

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

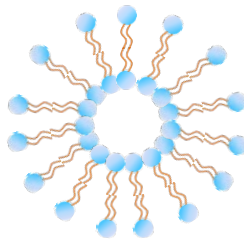
経歴

- 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

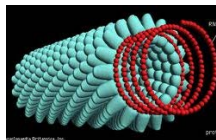


ナイロン(+)とテフロン(-) cm
mm
 10^{-2}



ベシクル

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

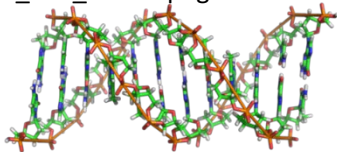


ウイルス

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

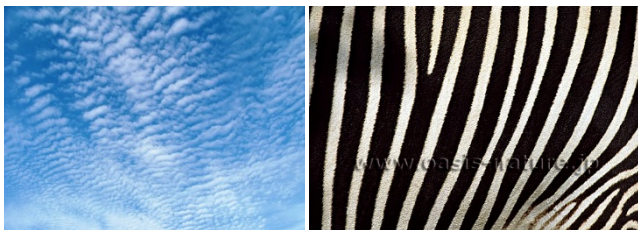
1. 可逆プロセス
2. 構成成分は予め系内に存在
3. 構成成分のデザインにより人為的制御可能

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

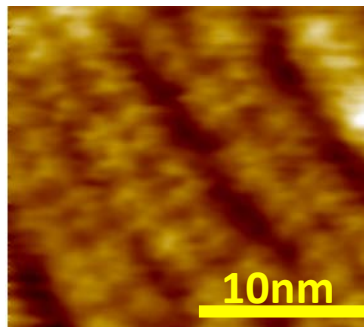


<http://www.kobeymca.org/ys/index.cgi?page=6>

<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

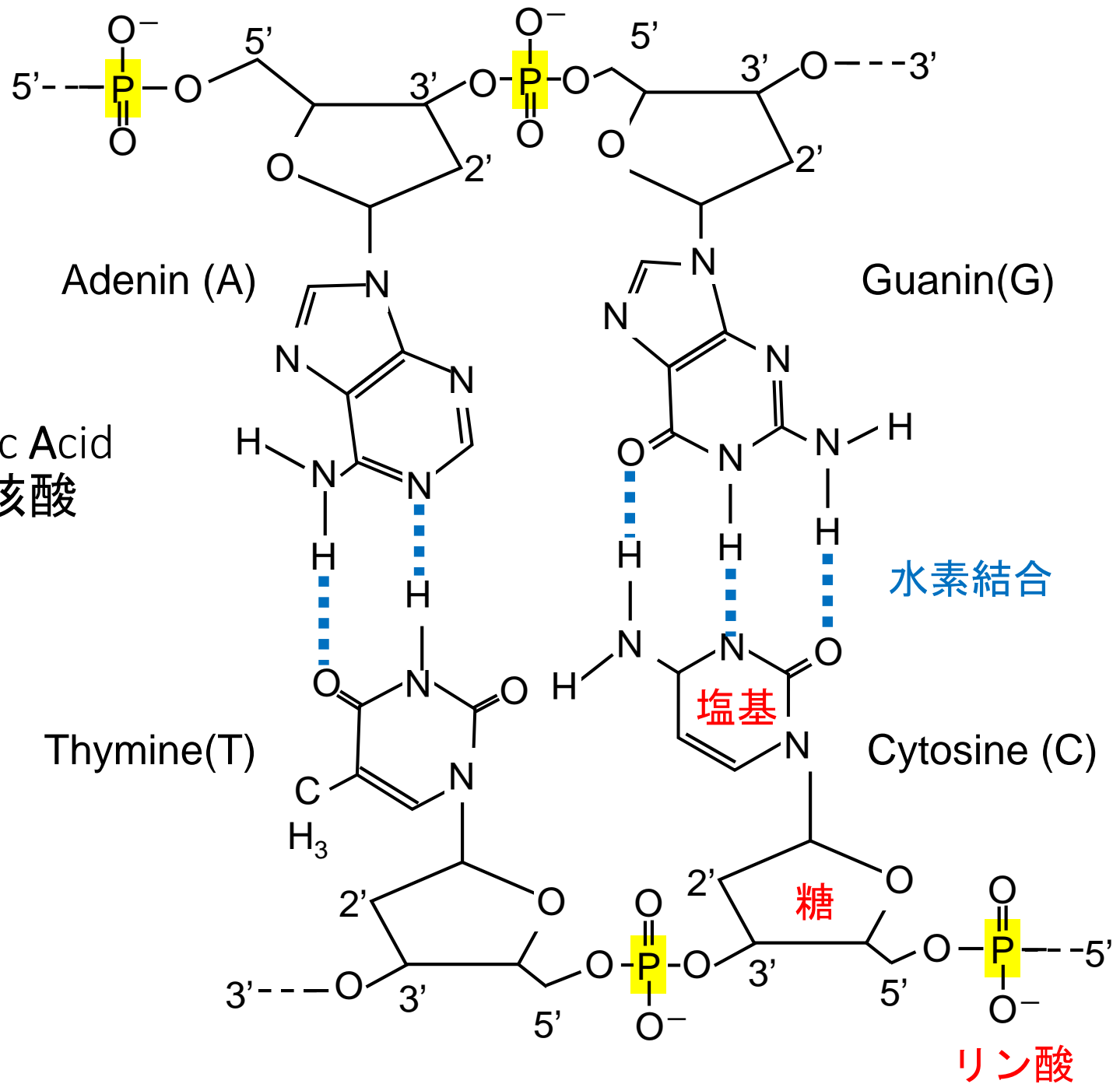
自己集合

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

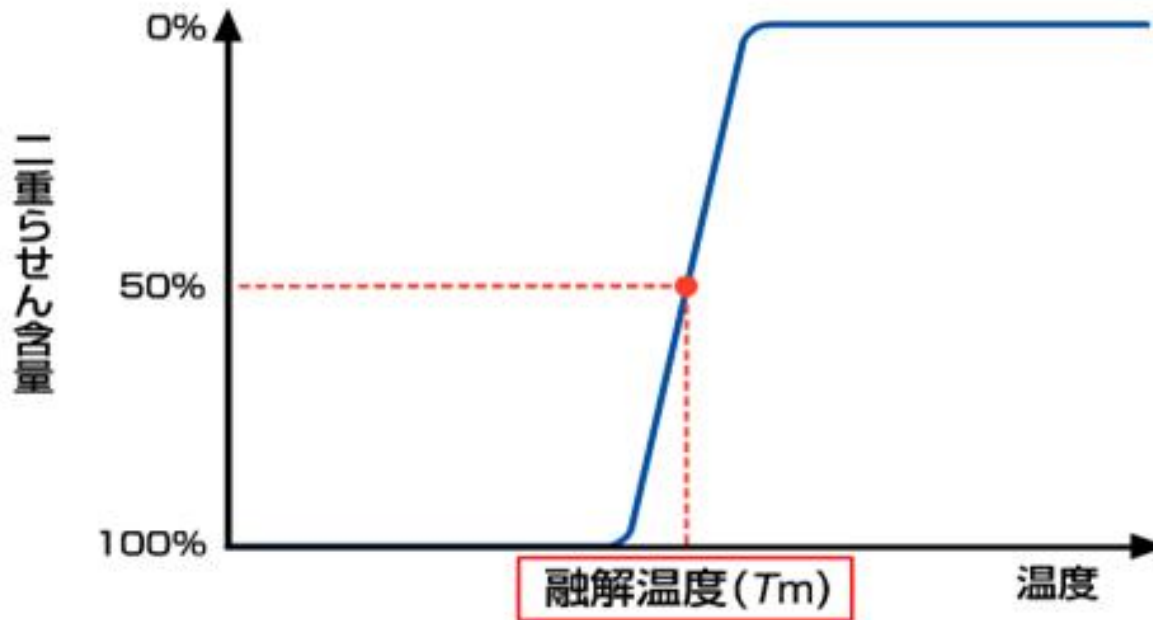
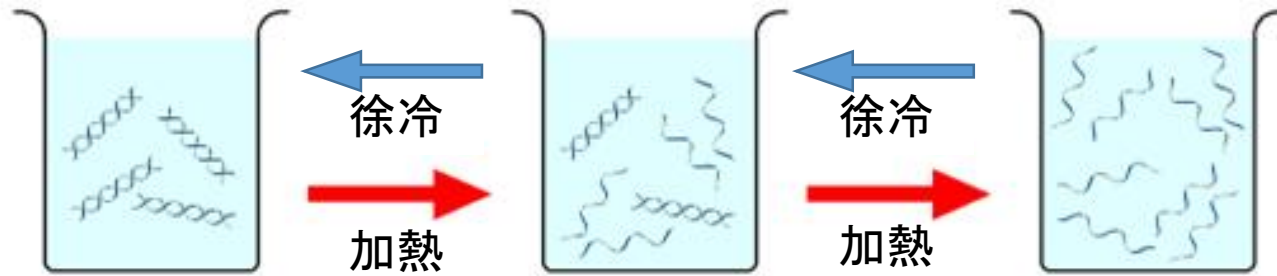
ファンデルワールス力 1 kJ/mol 程度 $<$ 水素結合 $10 \sim 40 \text{ kJ/mol}$ \ll 共有結合 500 kJ/mol 程度

