

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 5 日現在

機関番号：13901

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24710106

研究課題名(和文) DNAの金属化による2次元および3次元ナノ構造の構築

研究課題名(英文) Construction of 2- and 3-dimensional nanostructures using DNA metallization

研究代表者

ジンチェンコ アナトーリ (Zinchenko, Anatoly)

名古屋大学・環境学研究科・准教授

研究者番号：00432352

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、サケの白子由来のDNAから2次元および3次元テンプレートを調製して、そのテンプレートを金属化することで2次元および3次元無機ナノ材料を作製した。具体的に、DNAゲル(3次元構造)およびDNA薄膜(2次元ナノ構造)を用いて、水溶液からの金属イオン(Ag, Au, Pt, Pdなど)を高効率で濃縮した。DNAテンプレートの中に濃縮した金属イオンを還元することによりDNAゲルやDNA薄膜において分散した数nmサイズの金属ナノ粒子を作製できた。その2次元および3次元ナノ材料は、触媒として利用できることを明らかにして、触媒ナノ粒子に対してテンプレートの構造や組成などが与える影響を解明した。

研究成果の概要(英文)：DNA extracted from salmon milt, the waste product of marine industry, was utilized as a functional material for construction of 2- and 3-dimensional nanomaterials for catalytic applications. DNA-based thin polymeric films and DNA hydrogels were first prepared and then used for efficient adsorption of noble metals (Au, Ag, Pt, Pd, etc.). After adsorption of metal ions inside DNA-based material, reduction of metal ions inside thin film/hydrogel resulted in a formation of well dispersed metal nanoparticles of several nanometer sizes with a narrow size distributions. Thus prepared hybrid materials showed high catalytic activity that can be controlled by swelling/shrinking of hydrogel matrix. In contrast to colloidal solutions of catalytic nanoparticles which separation and recovery problems limit their applications, DNA-based catalysts developed in this project are advantageous due to high stability, facile operation during catalysis, easy separation from reaction mixtures and reuse.

研究分野：高分子科学

キーワード：DNA 金属ナノ粒子 ハイブリッド材料 触媒 ゲル 高分子薄膜

1. 研究開始当初の背景

DNA は生命情報の担い手として生命科学・分子生物学の基本を成す物質であるが、一方で、DNA を資源として活用する新技術についても関心を集めている。近年、水産業の廃棄物の一つであるサケの白子から DNA を抽出できる技術が開発され、機能性材料の創製に向けた資源として DNA の利用が期待されている。

DNA は種々な貴金属・希少金属と安定な複合体を形成するため、ナノテクノロジー分野において DNA が金属ナノ材料のテンプレートとして使用されている。DNA を 1 次元テンプレートと見なして、DNA に金属イオンを結合させたあとに、その金属イオンと化学反応を行うことで、ナノワイヤー状の構造体を作製できる。しかしながら、これまでの研究では、溶液中の DNA の金属化により作製したナノワイヤーは、水溶液からの分離や再分散などの基本的な操作が困難であるため、材料としての用途は限られている。そこで、DNA から 2 次元および 3 次元テンプレートを利用できれば、このテンプレートを金属化することにより安定なかつ取り扱い易いナノ材料の創製できると考えられる。

2. 研究の目的

本研究では、高分子 DNA から 2 次元 (高分子薄膜) および 3 次元 (DNA ゲル) テンプレート (担体) を作製して、そのテンプレートを遷移金属 (Ag, Au, Pt, Pd, Cu, Ni) で金属化することで 2 次元および 3 次元無機ナノ材料の創製および触媒として応用を目指した。

3. 研究の方法

全体的に、DNA から 2 次元 (高分子薄膜) および 3 次元 (DNA ゲル) テンプレートを作製し、各種のテンプレートの DNA を金属化 (メッキ) をした。作製したナノ材料を用いて、触媒反応での活性を検討した。

