

DNA self-assemblyと結晶成長

田川 美穂

- 1)名古屋大学グリーンモビリティー連携研究センター
- 2)名古屋大学工学研究科マテリアル理工学専攻
材料工学分野結晶成長工学グループ

50nm

発表内容

- 経歴
- 自己組織化と自己集合
- DNAの特徴
- DNAタイルの結晶化
- DNAナノテクノロジー
- 結晶構造はどうやって決まるか？DNAとナノ粒子で構造のモデリング
- 脂質二重膜を用いたDNA被覆ナノ粒子の2次元結晶化

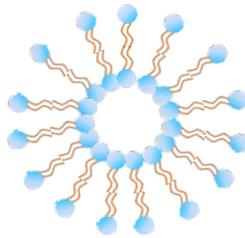
経歴

- 1995年 早稲田大学理工学部 応用物理学科入学
- 1999年 早稲田大学大学院理工学研究科物理学及応用物理学専攻入学
表面物理の研究に携わり、**ナノ**の世界に魅せられる
- 2001年 (株)日立製作所入社
- 2003年 東京大学大学院総合文化研究科広域科学専攻生命環境科学系(物理)
DNA Self-assemblyの魅力にはまる
- 2007年 博士の学位取得(東京大学)
- 2008年 科学技術振興機構(JST)さきがけ研究員
- 2009年 渡米 Brookhaven National Lab., Center for Functional Nanomaterials (NY)
- 2012年 帰国 名古屋大学工学研究科マテリアル理工学専攻

様々なスケールの Self-Assembly

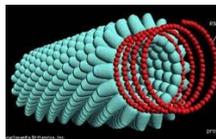


ナイロン(+)とテフロン(-) cm
mm
 10^{-2}



ベシクル

<http://www.blog.gurukpo.com/tobacco-mosaic-virus>

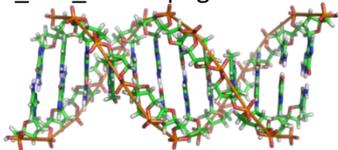


ウイルス

μm

10^{-6}

http://www.newworldencyclopedia.org/entry/File:A-DNA,_B-DNA_and_Z-DNA.png



DNA

nm

10^{-9}

Å

10^{-10}

Self-Assemblyの特徴

1. 可逆プロセス
2. 構成成分は予め系内に存在
3. 構成成分のデザインにより人為的制御可能

By G. Whitesides

自己組織化と自己集合

Self-organization

- ・時空間周期性
- ・熱力学的平衡から遠い
- ・要素の大きさより2-5桁大きい

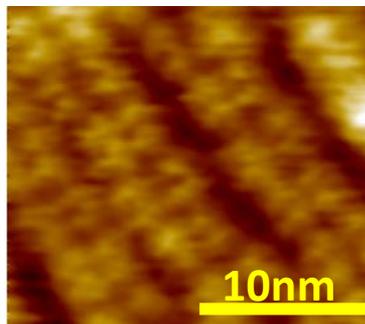


<http://www.kobeymca.org/ys/index.cgi?page=6>

<http://www.oasis-nature.jp/photos/search/themes/405c1ff8-0dd3-bf45-1cf8-c10d18e541ec/match/part/type/all/page/153/itemCount/19>

Self-assembly

- ・空間周期性
- ・熱力学的平衡近傍
- ・要素の大きさ



自己組織化

複数の要素(個)からなるシステムが時間Self-Assemblyと共に何らかの意味で自発的に秩序化する過程

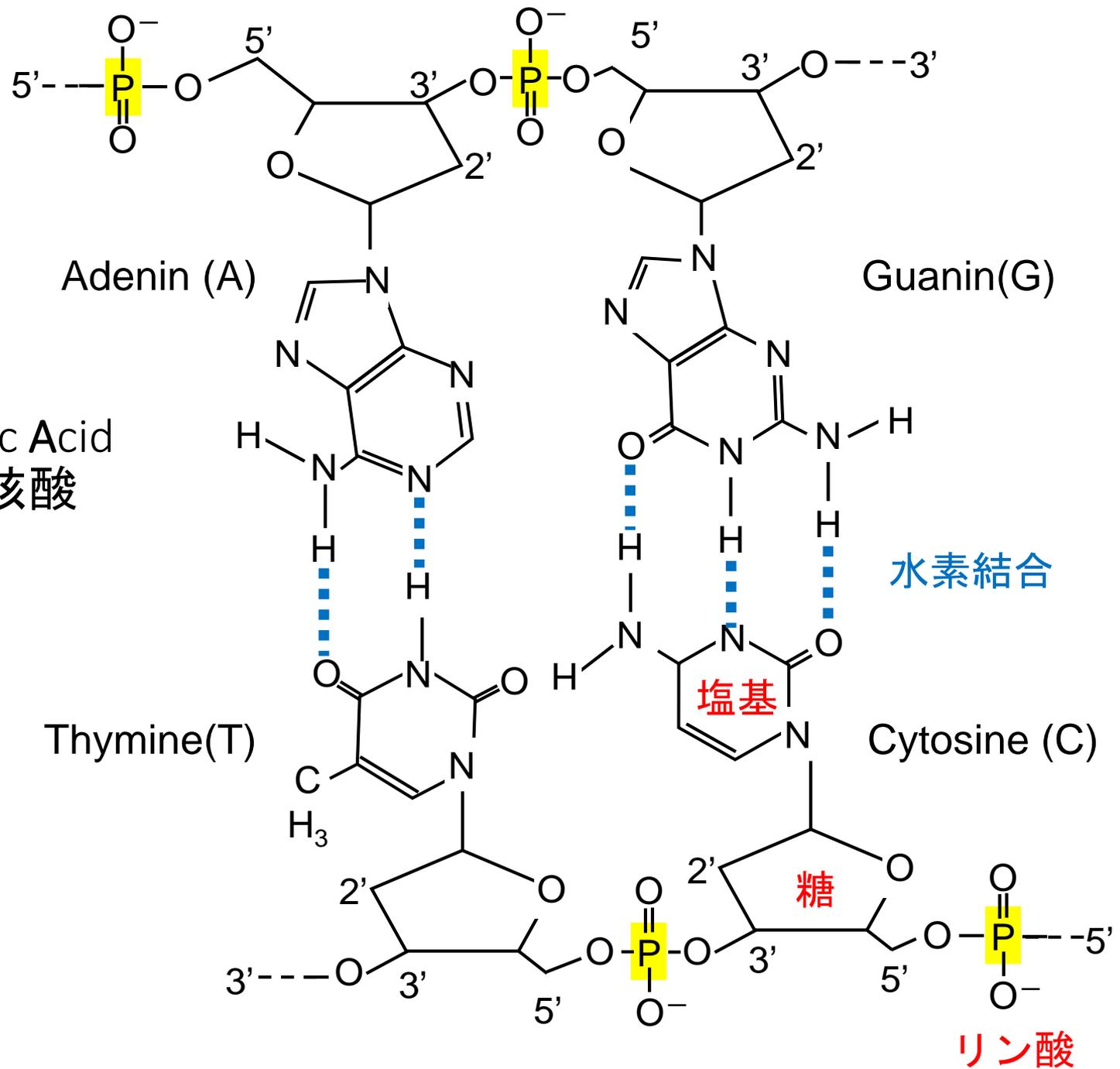
自己集合

熱平衡近傍の自己組織化

直訳

直訳

DeoxyriboNucleic Acid
デオキシリボ核酸



DNA二重螺旋安定化に寄与する結合力

1. 水素結合

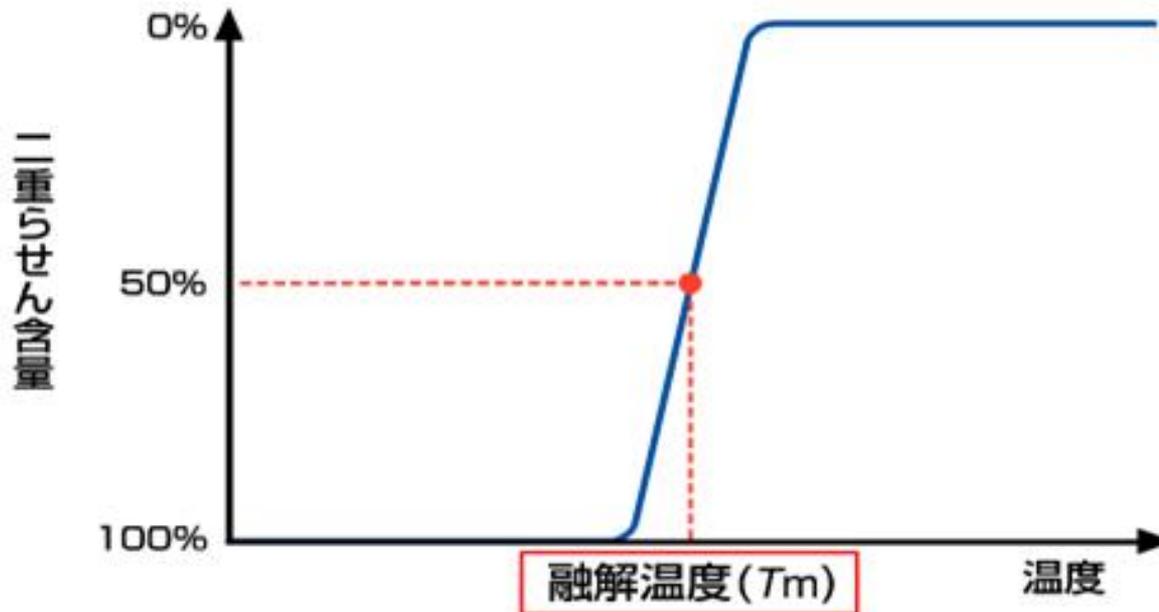
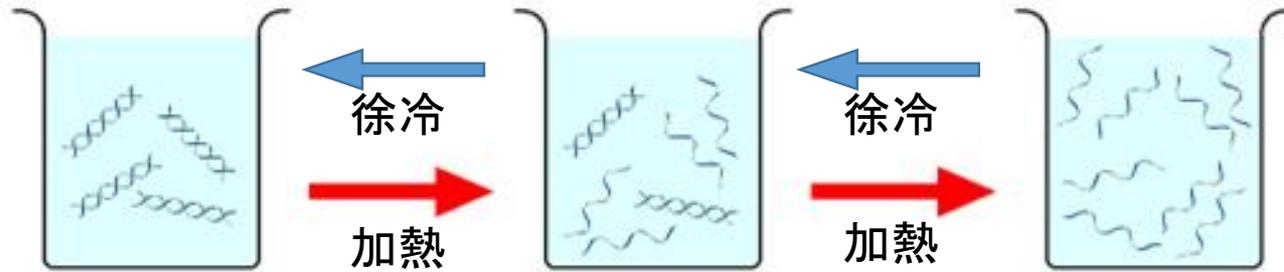
ファンデルワールス力 1 kJ/mol程度 < 水素結合 10~40 kJ/mol << 共有結合 500 kJ/mol程度