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

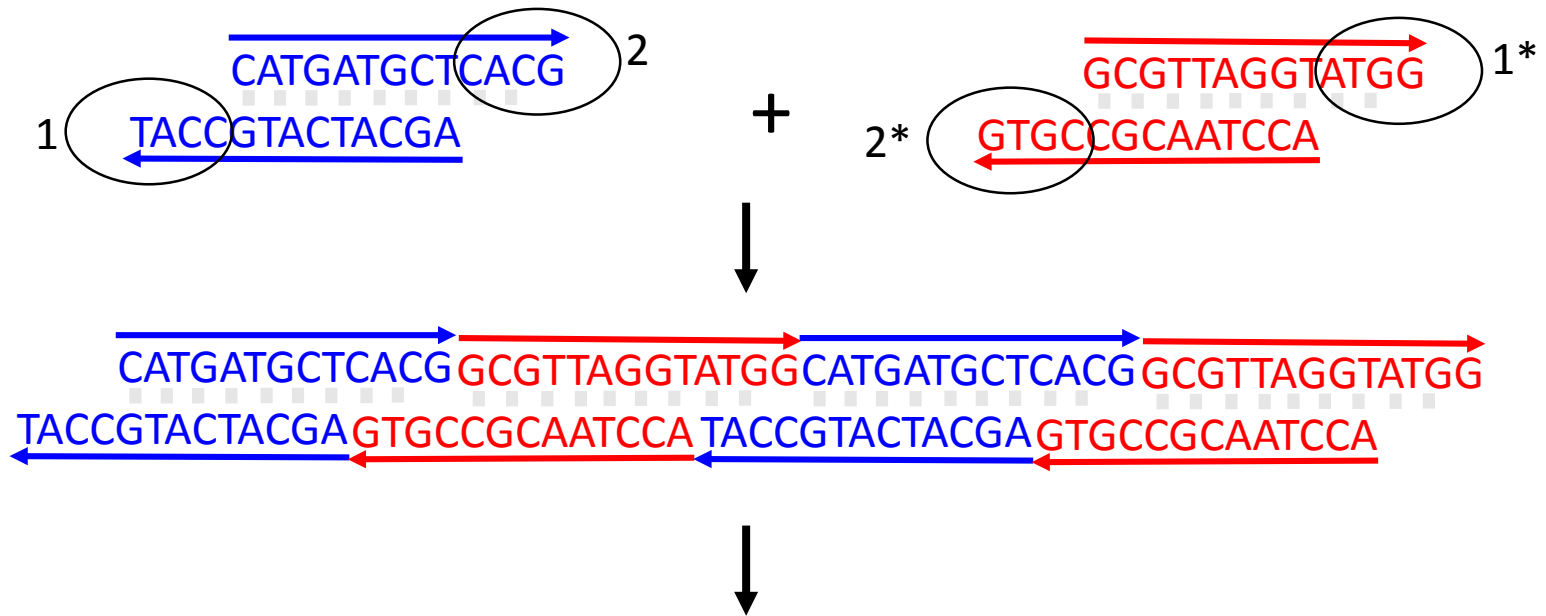
DNAの高次構造

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

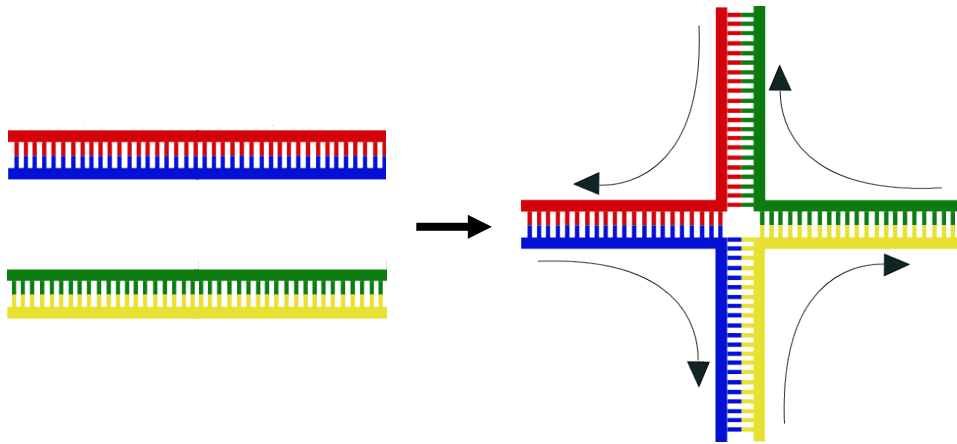


二次元、三次元の複雑な構造を作るには“枝分かれした結合部”が必要

DNAの枝分かれ結合

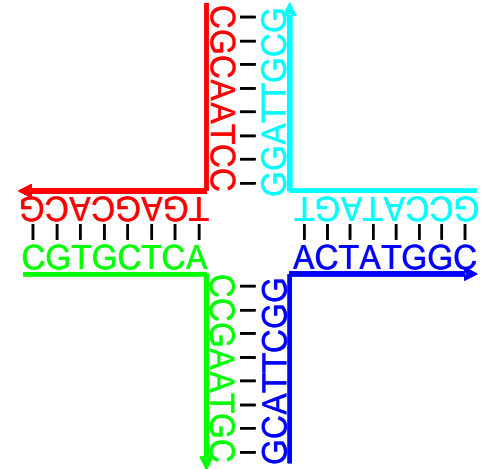
Holliday junction:

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

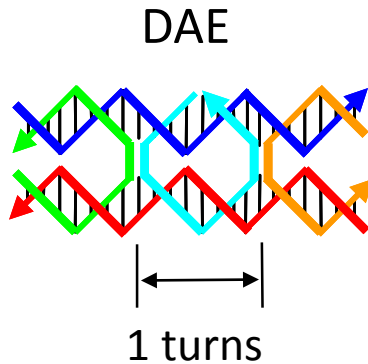


配列の対称性なし

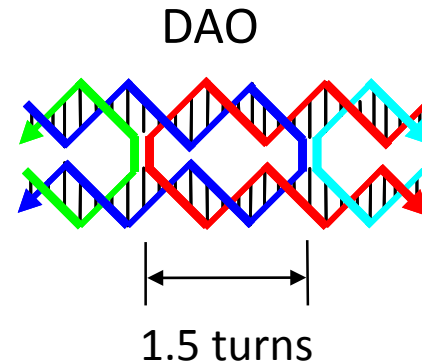
Seeman, N.C., J Theor Biol. (1982)

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

.....

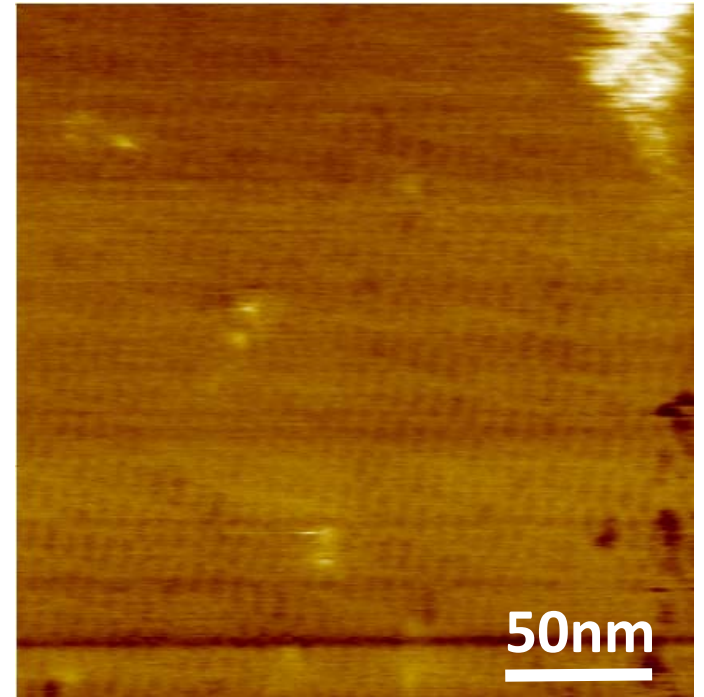
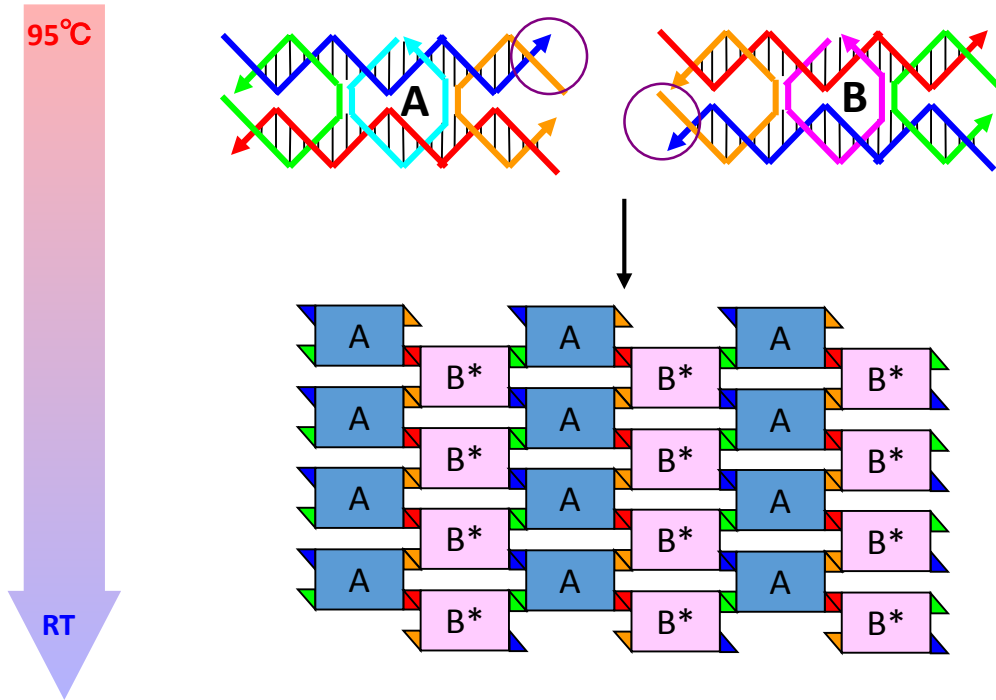


