は DNA で特徴づけられる特性や、蛍光発光や表面増強ラマン (SRS) 活性を有していることを明らかにした。これらの機能による二重染色イメージングへの応用について論じている。

第 3 章では、銀ナノ粒子の形成メカニズムについて論じている。そのために、pH やイオン強度が銀ナノ粒子の形成に及ぼす影響について調べ、可視吸収強度、形状、サイズの経時変化を調べて、固体から固体への光誘起転移について議論している。種々の表面リガンドを用いて塩化銀の光変換を行い、DNA の表面安定化効果と比較することで、リガンドへの効果を明らかにした。

第4章では、銀／塩化銀ハイブリッドナノ構造の合成法、分析法、光触媒への応用について言及している。銀／塩化銀ナノ構造は、DNA の存在下で塩化銀に短時間光還元反応によって合成している。得られたナノ構造の形状、サイズ、表面電位、光触媒能の DNA の塩基配列依存性が調べられた。可視光照射下で銀／塩化銀ナノ構造は高い光触媒活性を示し、それは含まれる銀ナノ構造のプラズモンに由来することを明らかにしている。ナノ構造は異なる電荷を持つ化合物に対して異なる光触媒活性を示した。DNA を鋳型にした銀／塩化銀ナノ構造の高い活性は、静電的な吸着と銀／塩化銀ナノ構造の表面で起きる有機物の素早い光分解に因るものであり、また、ガン細胞の光触媒殺細胞効果を明らかにした。

第5章では、DNA を鋳型にした導電性ナノワイヤーの作製と分析について論じている。ポリアニリンや金ナノ粒子を伸長固定化した二重鎖 DNA 上に静電的に吸着させることで、金ナノ粒子／ポリアニリン交互ハイブリッドナノワイヤーを作製している。Point-contact 電流像原子間力顕微鏡 (PCI-AFM) 解析によって、それらのナノワイヤーの新規な電荷輸送特性を明らかにした。金ナノ粒子／ポリアニリン交互ハイブリッドナノワイヤーはクーロン・ブロックード効果を室温で示した。金属と導電性ポリマーの交互構造がもたらす一次元マルチトンネル接合が形成していると結論している。ポリアニリンナノワイヤーでは、ポリアニリンと導電性カンチレバー間のショットキー・バリアーに基づくと思われる整流効果について論じている。

第6章では、第2章から第5章までの本学位論文における総括をしている。

これを要するに、著者は従来のトップダウンでは困難であるナノ構造を自己集合によって達成できることを示し、ナノ構造作製では鋳型法がいかに重要であるかを他に先駆けて見出したことを意味しており、今後のナノ構造の設計指針に貢献するところ大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格あるものと認める。