2. スタッキング(積み重ね)相互作用

- ・ π - π 相互作用(芳香環の間に働く相互作用)
- ・疎水結合(疎水性分子同士が水にはじかれ、集合する現象)

DNAの融解とハイブリダイゼーション

融解温度



可逆反応

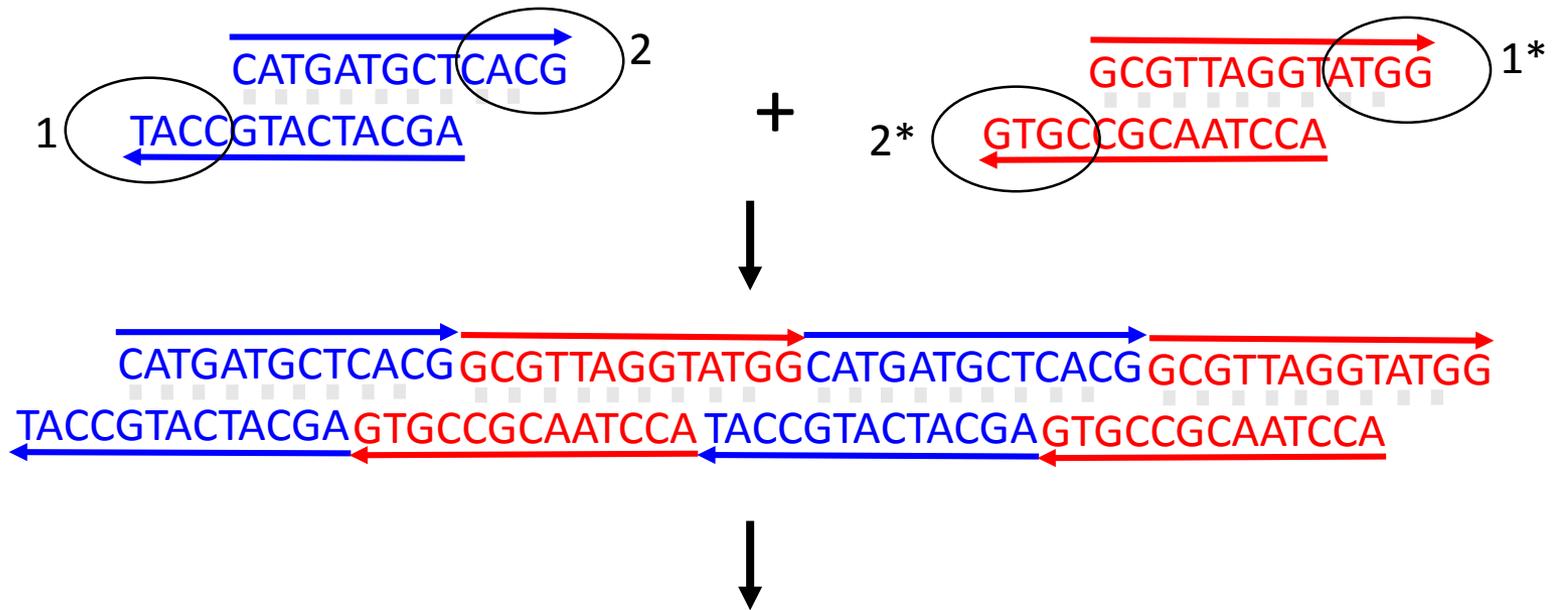
DNAの高次構造

DNA二重鎖:

・枝分かれしていない直線状の分子



・両端に粘着末端を持つDNA二重鎖

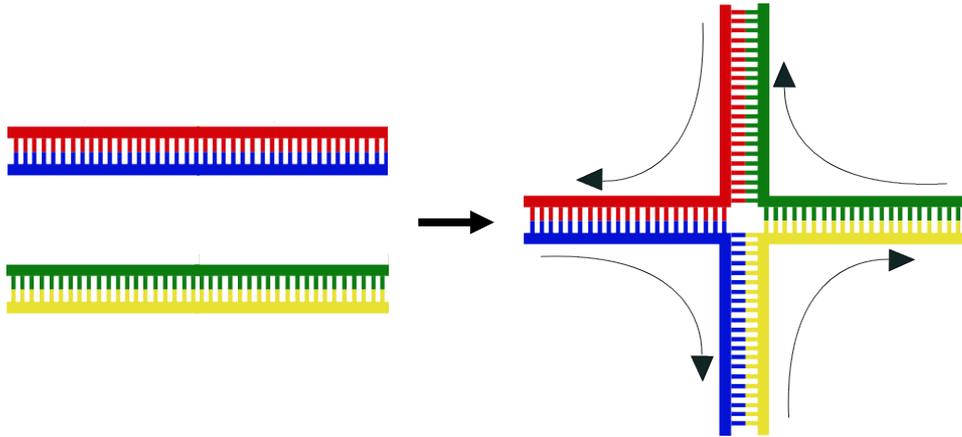


二次元、三次元の複雑な構造を作るには“枝分かれした結合部”が必要

DNAの枝分かれ結合

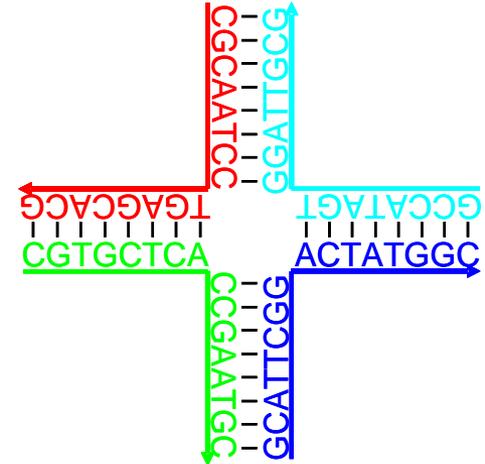
Holliday junction:

相同的組み換えの際に中間体として現れる



配列の対称性あり

結合部が動かない
枝分かれ結合

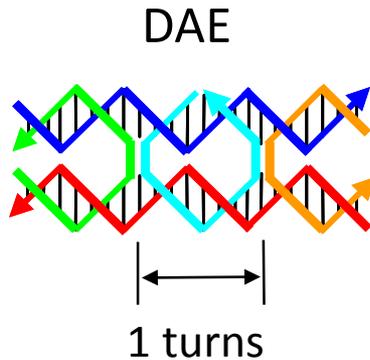


配列の対称性なし

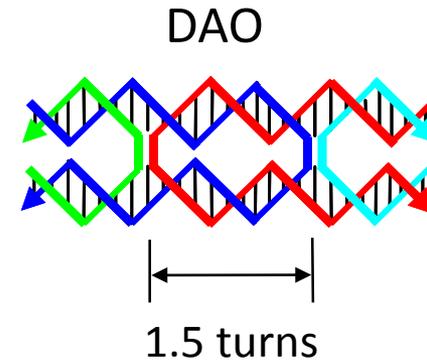
Seeman, N.C., J Theor Biol. (1982)

DNA double-crossover (DX) tile

Fu, T.J. and Seeman, N.C., *Biochemistry* (1993)



Double-crossover Antiparallel molecule
separated by Even numbers of half-turns



Double-crossover Antiparallel molecule
separated by Odd numbers of half-turns

- ・枝分かれ結合を二つ含むことで、DNAに硬さを持たせることができる
- ・平面を敷詰められることから“DNAタイル”と呼ばれる

DNAタイルの結晶化

.....

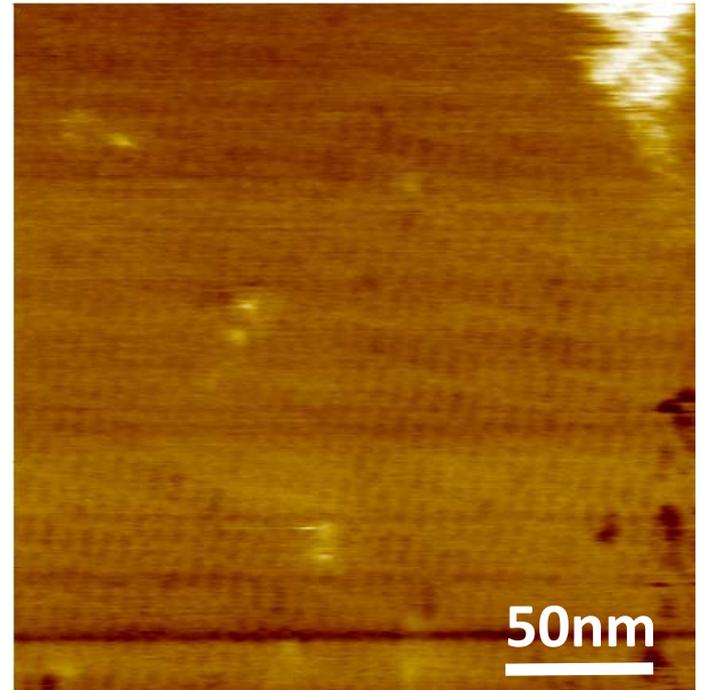
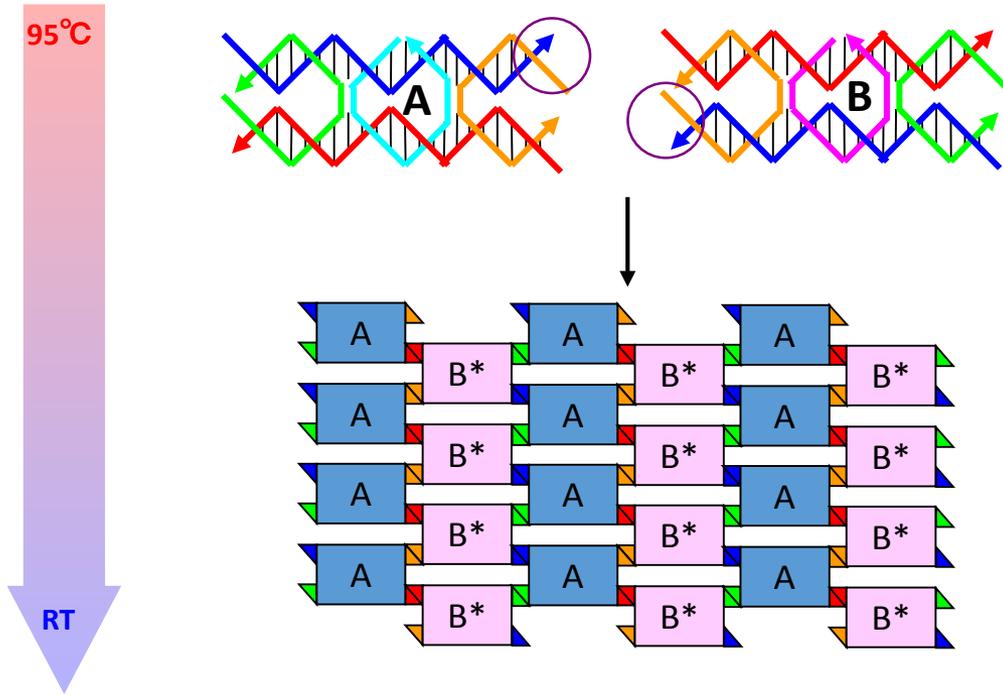