Photo-cross-linked DNA tile arrays

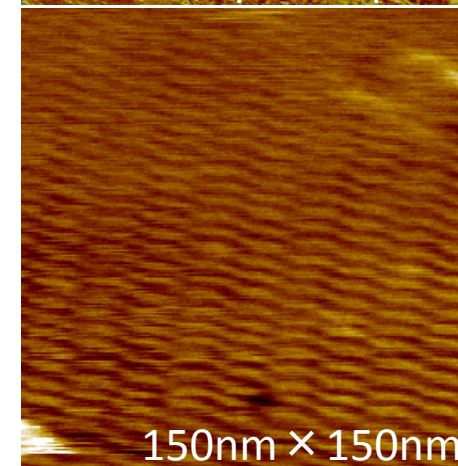
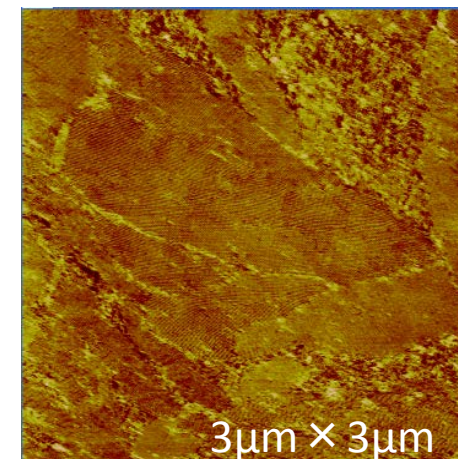
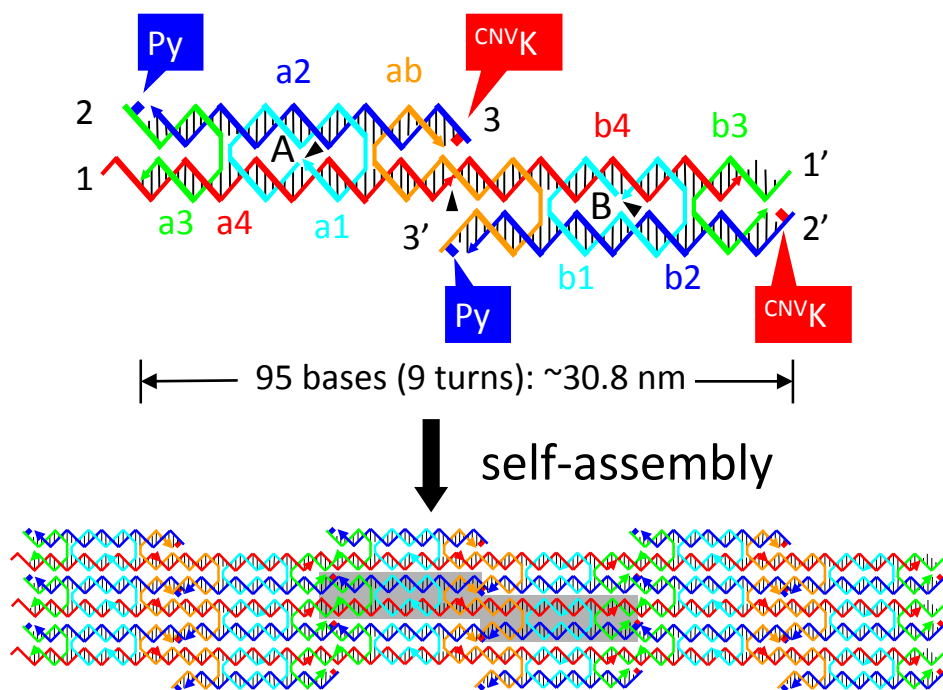
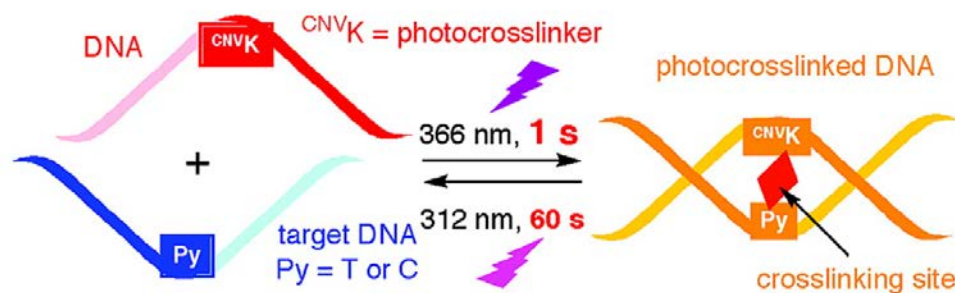


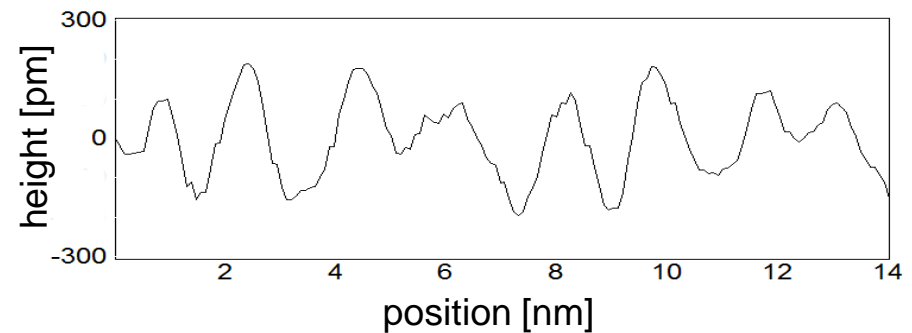
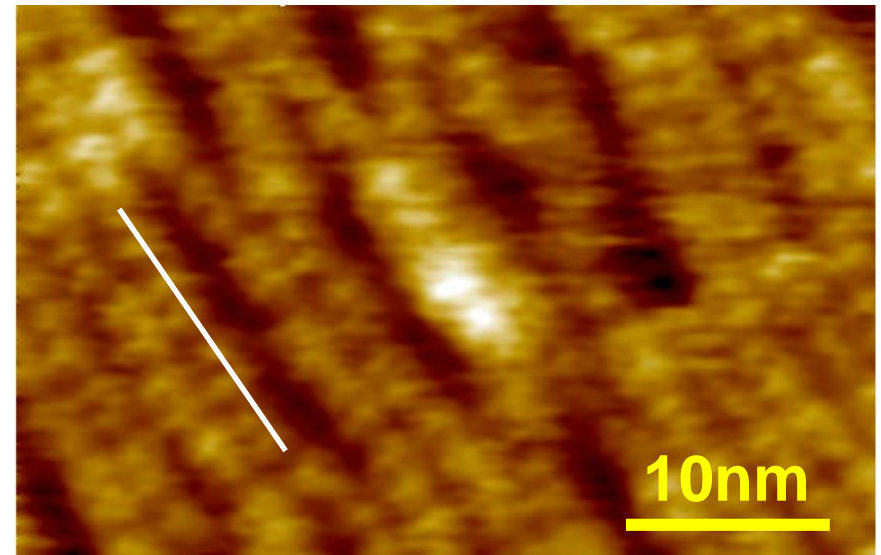
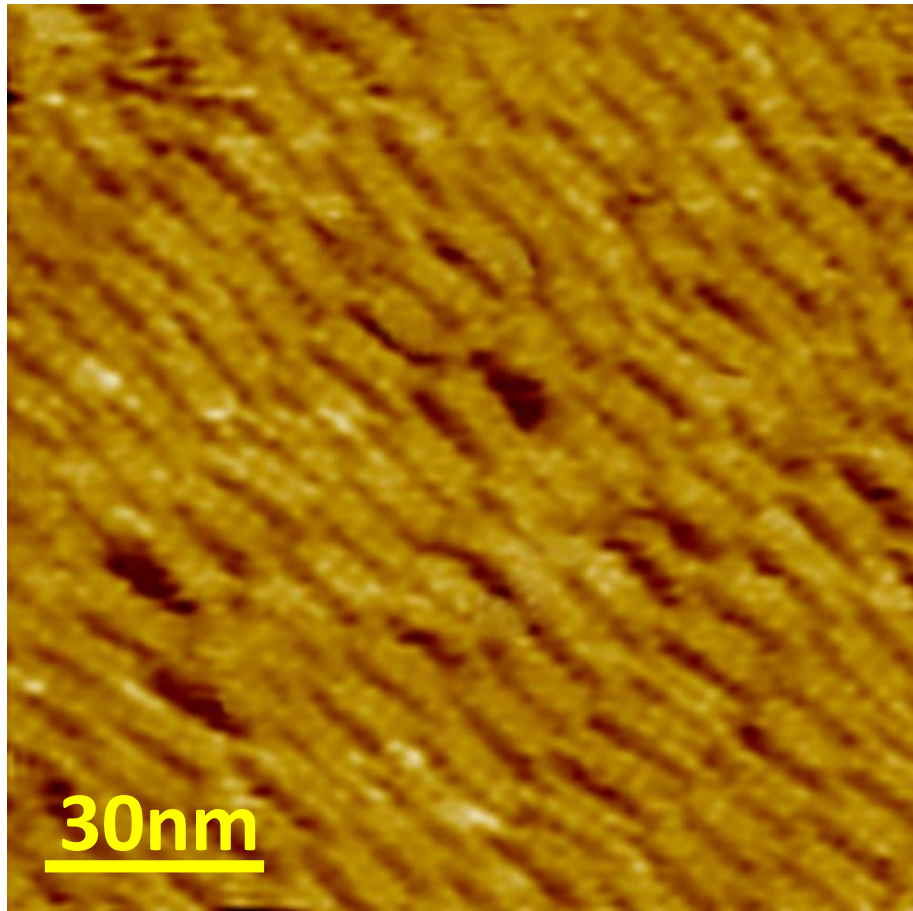
Photo-cross-linked DNA tile arrays after heating at 70°C
 [M. Tagawa et al., *Soft Matter* (2011), 7, 10931]