DNA ゲルの作製 サケの白子から抽出した DNA から成る 3 次元テンプレートとして DNA ゲルを作製した。

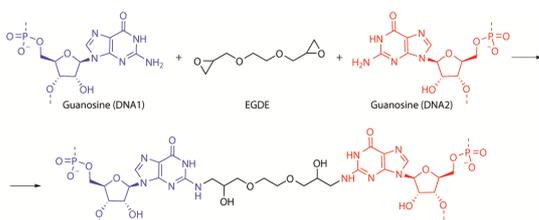


図 1. EGDE による架橋反応

DNA とエチレングリコールジグリシジルエ

ーテル (EGDE) の架橋反応を行い、上図のようにヌクレオチドの塩基にあるアミノ基と EGDE の両末端にあるエポキシド基が開環付加反応を起こし、DNA 鎖同士が架橋されることで 3 次元の網目構造が形成される。

DNA 薄膜の作製 DNA から成る 2 次元テンプレートとして DNA 薄膜を Layer-by-layer 法 (多層膜の作製法) を用いて調製した。CaCO₃ のマイクロ粒子を DNA (アニオン性高分子) 溶液と PDADMAC (カチオン性高分子) 溶液に交互に入れることで CaCO₃ のマイクロ粒子のテンプレートの上で DNA 多層薄膜を作製した。

DNA ゲルおよび DNA 薄膜の金属化 DNA ゲルまたは DNA 薄膜を 0.1 M HAuCl₄ 溶液に浸して、金イオンを吸着させた。次に、DNA ゲル内または DNA 薄膜内の金属イオンを NaBH₄ で還元し、担体の中で金属ナノ粒子を合成した。他の金属イオン (Ag, Au, Pt, Pd, Cu, Ni) を同様にそれぞれの DNA テンプレートに濃縮させて、還元反応を行った。

金属化した DNA ゲルおよび DNA 薄膜の触媒活性の検討 DNA ゲル内の金属ナノ粒子または DNA 多層膜内の金属ナノ粒子の触媒活性を検討するために、*p*-ニトロフェノールから *p*-アミノフェノールへの還元反応を用いて、分光法で反応速度を測定した。

4. 研究成果

DNA から成る 2 次元および 3 次元テンプレートとしてそれぞれ高分子薄膜および DNA ゲルを選び、従来の作製方法で調製。

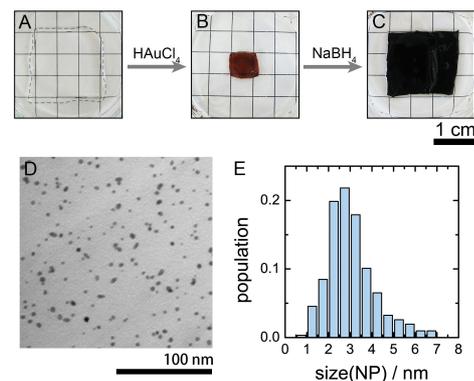


図 2. フィルム状 DNA ゲルの金属化 A. DNA ゲルの写真 B. 金イオンを吸収した DNA ゲルの写真 C. NaBH₄ で還元した後のゲルの写真 D. ゲル内に成長したナノ粒子の TEM 像 E. 金ナノ粒子のサイズ分布

DNA ゲルの金属化によって「ソフト触媒」材料の創製および触媒応用 DNA は金属イオンに高親和性をもつため、水溶液に浸した DNA から成るテンプレートは貴金属や希土類イオンを高効率で濃縮できることを見出した [3]。例えば、図 2 に示すように、DNA ゲル (A) を用

いて、水溶液から金イオンを吸着させた(B)。次に、ゲルの中の金イオンを還元することにより、DNA ゲル内に分散した金ナノ粒子を合成した(C)。そこで、金ナノ粒子の成長過程(B → C)においては、DNA ゲルの反応場の役割に加えて、DNA 高分子がナノ粒子の成長を抑制する働きもするため、ゲル中に合成したナノ粒子の平均サイズは数 nm に制御できた(図 2D と E)。[5,6] 溶液の pH や還元剤の濃度などナノ粒子の合成条件を変化させることにより、ゲル中に成長したナノ粒子の平均直径を 1 nm から 8 nm までの範囲でコントロールできた。また、Ag, Au, Pt, Pd, Cu, Ni など他の金属イオンを DNA ゲルに吸着させて、還元することで、狭いサイズ分布の数 nm サイズの粒子を作製にも成功した。