Photo-cross-linked DNA tile arrays

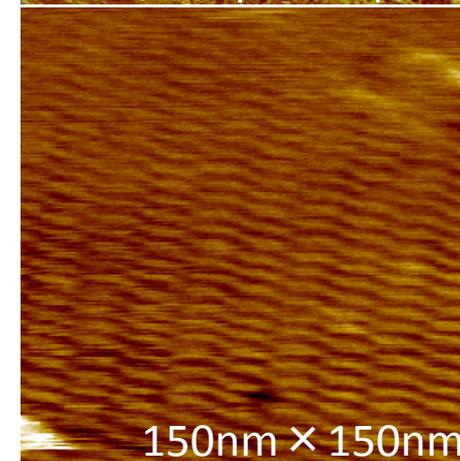
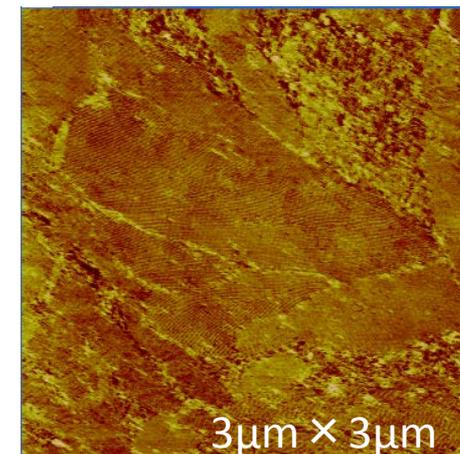
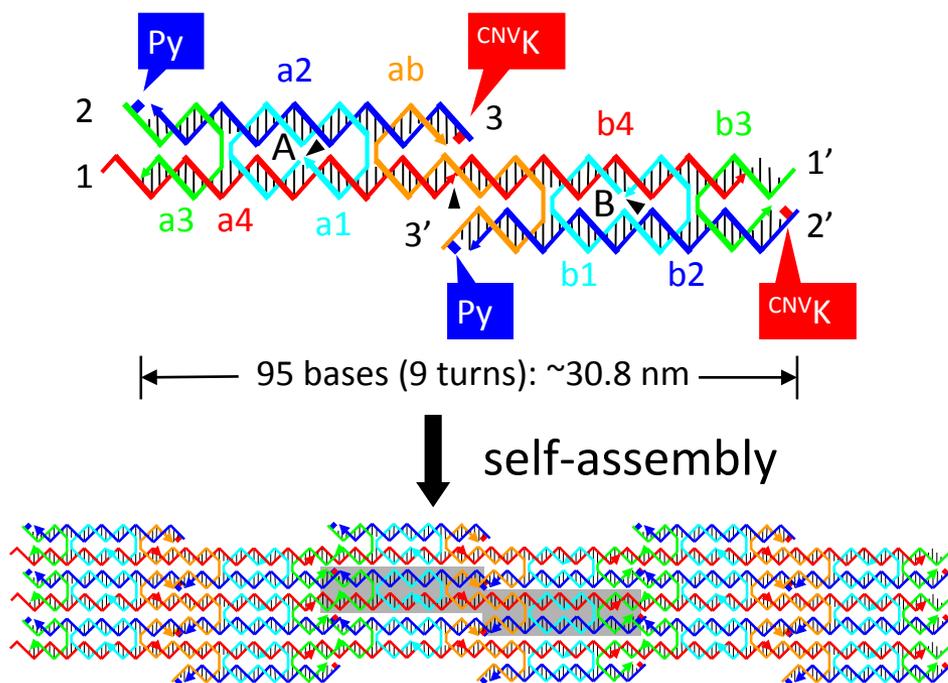
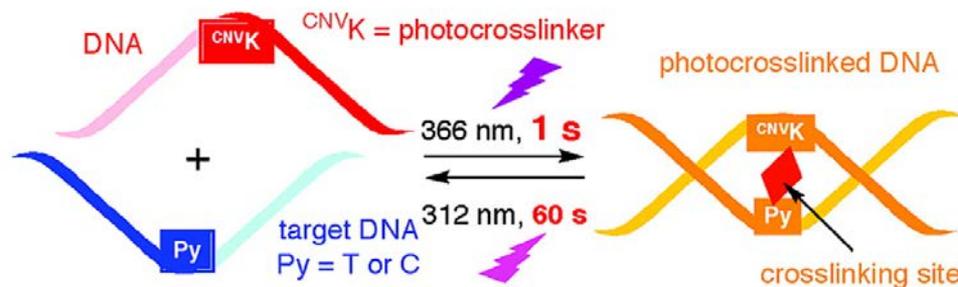


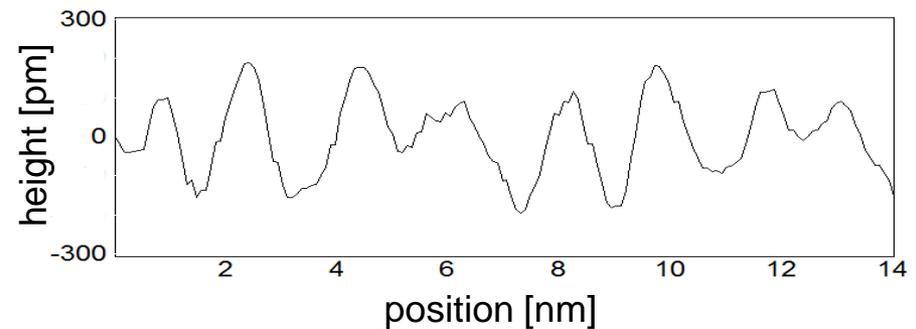
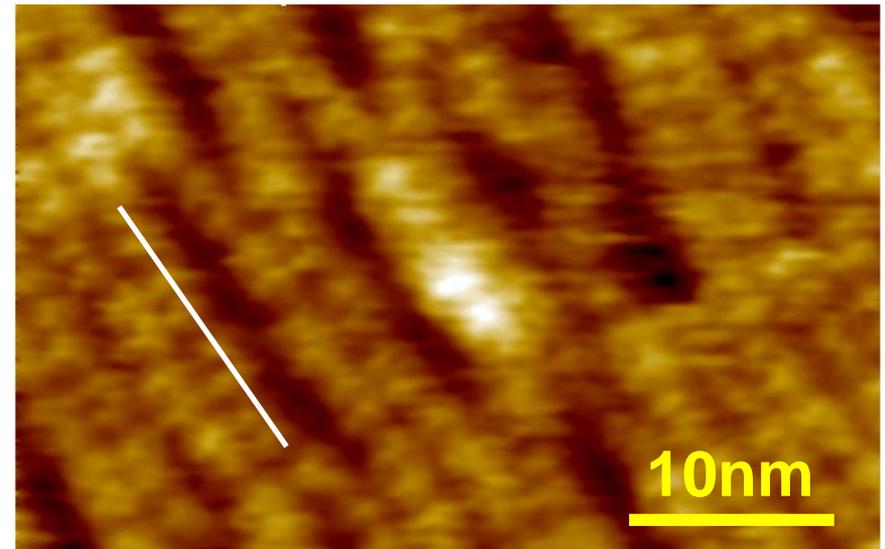
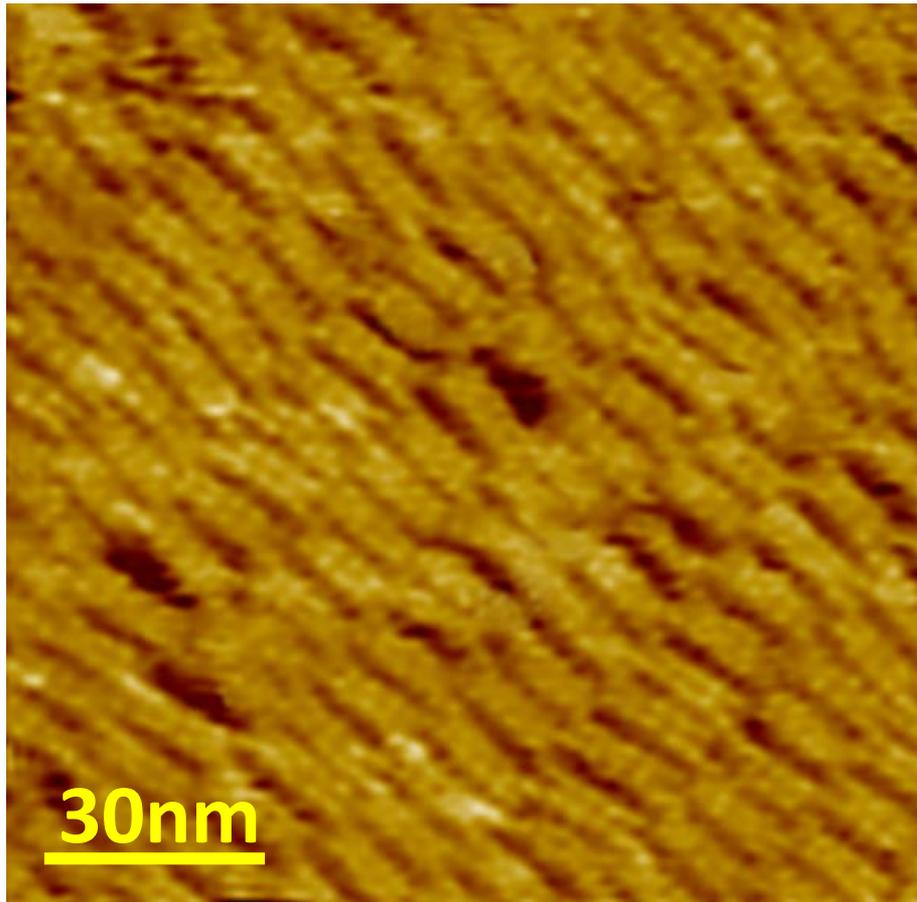
Photo-cross-linked DNA tile arrays after heating at 70°C
 [M. Tagawa et al., *Soft Matter* (2011), 7, 10931]