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

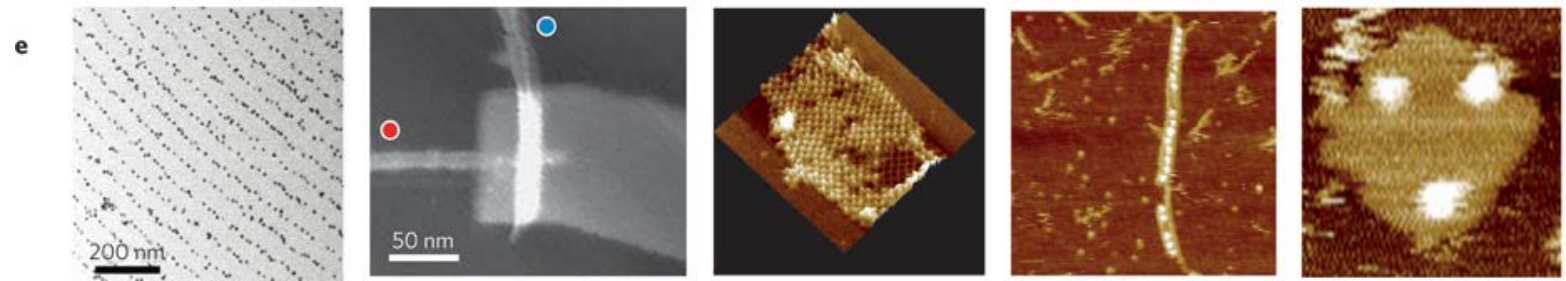
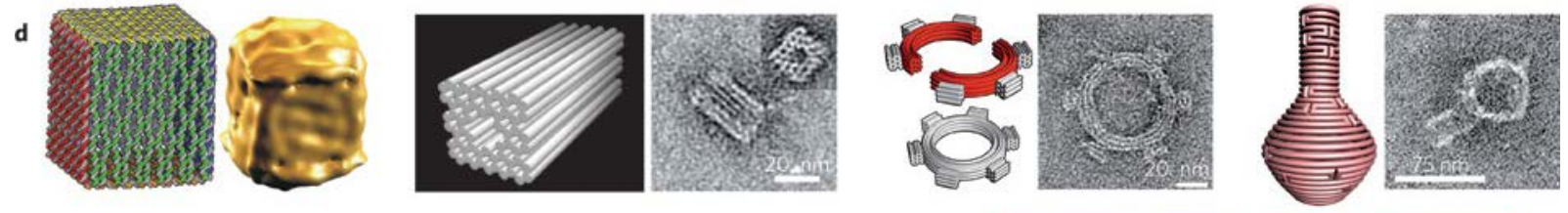
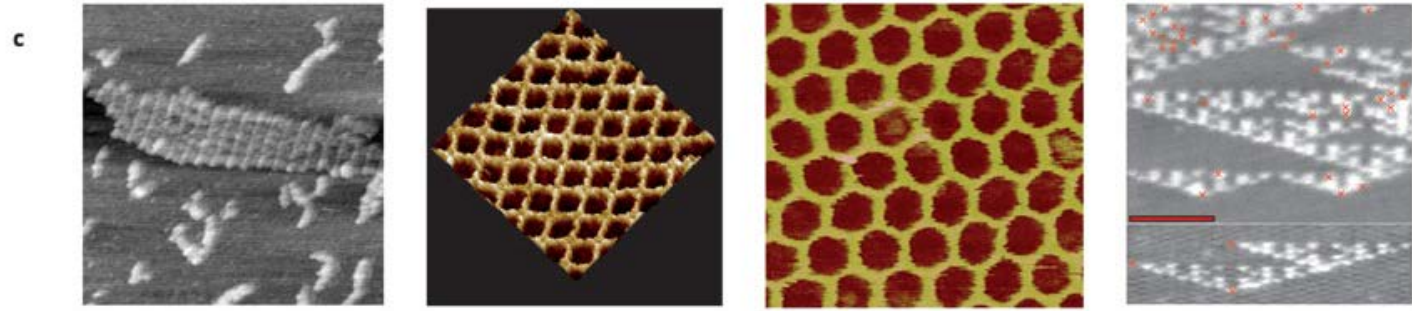
CNVK: 3-cyanovinylcarbazole nucleoside