DNA ゲルに分散した Ag, Au, Pt, Pd, Cu, Ni 金属ナノ粒子すべては、触媒活性をもつことを実証した。これらの「ソフト触媒材料」の触媒活性を比較して、ナノ粒子の触媒活性は Pt>Ni>Au>Cu>Ag>Pd の順序で高くなっていくことがわかった。ゲル内のナノ粒子の触媒活性へ影響を及ぼす要因(ナノ粒子のサイズ[9]やゲルの膨潤率[7]など)を明らかにした。そこで、金属ナノ粒子が分散したゲルの膨潤率を制御することで、ソフト触媒の触媒活性を調節できることを見出した。

DNA 薄膜の金属化によるハイブリッド材料の創製および触媒応用 2次元テンプレートとして DNA 多層薄膜は(図 3)、アニオン性の DNA とカチオン性高分子から Layer-by-layer 法で作製した。DNA ゲルと同様に、金属化した DNA 薄膜を用いて触媒材料としての応用性を検討した。

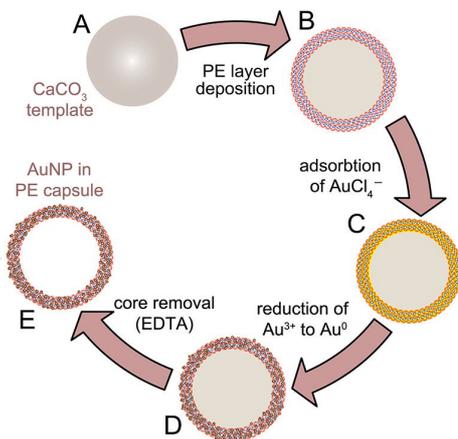


図 3 DNA から高分子薄膜の作製および薄膜の金属化 A. CaCO₃ マイクロ粒子 B. CaCO₃ マイクロ粒子に接着した DNA と PDADMAC 多層薄膜 C. 金イオンを吸着した薄膜 D. 金属化による薄膜内のナノ粒子の生成 E. CaCO₃ の溶解後のカプセル

DNA ゲルと同様に DNA 薄膜を金属化するこ

とで、薄膜の中で成長した高密度の数 nm サイズのナノ粒子が凝集せず固定されている(図 4)。

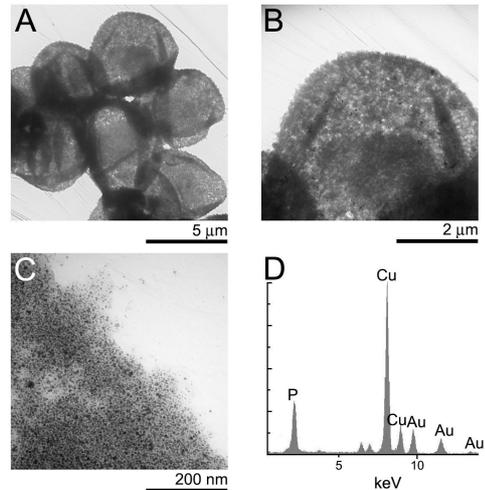


図 4 DNA 薄膜の金属化 A-B. 金属化したカプセル状薄膜 (CaCO₃ を溶解した後) の TEM 像 C. 金属化した薄膜の拡大した表面の TEM 像 D. 金属化した DNA 薄膜の EDS スペクトル

作製した DNA 多層膜に担持させた金ナノ粒子を触媒として利用できるかを検討して、ニトロ化合物の還元反応において、金属化した DNA 薄膜は高い触媒活性をもつことを明らかにした。DNA 薄膜内のナノ粒子の大きさおよびナノ粒子の触媒活性に対して a) DNA 薄膜の層数の影響、b) DNA と金イオンのモル比の影響など DNA 薄膜の構造や組成の影響を徹底的に調べた。