[Y. Yoshimura and K. Fujimoto, *Org. Lett.* 2008, 10(15), 3227]

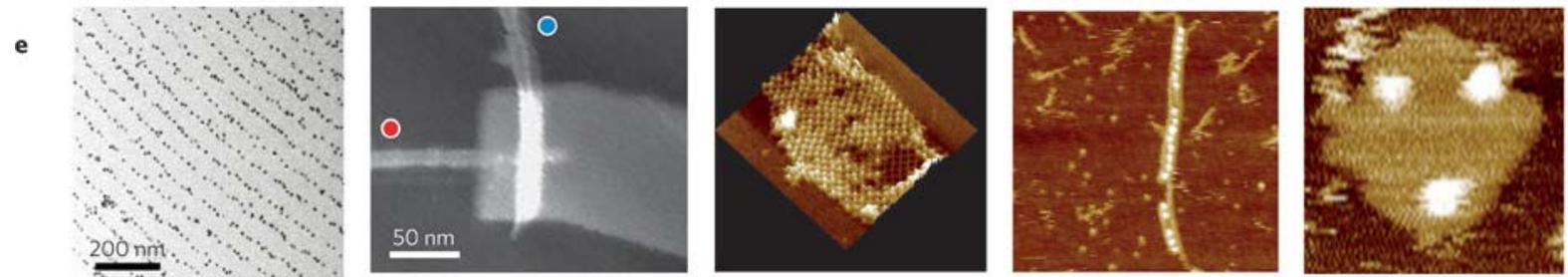
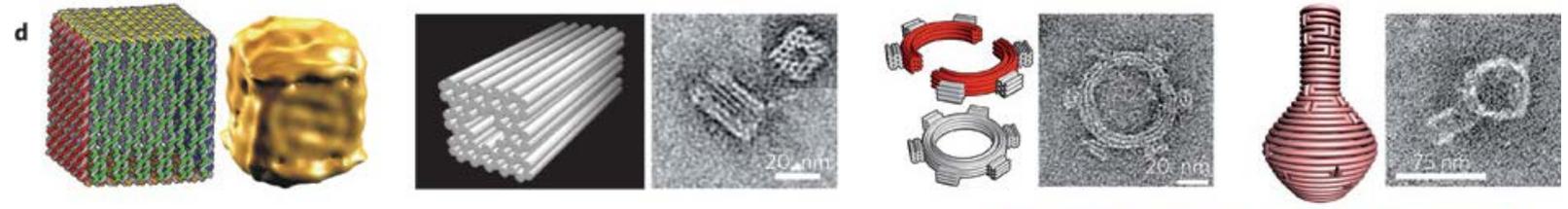
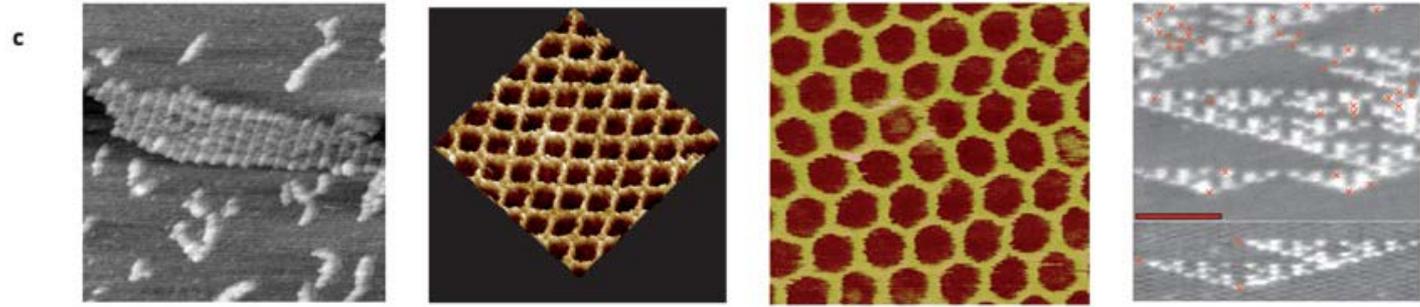
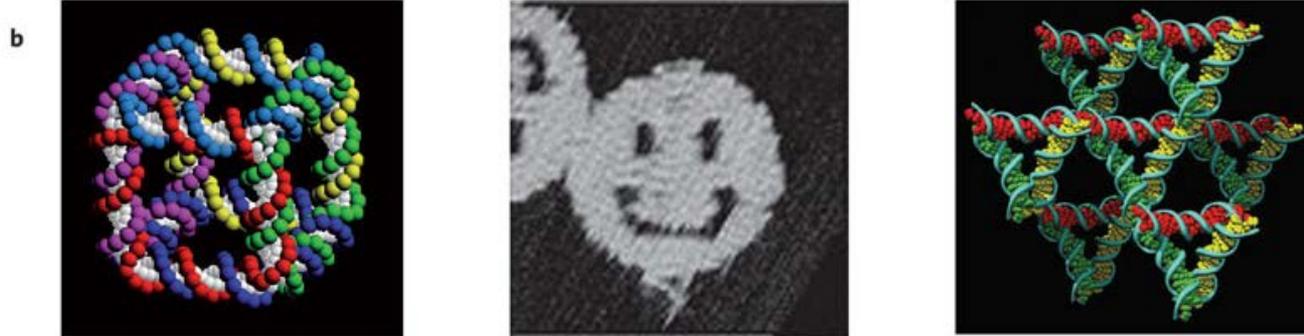
CNVK: 3-cyanovinylcarbazole nucleoside

FM-AFMによるDNAタイルアレイの 高分解能測定



Frequency **M**odulation **A**tomic **F**orce **M**icroscopy
(Collaboration with NICT & JEOL)

Structural DNA Nanotechnology





<https://www.youtube.com/watch?v=5yH5LTxxFzk>

結晶構造は何でできるか？

周期表と結晶形

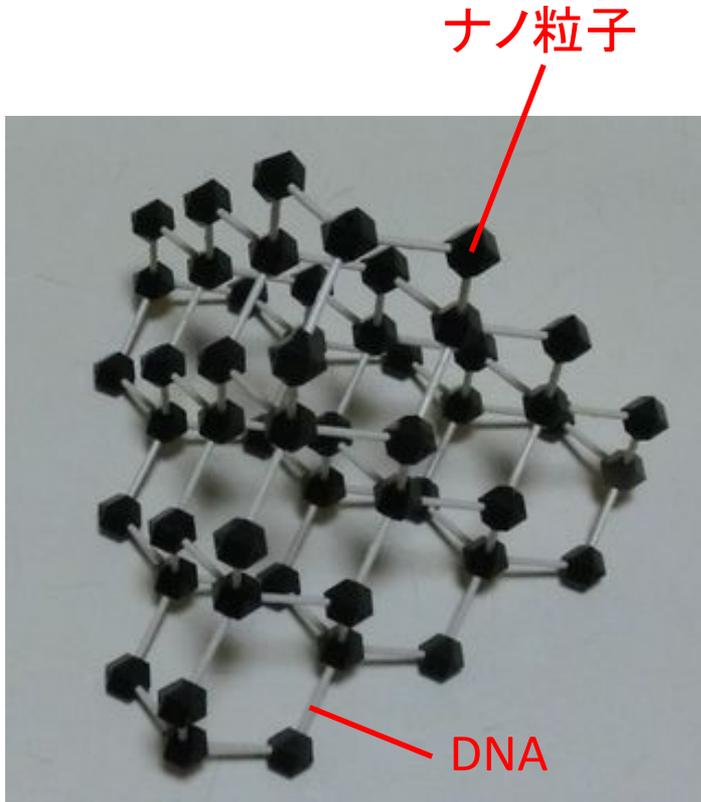
結晶形

金属
 非金属

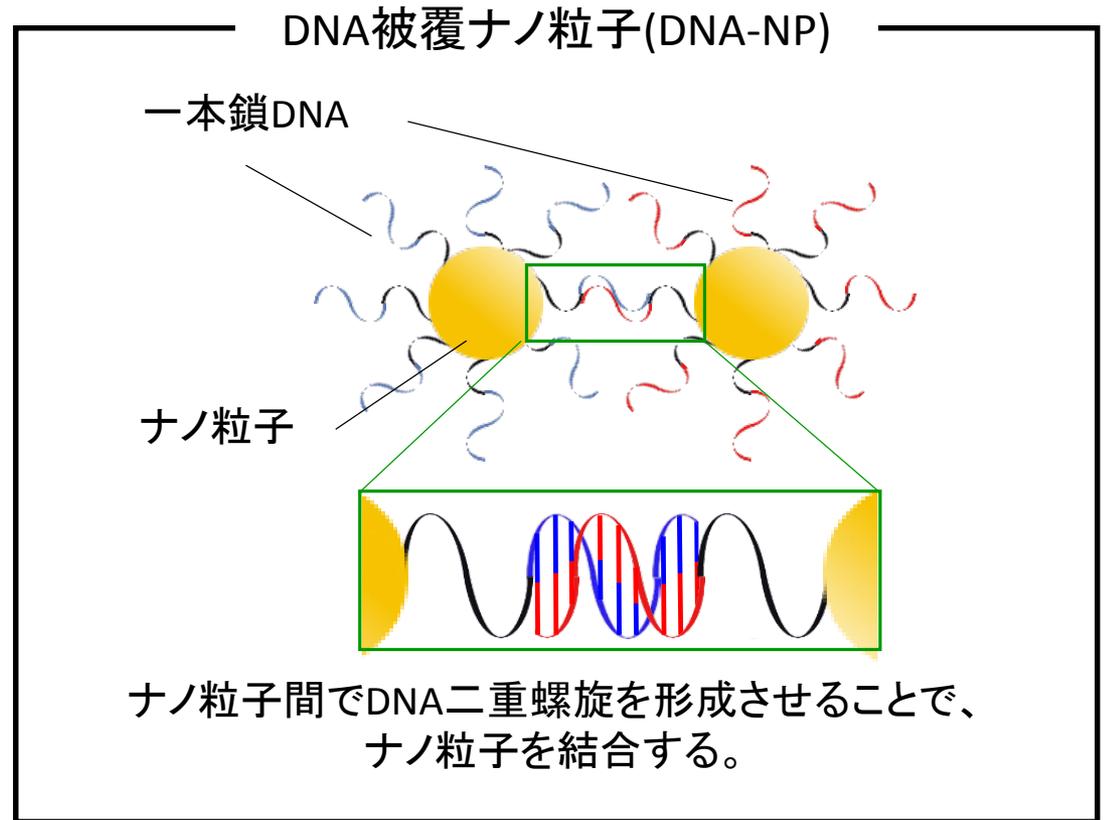
- | | | | |
|---|--------|---|----------|
|  | 立方格子 |  | ダイヤモンド格子 |
|  | 面心立方格子 |  | 菱面体格子 |
|  | 体心立方格子 |  | 正方格子 |
|  | 六方格子 |  | 斜方格子 |
|  | 最密六方格子 |  | 単斜格子 |