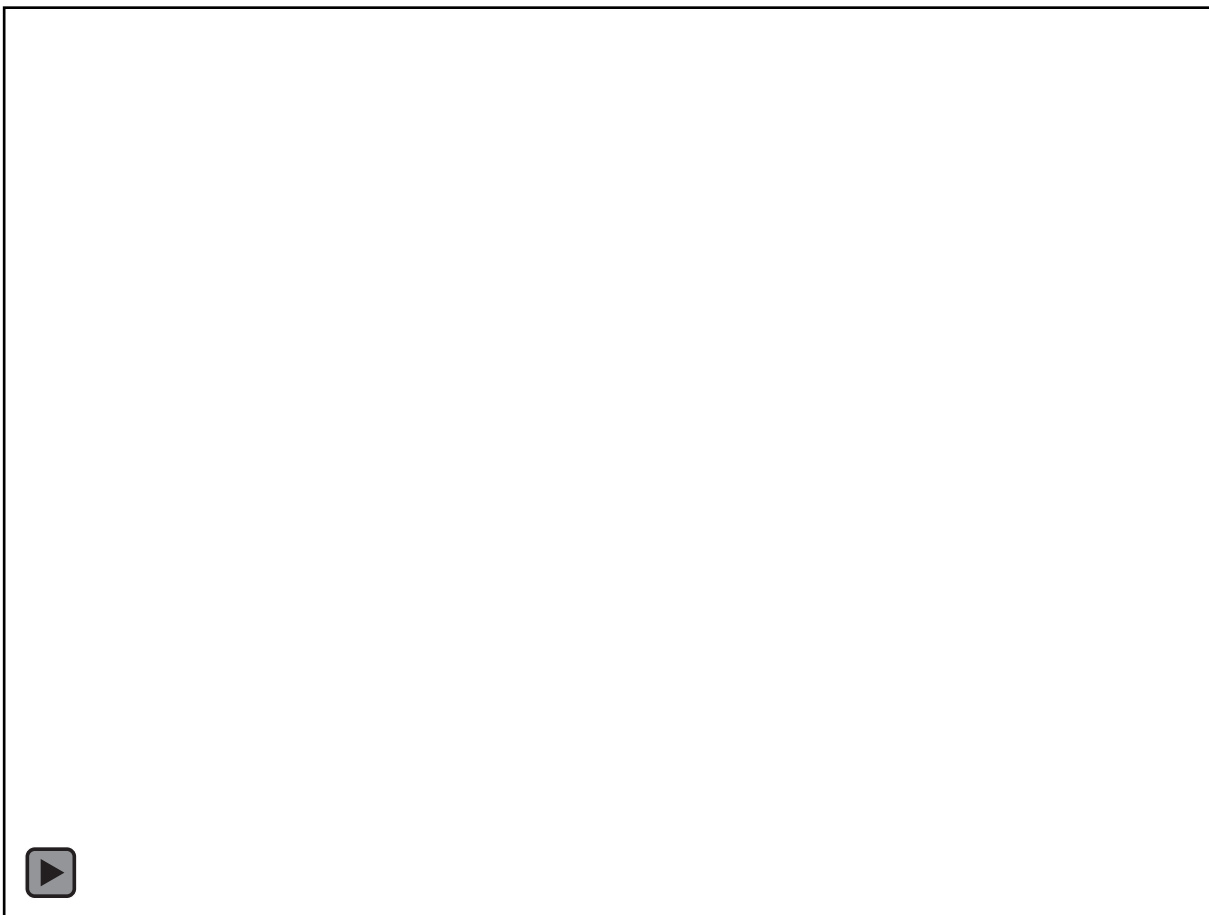
FM-AFMによるDNAタイルアレイの 高分解能測定



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

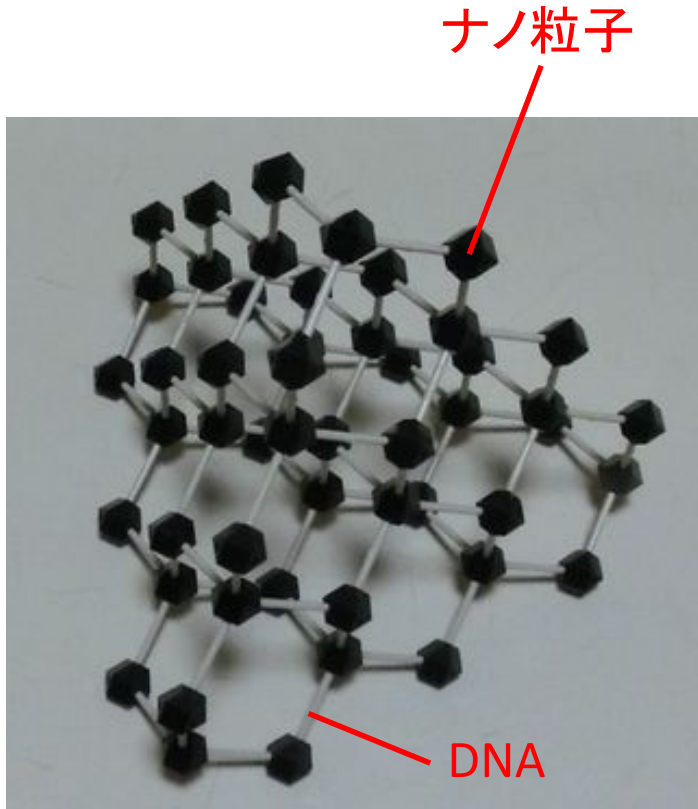
結晶形

金属
 非金属

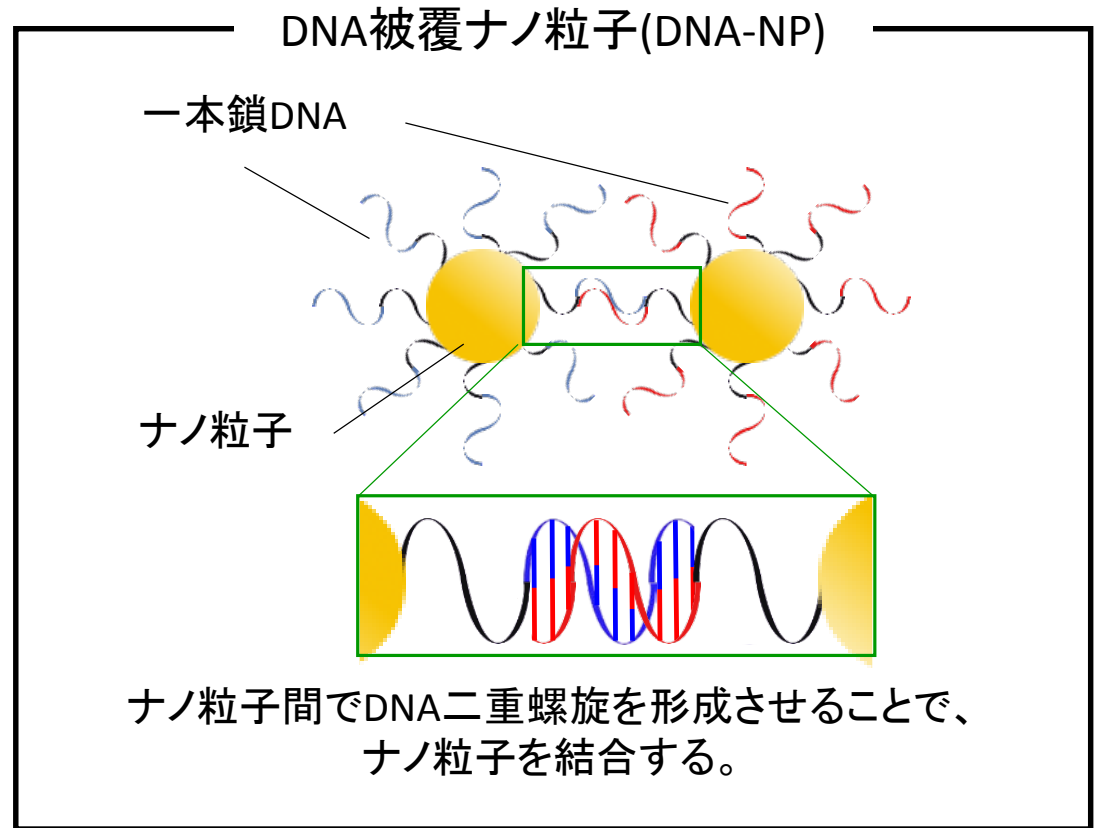
- | | | | |
|---|--------|---|----------|
|  | 立方格子 |  | ダイヤモンド格子 |
|  | 面心立方格子 |  | 菱面体格子 |
|  | 体心立方格子 |  | 正方格子 |
|  | 六方格子 |  | 斜方格子 |
|  | 最密六方格子 |  | 単斜格子 |

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>



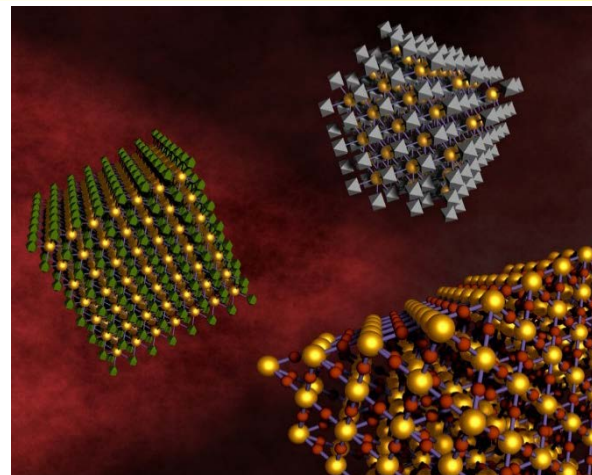
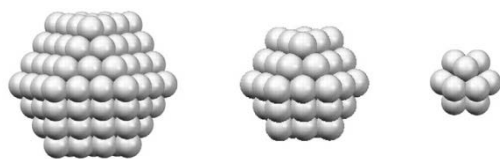
結合手を設計できれば、結晶構造の制御が可能。

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

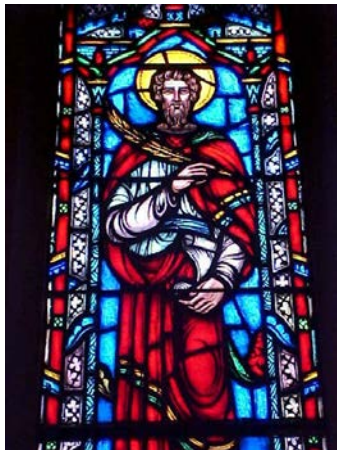
金ナノ粒子



銀ナノ粒子



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



教会のステンドグラス

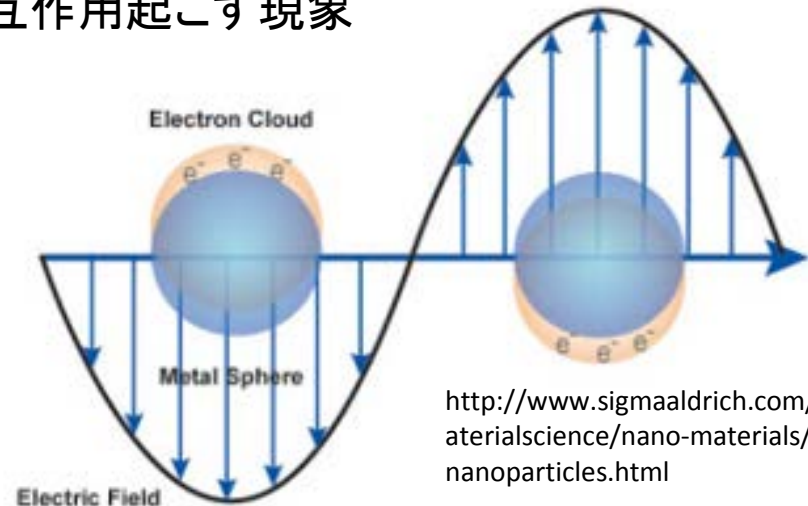
<http://nano--tech.blogspot.jp/p/history.html>



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

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

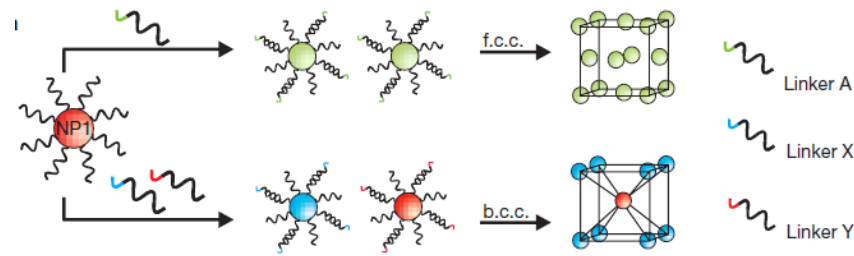
k_s :散乱係数 n :単位体積当たりの粒子数 m :粒子の屈折率 d :粒子径 λ :波長

➤ k_s が小さいと透明度が上がり、大きいと濁る



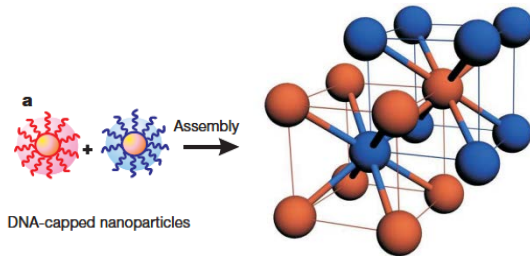
<http://www.ryuto.jp/product/index.html>

DNA-mediated Nanoparticle Assembly



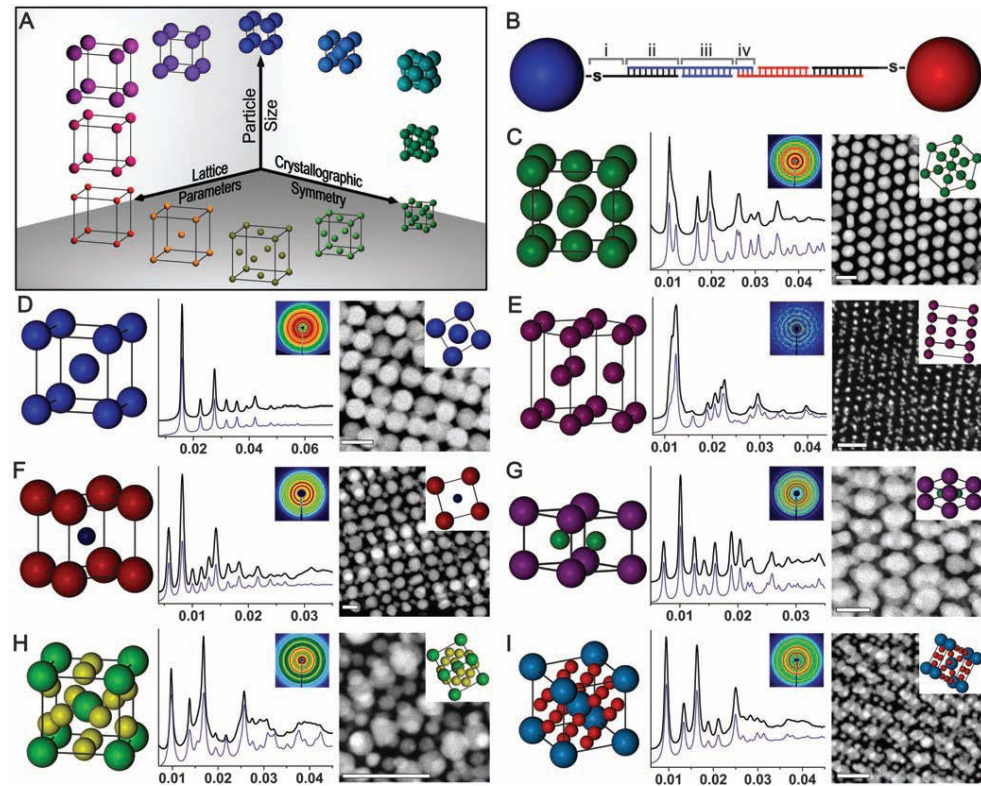
DNA-programmable nanoparticle crystallization

