

O-01 宝田徹

理化学研究所 Kim 表面界面科学研究室

ttkrd@riken.jp



コロイドを DNA でつなぐ： 等方的なナノ粒子の異方的な自己集合

金属ナノ粒子の規則集合体は、孤立粒子やバルク状態と異なる光学特性や電磁気特性を示すことから、ナノ材料分野で関心を集めている。ナノ粒子集合体を構築するアプローチの1つとして、一本鎖 DNA で表面修飾したナノ粒子を、鋳型となる長鎖 DNA に二重鎖形成を介して結合させる方法がある。DNA の高い分子認識能に立脚したこの方法は、精密に粒子集合体を構築できる点で極めて有効であるが、簡便で操作性に優れた手法はまだ確立していない。本研究では、完全相補の二重鎖 DNA で表面修飾された金ナノ粒子が示す凝集挙動（非架橋凝集）を使って、ナノ粒子集合体を配向制御および構造変換することを試みた。この非架橋凝集は DNA の局所構造に鋭敏に応答する点に特徴があり、完全相補の二重鎖 DNA で表面修飾した粒子は高いイオン強度条件で凝集するが、粒子の最表面にわずかに一塩基のミスマッチまたは突出があると安定に分散する[1]。この特異なコロイド物性を利用して、ナノ粒子の集合体構造に変化を誘起した例を紹介する。

(1) ナノ粒子集合体の配向制御：粒子表面の DNA 二重鎖が完全相補の金ナノ粒子と末端ミスマッチの金ナノ粒子を連結して作製したヘテロな 3 量体は、非架橋凝集を誘起すると高い配向性を示して自己会合することが透過型電子顕微鏡で観察される[2]。たとえば、完全相補の粒子を両端に、末端ミスマッチの粒子を中央にもつ 3 量体は長軸方向に並び、末端ミスマッチの粒子を両端に、完全相補の粒子を中央にもつ 3 量体は短軸方向に並ぶ。

(2) ナノ粒子集合体の構造変換：DNA 修飾金ナノ粒子の線形集合体を作製し、その内部で非架橋凝集を起こすと構造変化が生じる。たとえば金ナノ粒子 3 量体は、表面 DNA が完全相補の場合のみ粒子間距離が短縮する[3]。100 量体以上の大きな線形集合体の場合は、粒子表面の DNA 二重鎖を完全相補にすると円盤状に収縮し、基板上にナノ粒子の 2 次元アレイを与える[4]。粒子の最表面に末端ミスマッチまたは一塩基突出があると、アレイ生成は強く抑制される。また、粒子表面の DNA 二重鎖の長さや粒子配置の間隔を適切に設計すると、構造異方性が発現する。

参考文献

- [1] K. Sato *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 8102–8103 (2003).
- [2] L. Yu *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **123**, 15293–15300 (2019).
- [3] Y. Akiyama *et al.*, *Small* **11**, 3153–3161 (2015).
- [4] S. Shiraishi *et al.*, *Adv. Mater. Interfaces* **5**, 1800189 (2018).