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 |
|-------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|
| 1 H | 2 He | | | | | | | | | | | | | | | | 2 He |
| 3 Li | 4 Be | | | | | | | | | | | 5 B | 6 C | 7 N | 8 O | 9 F | 10 Ne |
| 11 Na | 12 Mg | | | | | | | | | | | 13 Al | 14 Si | 15 P | 16 S | 17 Cl | 18 Ar |
| 19 K | 20 Ca | 21 Sc | 22 Ti | 23 V | 24 Cr | 25 Mn | 26 Fe | 27 Co | 28 Ni | 29 Cu | 30 Zn | 31 Ga | 32 Ge | 33 As | 34 Se | 35 Br | 36 Kr |
| 37 Rb | 38 Sr | 39 Y | 40 Zr | 41 Nb | 42 Mo | 43 Tc | 44 Ru | 45 Rh | 46 Pd | 47 Ag | 48 Cd | 49 In | 50 Sn | 51 Sb | 52 Te | 53 I | 54 Xe |
| 55 Cs | 56 Ba | ランタノイド | 72 Hf | 73 Ta | 74 W | 75 Re | 76 Os | 77 Ir | 78 Pt | 79 Au | 80 Hg | 81 Tl | 82 Pb | 83 Bi | 84 Po | 85 At | 86 Rn |
| 87 Fr | 88 Ra | アクチノイド | 57 La | 58 Ce | 59 Pr | 60 Nd | 61 Pm | 62 Sm | 63 Eu | 64 Gd | 65 Tb | 66 Dy | 67 Ho | 68 Er | 69 Tm | 70 Yb | 71 Lu |
| | | | 89 Ac | 90 Th | 91 Pa | 92 U | 93 Np | 94 Pu | 95 Am | 96 Cm | 97 Bk | 98 Cf | 99 Es | 100 Fm | 101 Md | 102 No | 103 Lr |

ナノ粒子とDNAで結晶モデリング



<http://polyhedra.cocolog-nifty.com/blog/2013/01/hgsb-6f54.html>



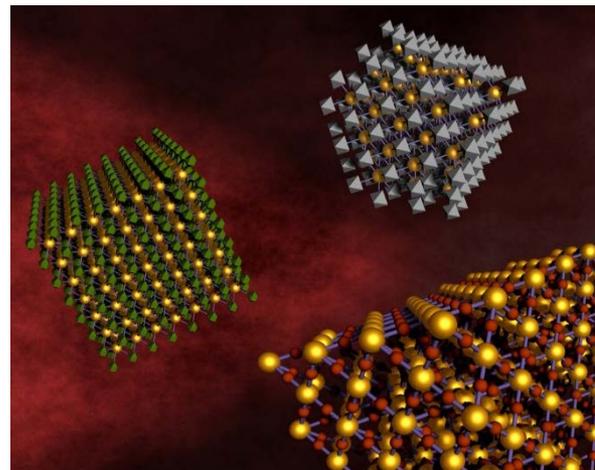
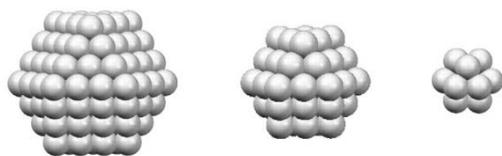
結合手を設計できれば、結晶構造の制御が可能。

既存の物質から新しい性質を創造する

光学的、電氣的、磁氣的、触媒的に新奇な性質



サイズ効果の利用、物質を複合することによる相乗効果の利用



<http://www.bnl.gov/cfn/news/news.php?a=11581>



ナノ～メゾスコピック領域の構造は物質の性質と強く関係する



ナノ～メゾスコピック領域の物質の構造制御の方法論の確立の重要性

対象とする領域

0.1nm 1nm 10nm 100nm 1 μ m 10 μ m 100 μ m

ナノ粒子

コロイド粒子・コロイド次元

メソスコピック領域

表面効果

量子効果

ナノ粒子：種類とサイズによる色の変化

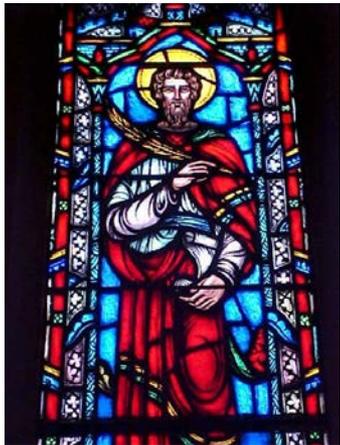
金ナノ粒子



銀ナノ粒子



http://www.tedpella.com/gold_html/goldsols.htm



教会のステンドグラス

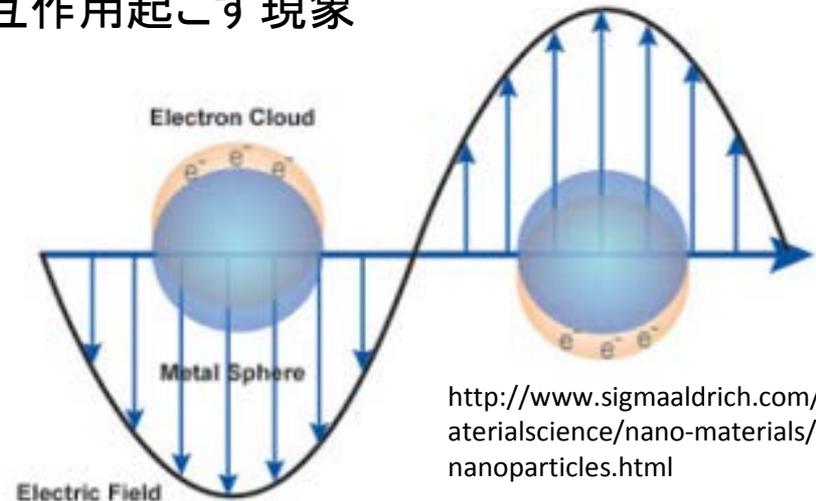
<http://nano-tech.blogspot.jp/p/history.html>



Lvcurqus Cup

<http://www.theengineer.co.uk/news/optoelectronics-research-inspired-by-stained-glass/1003817.article>

表面プラズモン共鳴：金属中の電子が光と相互作用起こす現象



<http://www.sigmaaldrich.com/japan/materialscience/nano-materials/silver-nanoparticles.html>

構造色：幾何学的な構造に起因する色。耐退色性。

Rayleigh散乱

光の波長よりも小さいサイズの粒子による光の散乱

$$k_s = \frac{2\pi^5}{3} n \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right)^2 \frac{d^6}{\lambda^4}$$

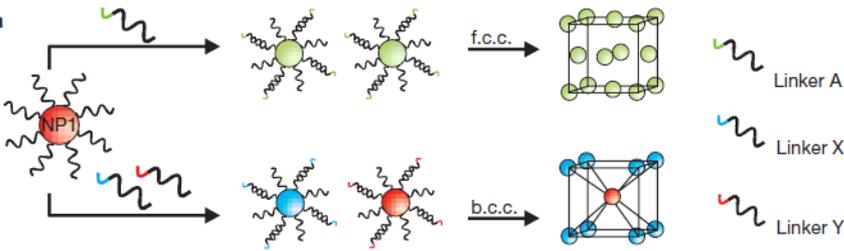
k_s :散乱係数 n :単位体積当たりの粒子数 m :粒子の屈折率 d :粒子径 λ :波長

➤ k_s が小さいと透明度が上がり、大きいと濁る



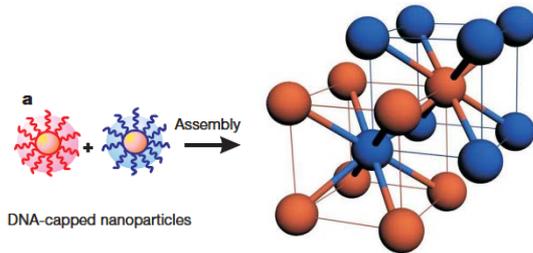
<http://www.ryuto.jp/product/index.html>

DNA-mediated Nanoparticle Assembly



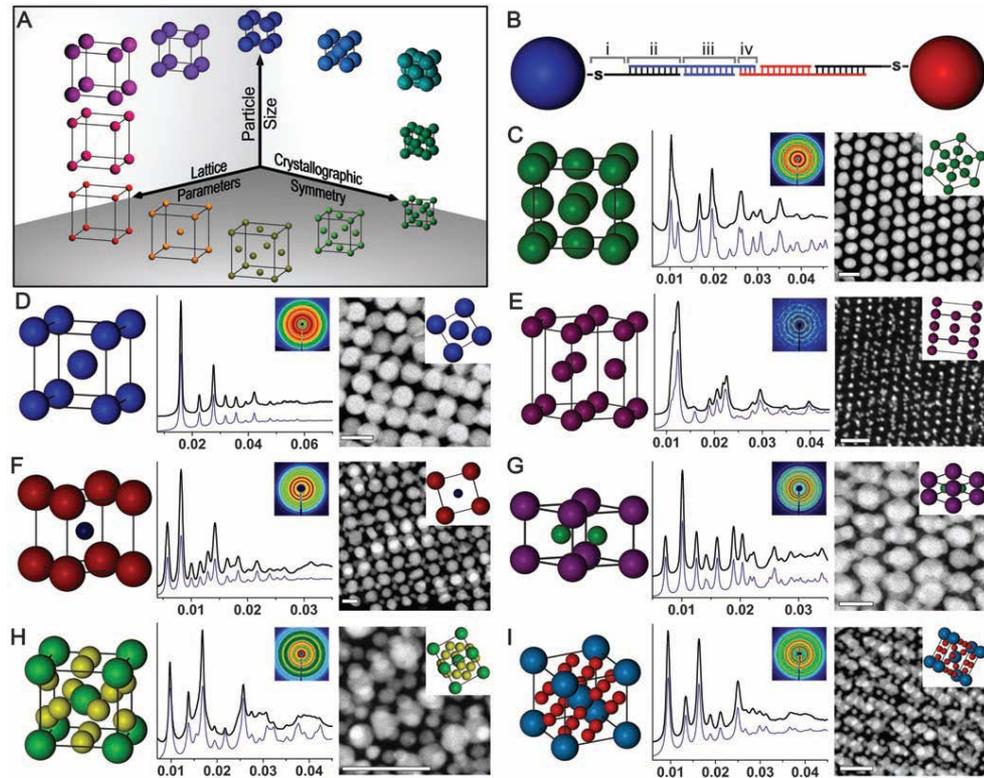
DNA-programmable nanoparticle crystallization