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



DNA-guided crystallization of colloidal nanoparticles

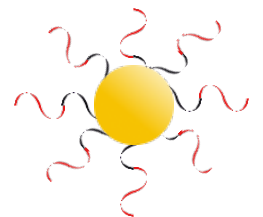
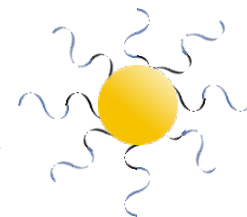
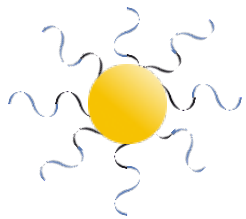
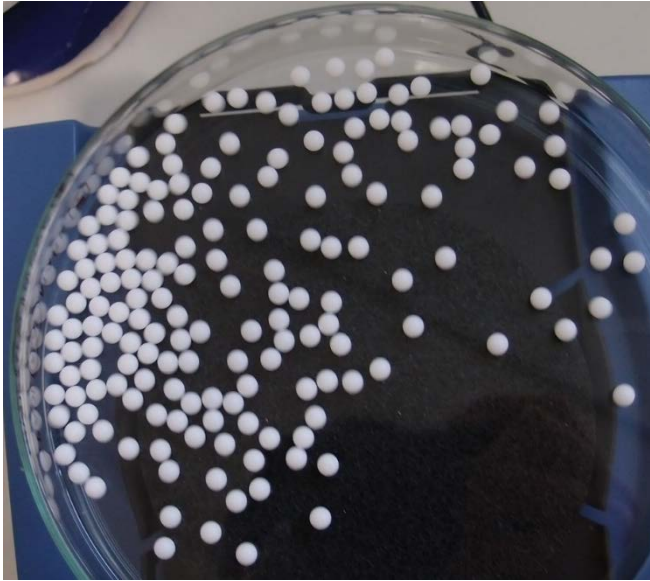
Oleg Gang et al. *Nature* 451, 549-552 (2008)



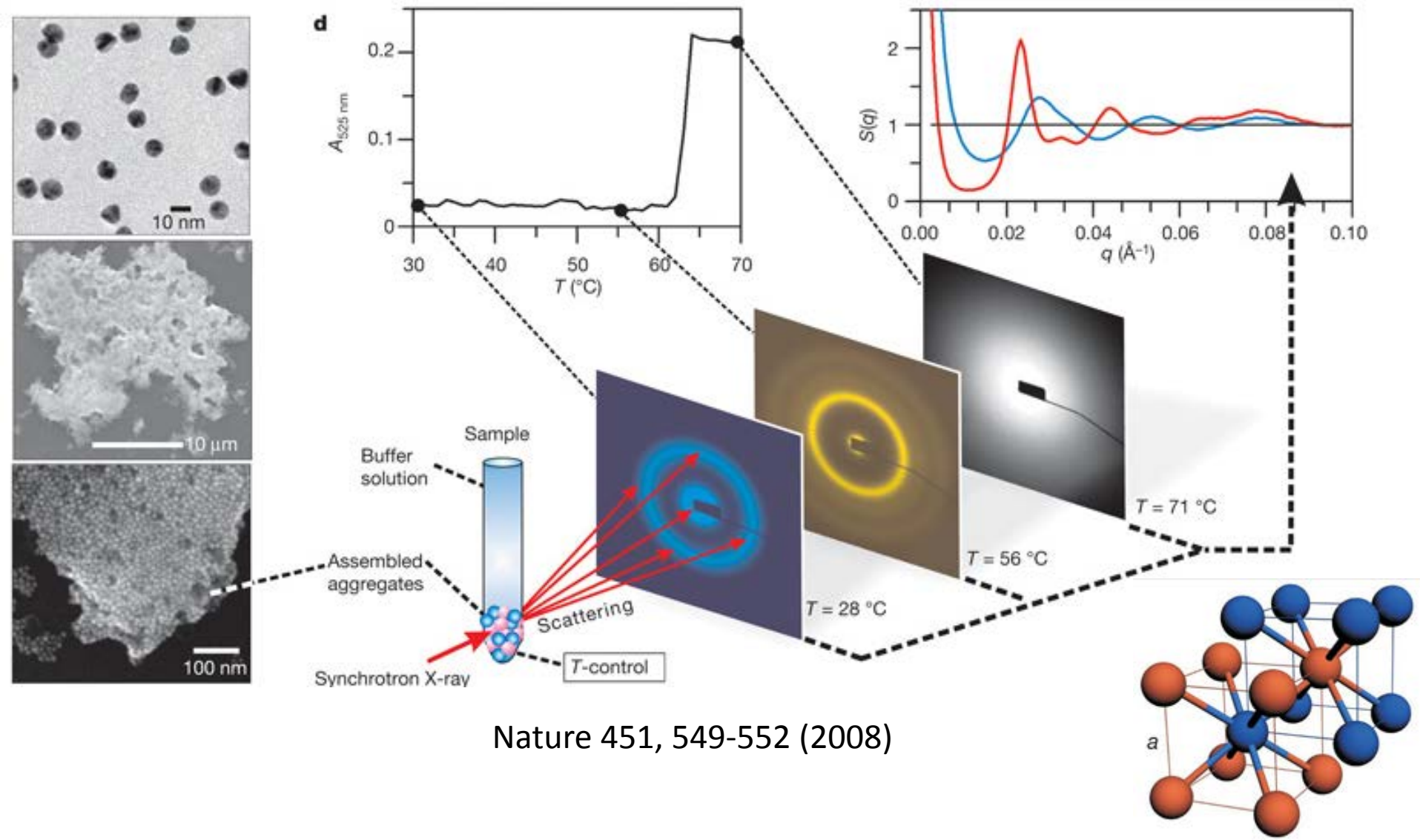
Nanoparticle Superlattice Engineering with DNA

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

サンプル



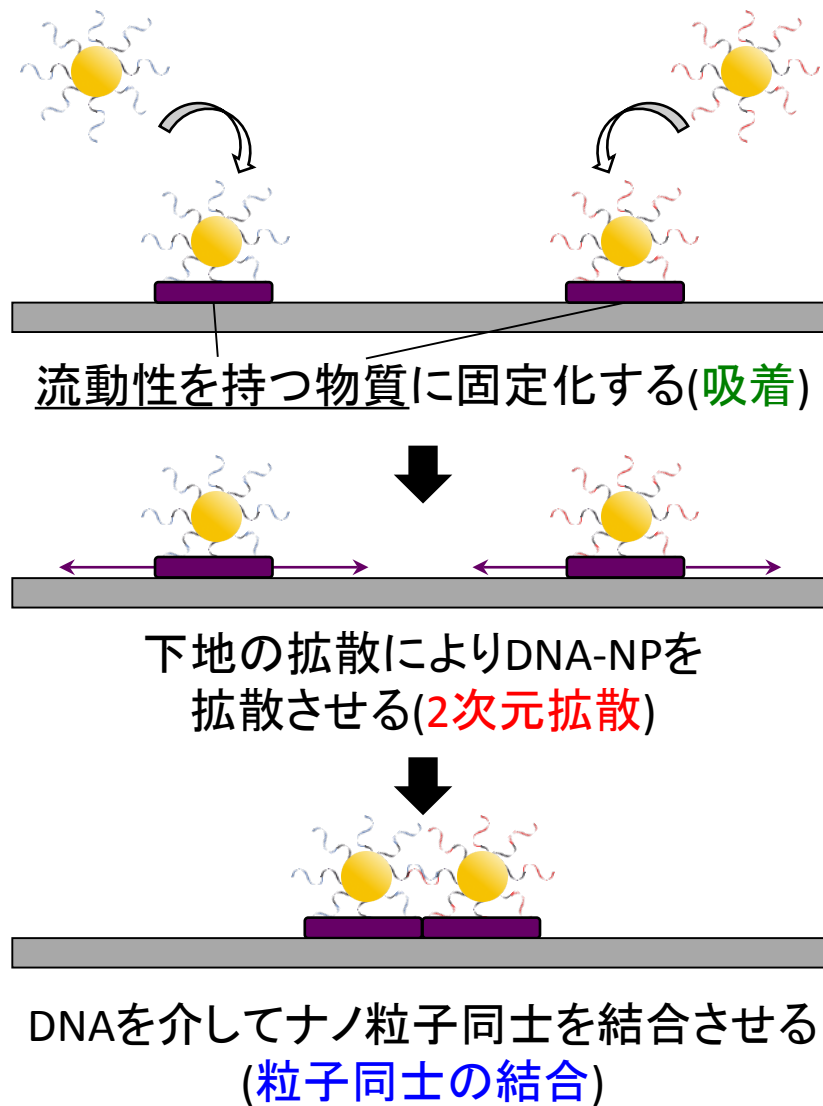
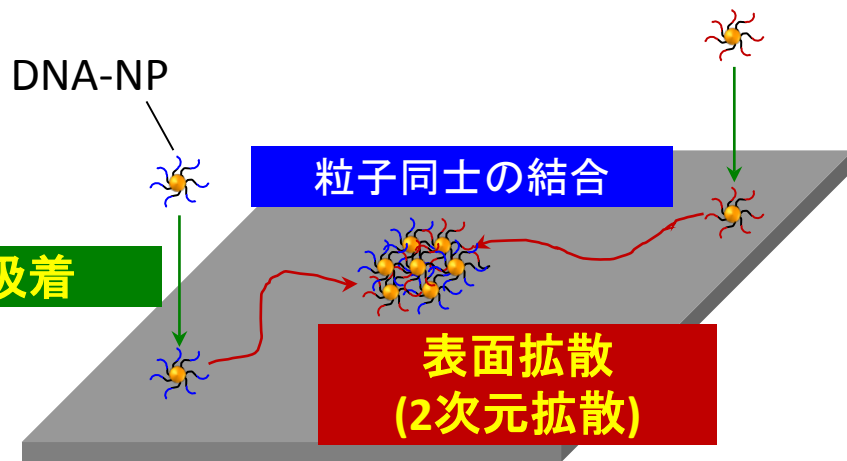
Small-Angle X-ray Scattering X線小角散乱