S. Y. Park et al. *Nature* 451, 549-552 (2008)



DNA-guided crystallization of colloidal nanoparticles

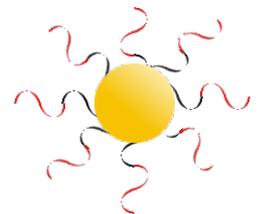
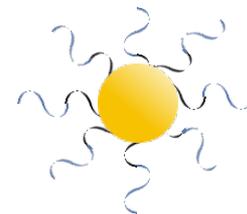
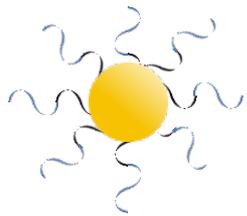
Oleg Gang et al. *Nature* 451, 549-552 (2008)



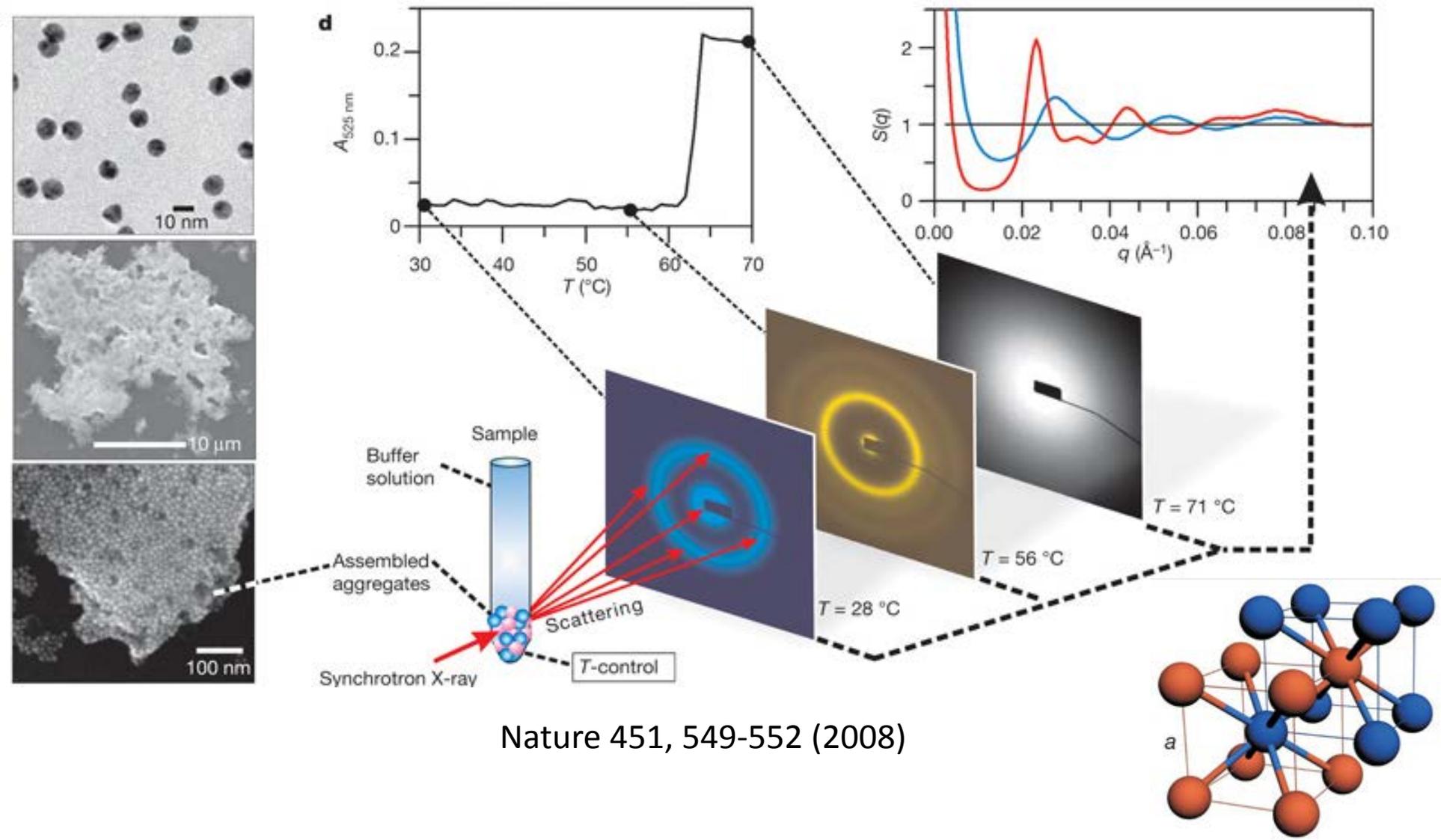
Nanoparticle Superlattice Engineering with DNA

Chad A. Mirkin et al. *Science* 334, 204-208 (2011)

サンプル



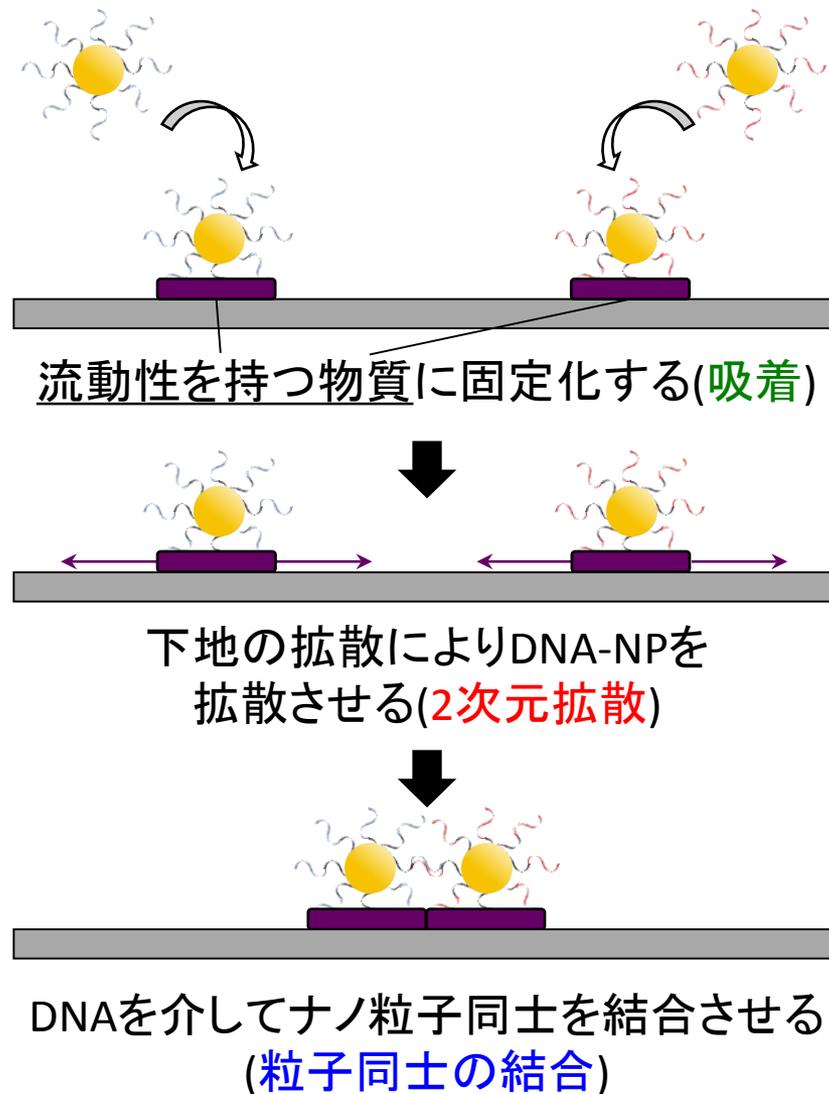
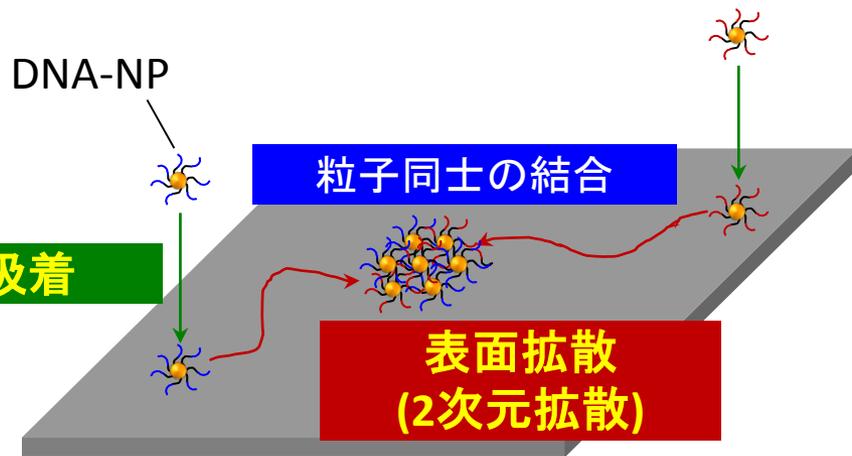
Small-Angle X-ray Scattering X線小角散乱



Nature 451, 549-552 (2008)

DNA被覆ナノ粒子の2次元結晶化

基板への吸着と表面拡散による
DNA-NPの2次元結晶化の模式図

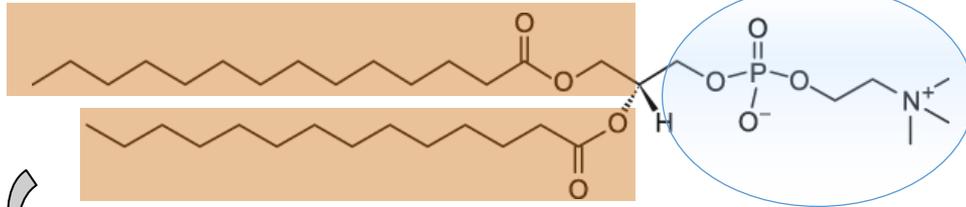


脂質二重膜

脂質分子(DMPC)の構造

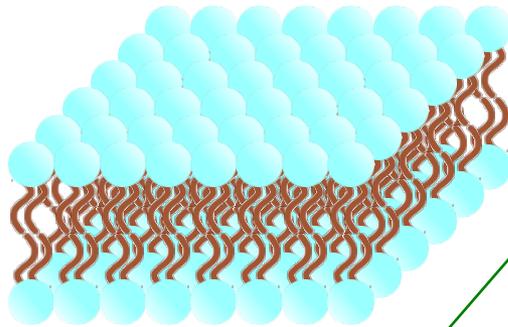
疎水基

親水基



液中

脂質二重膜



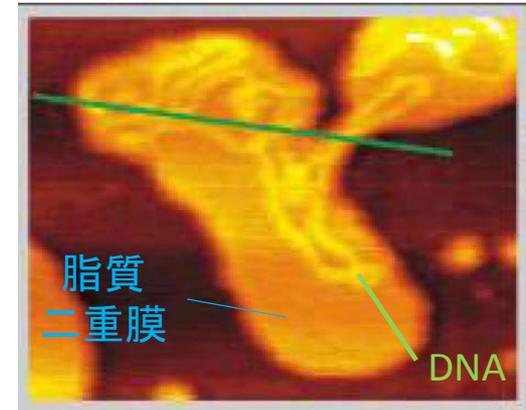
- ・DNAとの親和性
- ・平面内の流動性

液晶相の脂質分子は高い流動性を示す。
($10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$: 1秒間に $2 \mu\text{m}$ 程度移動する)

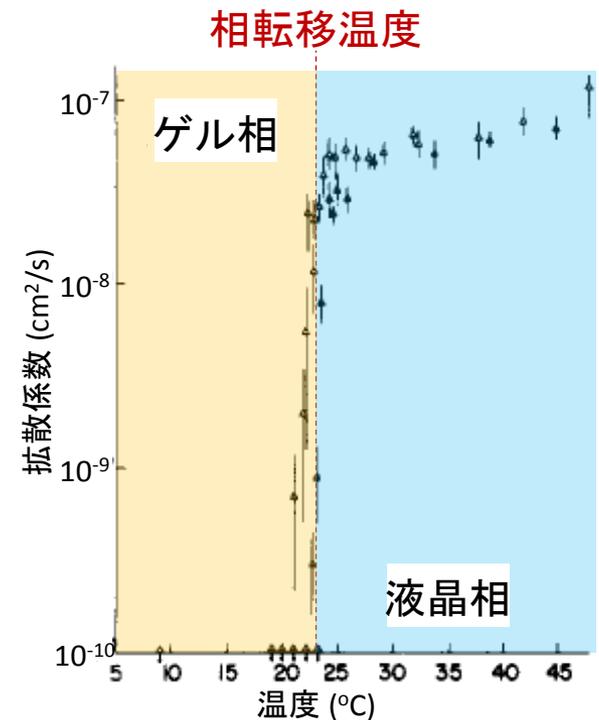
Z. V. Leonenko *et al.*, *Langmuir*, **18** (2002) 4873-4884.

E. Wu *et al.*, *Biochem.*, **16** (1977) 3936-3941.

脂質二重膜に吸着したDNA^[3]



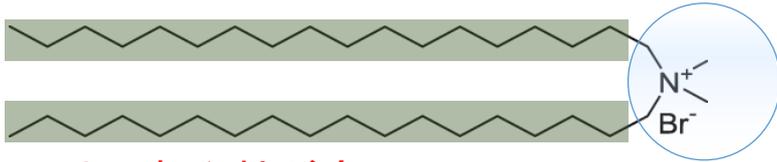
DMPCの拡散係数の温度依存性^[4]



実験方法

脂質二重膜

- 脂質分子: Dimethyl dioctadecyl ammonium bromide (DDAB)

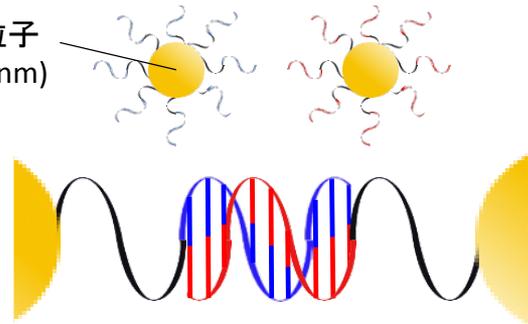


※DNAとの親和性が高い
カチオン性の脂質の一つ。

- 相転移温度: 55°C^[4]
- 製膜方法: ベシクルフュージョン法
- 基板: マイカ

DNA被覆金ナノ粒子(DNA-AuNP)

金ナノ粒子
(直径12 nm)

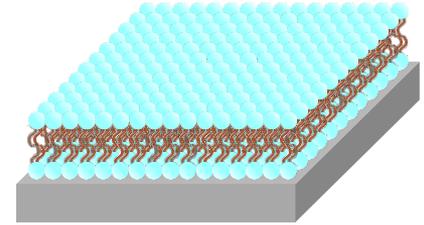


DNA二重螺旋の対となる2種類の一本鎖DNA
を金ナノ粒子に別々に被覆した。

観察

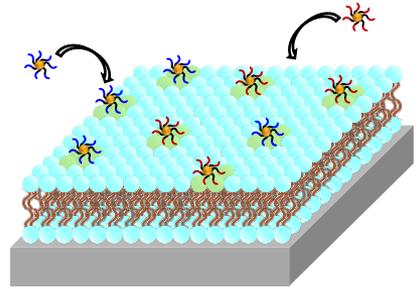
原子間力顕微鏡(AFM)による液中観察。

1. 基板の上に脂質二重膜を作製



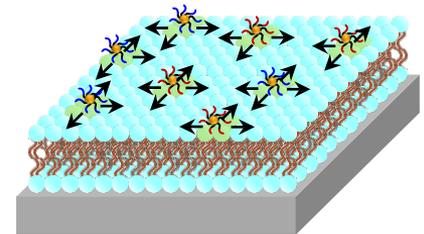
2. DNA-AuNPを滴下

DNA-AuNPの
吸着



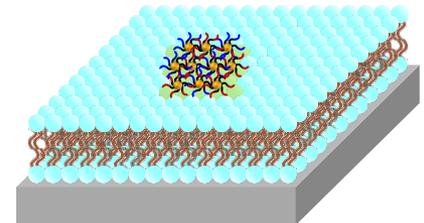
3. 脂質分子の拡散を促進するために60°Cに保持

DNA-AuNPの
2次元拡散



4. 徐冷

粒子同士の
結合



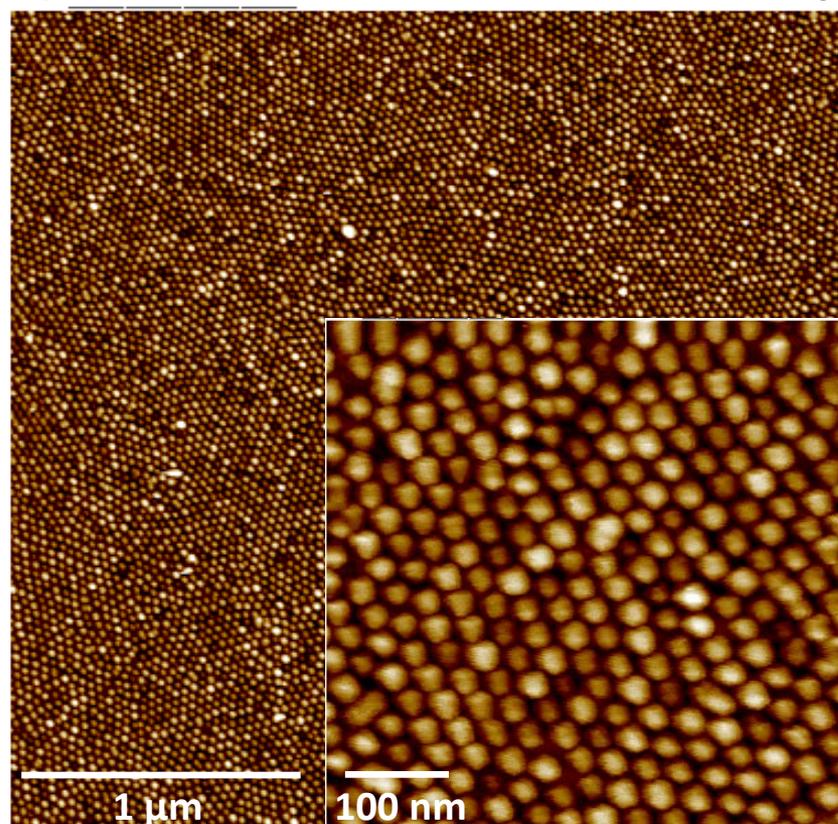
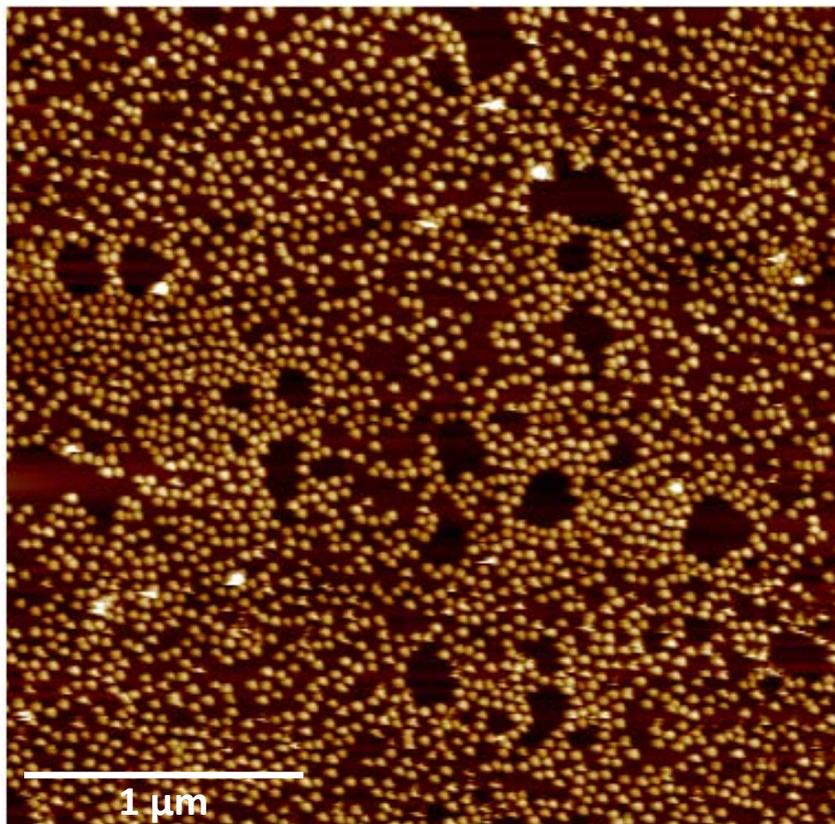
DNA-AuNPの2次元結晶