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

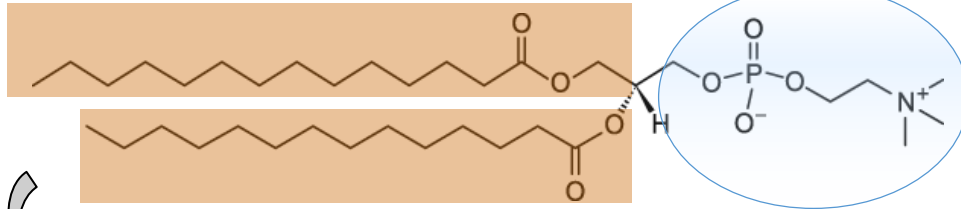


脂質二重膜

脂質分子(DMPC)の構造

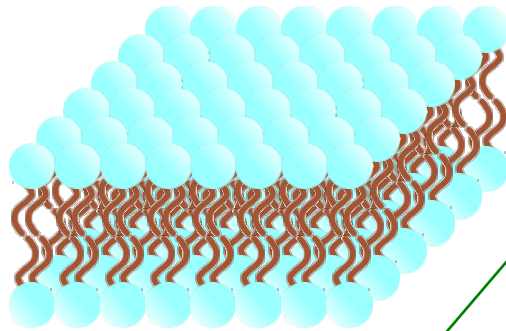
疎水基

親水基



液中

脂質二重膜



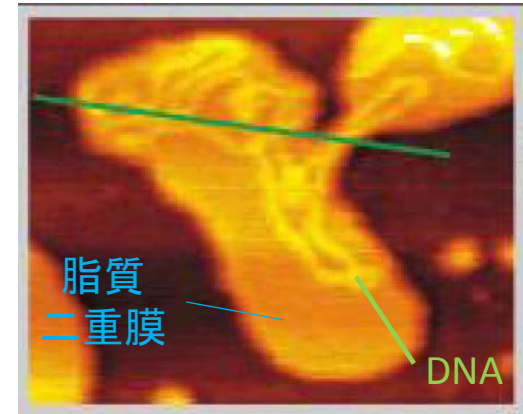
- ・DNAとの親和性
- ・平面内の流動性

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)

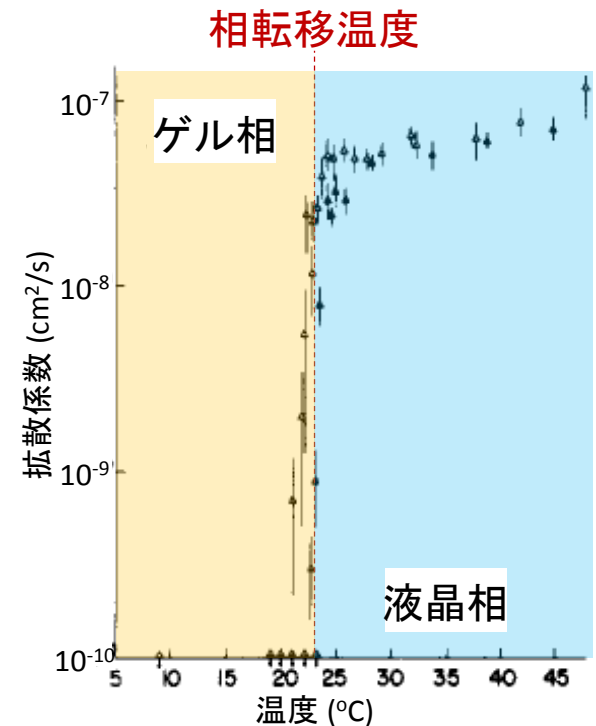
Z. V. Leonenko *et al.*, *Langmuir*, **18** (2002) 4873-4884.

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

脂質二重膜に吸着したDNA^[3]



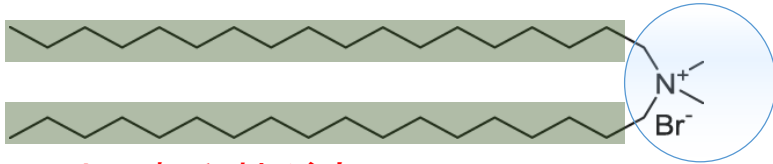
DMPCの拡散係数の温度依存性^[4]



実験方法

脂質二重膜

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

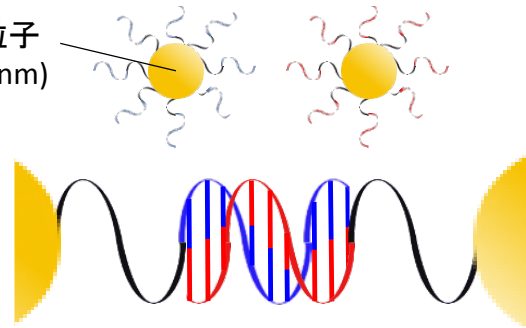


※DNAとの親和性が高い
カチオン性の脂質の一つ。

- 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)

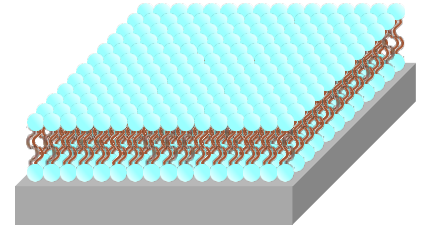


DNA二重螺旋の対となる2種類の本鎖DNA
を金ナノ粒子に別々に被覆した。

観察

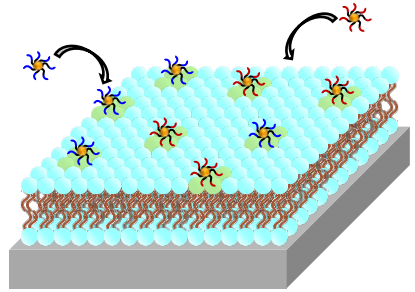
原子間力顕微鏡(AFM)による液中観察。

1. 基板の上に脂質二重膜を作製



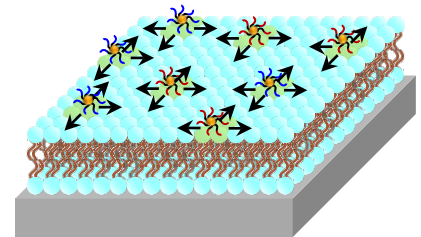
2. DNA-AuNPを滴下

DNA-AuNPの
吸着



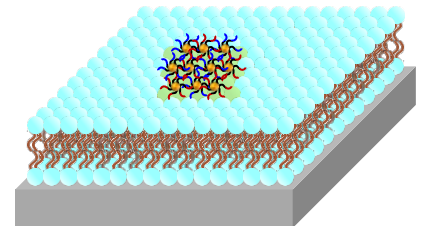
3. 脂質分子の拡散を促進するために60°Cに保持

DNA-AuNPの
2次元拡散



4. 徐冷

粒子同士の
結合



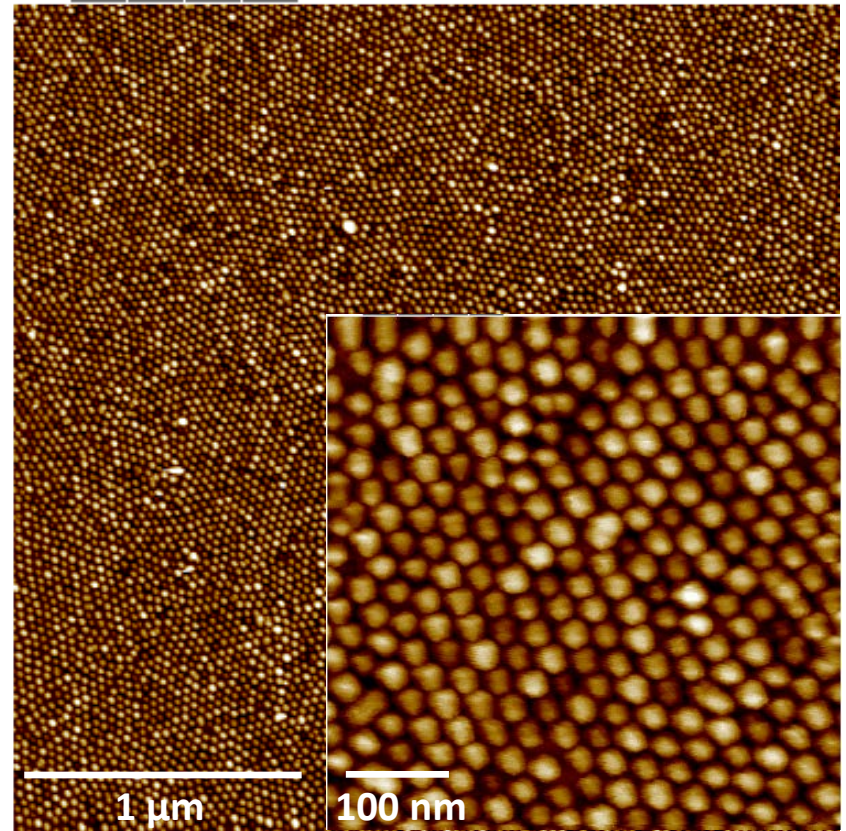
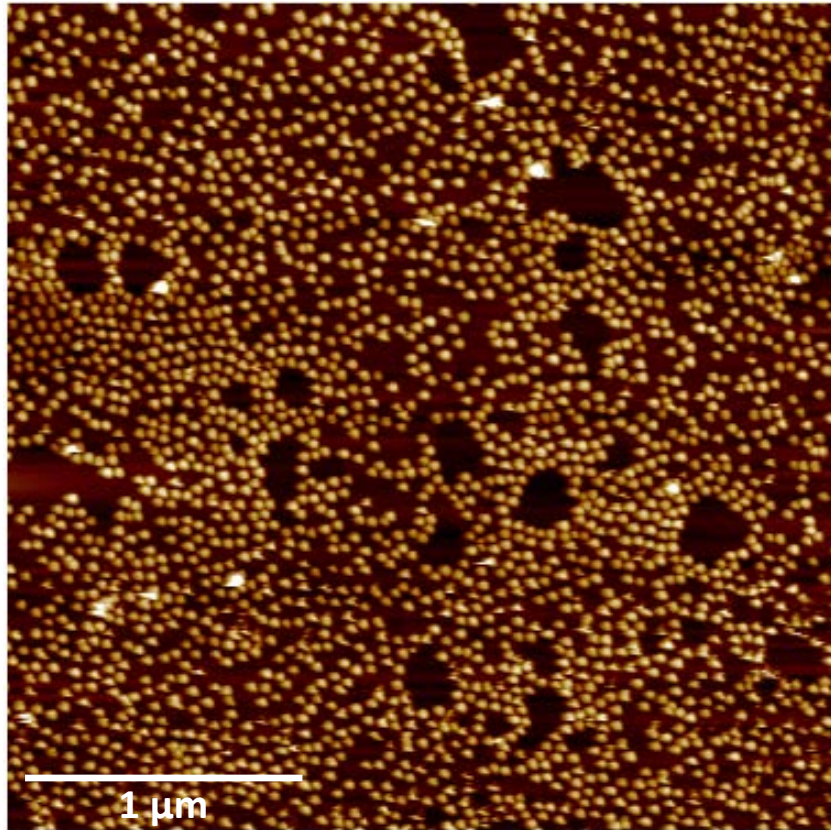
DNA-AuNPの2次元結晶