滴下直後

24.7 nm

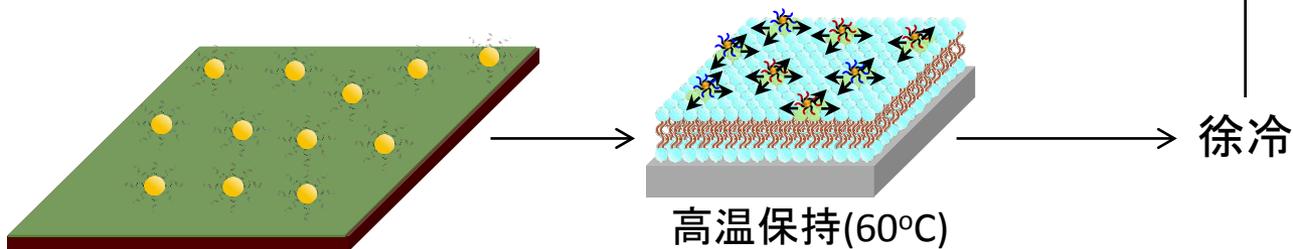
徐冷後

9.8 nm



-19.1 nm

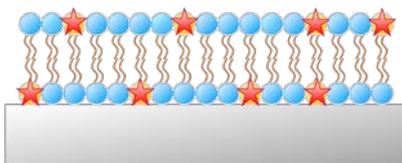
-8.1 nm



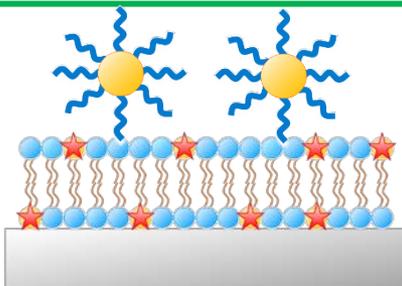
徐冷後は、DNA-AuNPが緻密に且つ2次元的に配列した。

拡散定数の温度依存性

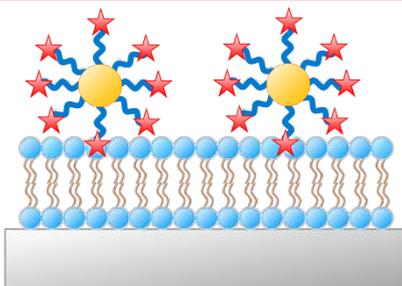
脂質二重膜



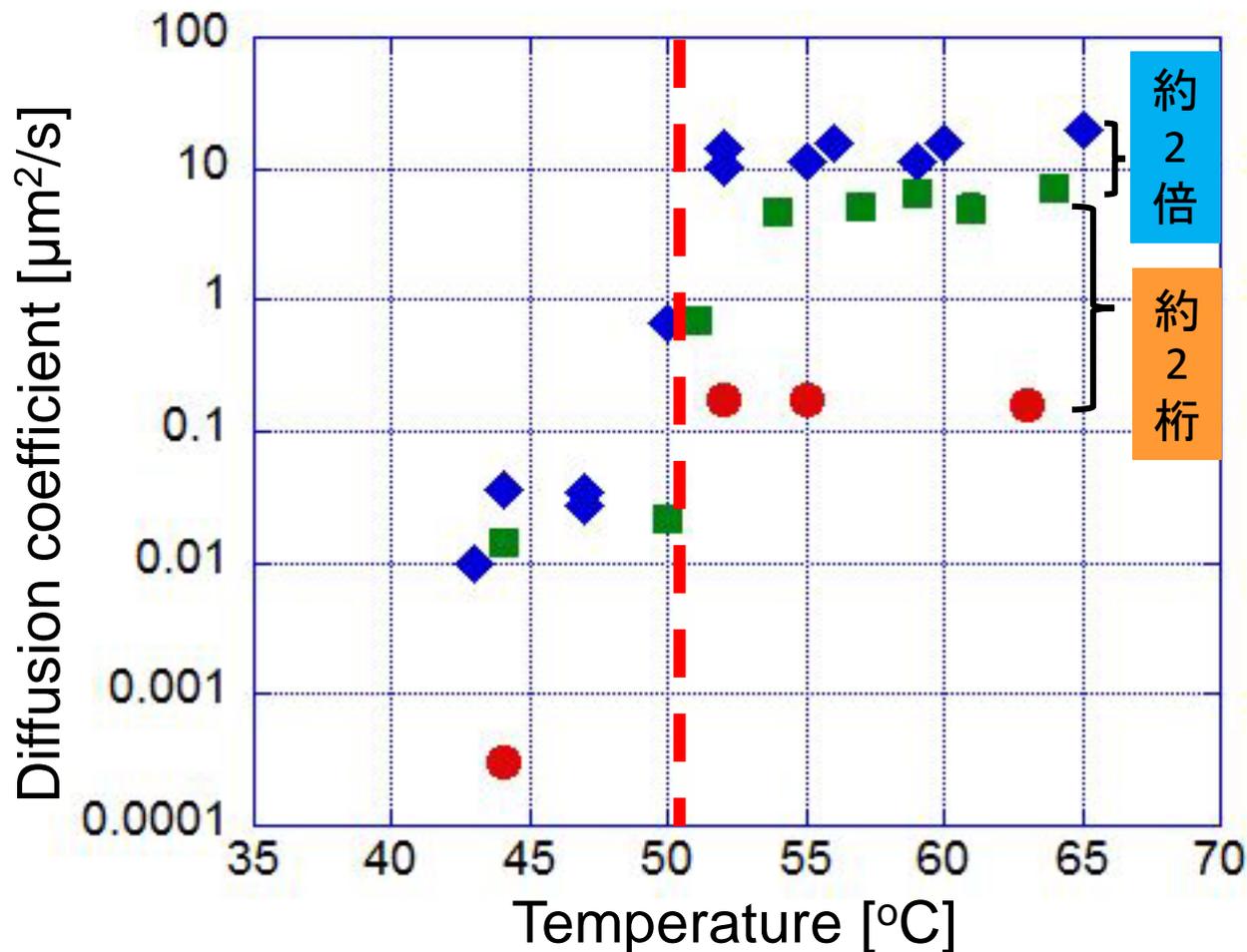
DNA-AuNPを吸着させた脂質二重膜



脂質二重膜上のDNA-AuNP



拡散定数の温度依存性

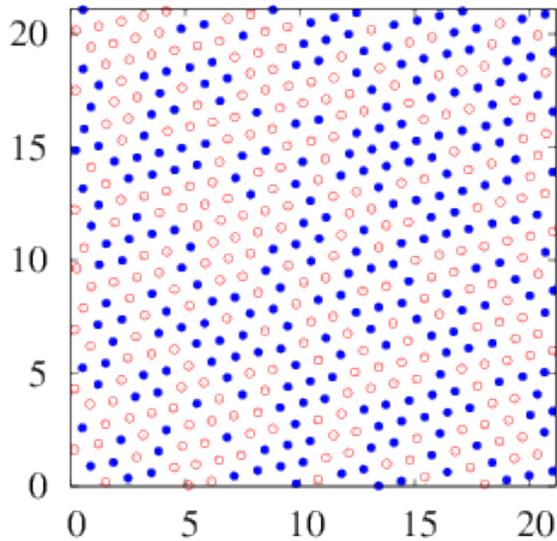


50°C付近で拡散係数が大きく変化した。

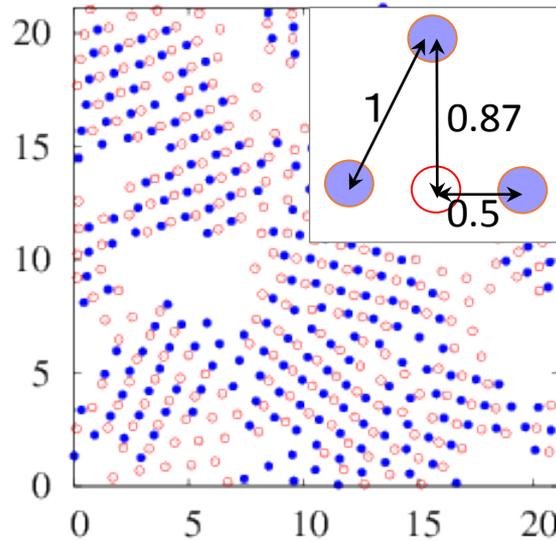
脂質分子とDNA-AuNPの拡散係数には約2桁の差がある。

シミュレーションによる構造制御の予測

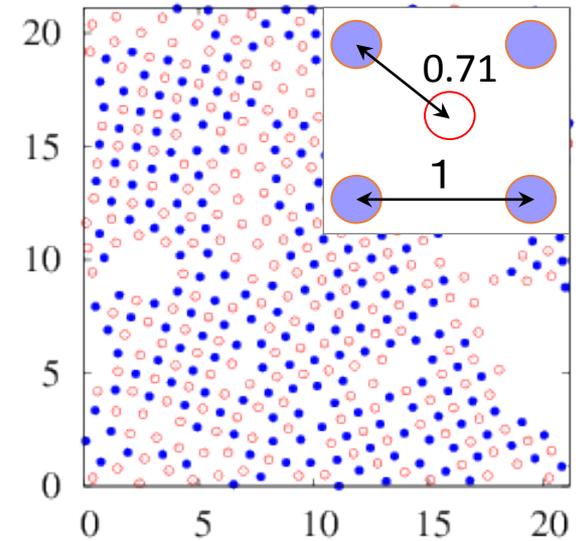
Hexagonal Lattice



Rectangular Lattice



Square Lattice





名古屋大学大学院 工学研究科 マテリアル理工学専攻 材料工学分野
宇治原研究室

研究内容

メンバー

アルバム

研究成果

アクセス

Join us!

リンク



更新履歴 [過去の更新履歴](#)

- 2014-01-29
 - ・ [アルバム](#)更新
- 2014-01-28
 - ・ [研究成果](#)更新 (学会発表)
- 2014-01-22
 - ・ [アルバム](#)更新
- 2013-12-09
 - ・ [研究成果](#)更新 (学会発表, 受賞, 著書, 講演)

発表予定 [過去の記事](#)

- 2014-01-06~08
 - ・ ICSEM 2014 (宇治原)
- 2014-03-17~20
 - ・ 2014年 第61回応用物理学会春季学術講演会

<http://www.numse.nagoya-u.ac.jp/ujihara/>