滴下直後

24.7 nm

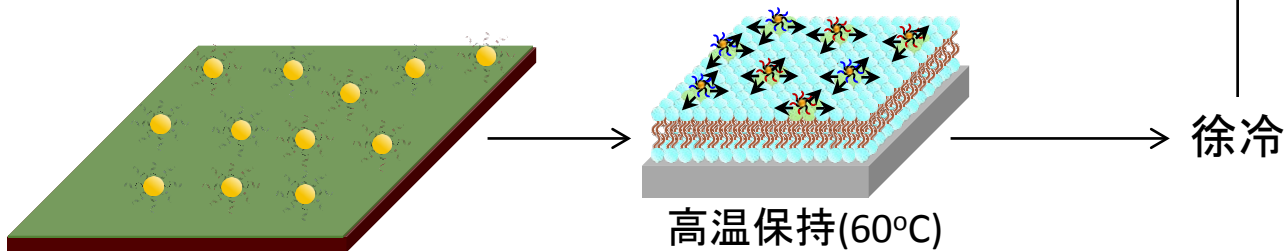
徐冷後

9.8 nm



-19.1 nm

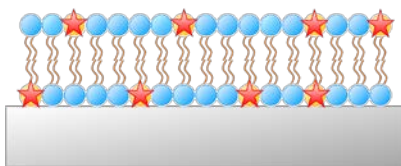
-8.1 nm



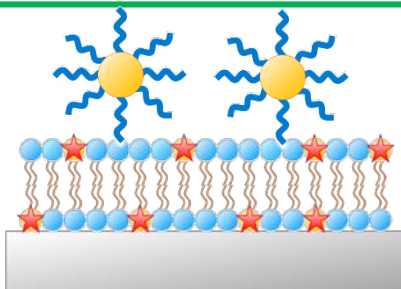
徐冷後は、DNA-AuNPが緻密に且つ2次元的に配列した。

拡散定数の温度依存性

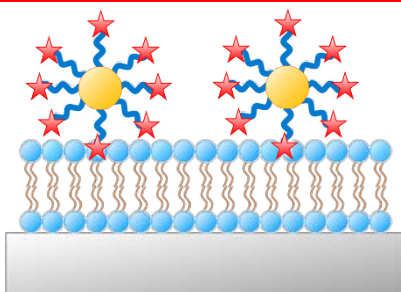
脂質二重膜



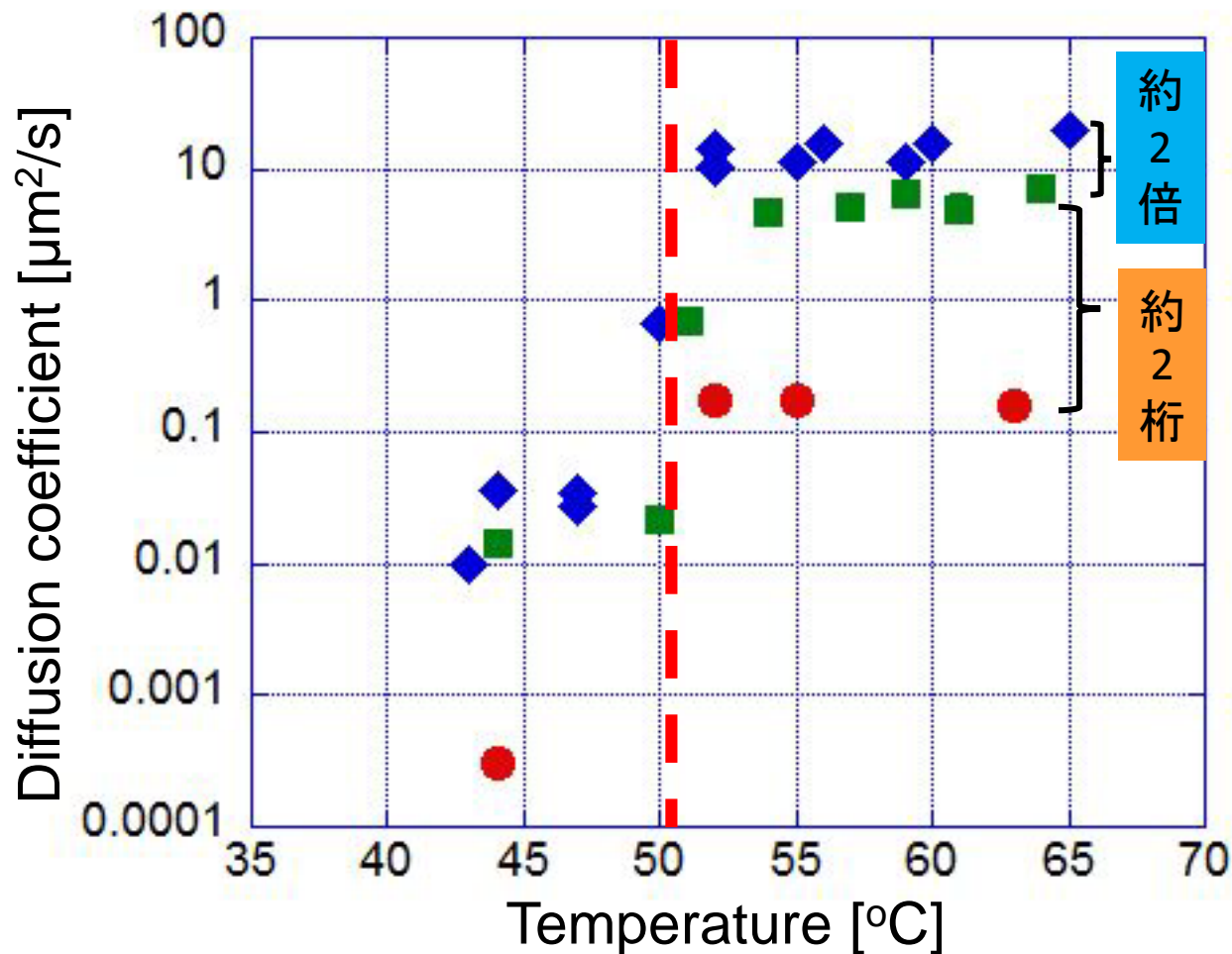
DNA-AuNPを吸着させた脂質二重膜



脂質二重膜上のDNA-AuNP



拡散定数の温度依存性

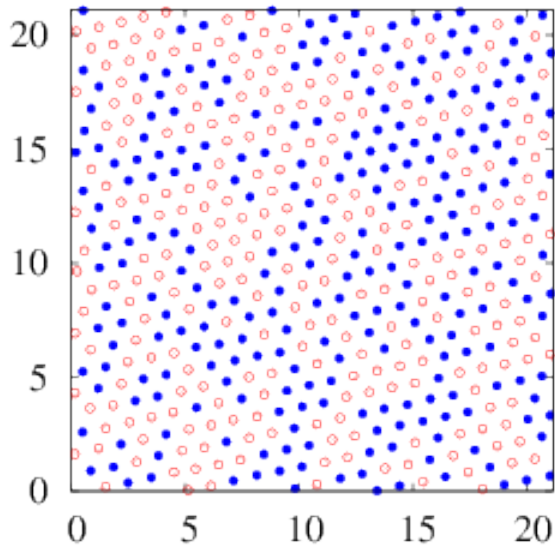


50°C付近で拡散係数が大きく変化した。

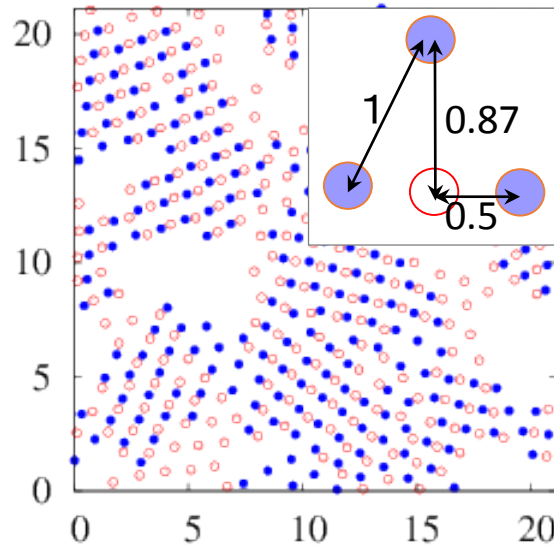
脂質分子とDNA-AuNPの拡散係数には約2桁の差がある。

シミュレーションによる構造制御の予測

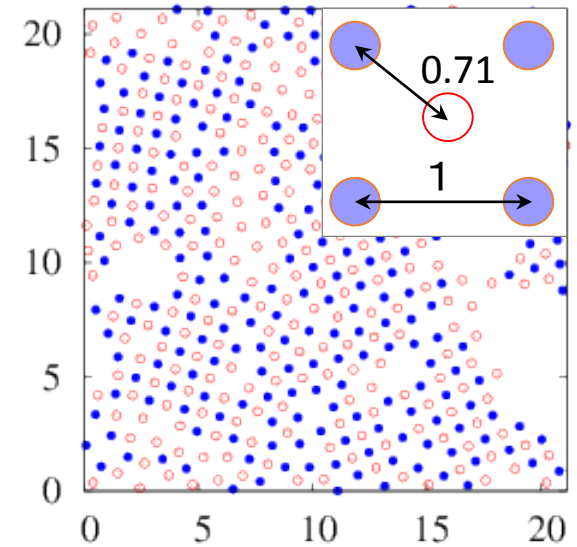
Hexagonal Lattice



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/>