以上の結果が、本研究では DNA の金属化による 2次元および 3次元ナノ材料の作製へのアプローチを開発して、触媒材料として応用できることを明らかにした。金属ナノ粒子コロイド溶液中に凝集が起こるため触媒ナノ粒子の分離・再分散が困難であるが、本研究で創製した 2次元および 3次元 DNA 担持に固定したナノ粒子は、触媒反応途中の操作(生成物からの分離、触媒の回収および再利用)が容易であるため、このような触媒材料の実用化が可能であると考えられる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 9 件)

1. Zinchenko A., Chen N., Baigl D., Lopatina L., Sergeev V. G. Thiol-Mediated Anchoring of Silver Cations to DNA for Construction of Nanofibers on DNA Scaffold, *Biomacromolecules* 2012, 13(6), 1787-1793.

(査読付き)

2. Zinchenko A. Templating of inorganic nanomaterials by biomacromolecules and their assemblies, Polymer Science C 2012, 54(7), 1048-1055. (査読付き)

3. Maeda Y., Zinchenko A., Lopatina L.I., Sergeyev V.G., Murata S. Extraction of Noble and Rare-Earth Metals from Aqueous Solutions by DNA Cross-Linked Hydrogel, ChemPlusChem 2013, 78(7), 619-622. (Front Cover) (査読付き)

4. Miwa, Y., Zinchenko A., Lopatina L.I., Sergeyev V.G., Murata S. Size Control of Gold Nanoparticles Synthesized in a DNA Hydrogel. Polym. Int. 2014, 63(9), 1566-1571. (査読付き)

5. Zinchenko A., Miwa, Y., Lopatina L.I., Sergeyev V.G., Murata S. DNA Hydrogel as a Template for Synthesis of Ultrasmall Gold Nanoparticles for Catalytic Applications ACS Appl. Mater. Interfaces 2014, 6(5), 3226-3232. (査読付き)

6. Pu S.Y., Zinchenko A., Qina L., Xua M., M. Xu., Murata S., Photochemical metallization to fabricate DNA-templated gold nanorings, Mater. Lett. 2014, 130, 168-171. (査読付き)

7. Che Y., Zinchenko A., Murata S. Control of a Catalytic Activity of Gold Nanoparticles Embedded in DNA Hydrogel by Swelling/Shrinking the Hydrogel 's Matrix, J. Colloid Interface Sci. 2015, 445, 364-370. (査読付き)

8. Zinchenko A., Taki Y., Sergeyev V.G., Murata S. Solubilization of MWCNT by DNA and Construction of DNA-MWCNT Hybrid Hydrogels, Nanomaterials 2015, 5, 270-283. (査読付き)

9. Zinchenko A., Taniguchi S., Murata. S. Size Dependent Catalytic Activity of Gold Nanoparticles in DNA Hydrogels, Macromol. Symp. in press. (査読付き)

[学会発表] (計 6 件)

1. Zinchenko A., Miwa Y, Murata S., "Extraction of Gold by DNA Hydrogel and its Metallization", Gold 2012, Keio Plaza Hotel Tokyo, Tokyo, 2012.

2. ジンチェンコ アナトーリ, 三輪 恭之、村田 静昭 "DNA ヒドロゲルの金属化および金属ゲルの触媒応用" 日本化学会第 93 春季

年会、立命館大学、京都 2012.

3. Zinchenko A., Murata S. "Metallization of DNA Hydrogel and its Application for Catalytic Reduction" 7th International Conference on Materials for Advanced Technologies, Singapore, 2013.

4. Zinchenko A. "DNA-assisted templating of inorganic nanomaterials" 日本化学会、アジア国際シンポジウム、名古屋大学、名古屋, 2014. (依頼講演)

5. Zinchenko A. Murata S. "DNA hydrogels for noble metals concentrating and in-gel synthesis of nanomaterials for catalytic applications" Polymer Networks Group Meeting (PNG) and the 10th Gel Symposium, Tokyo University, Tokyo, 2014.

6. Che Y., Zinchenko A., Murata S. "Control of Catalytic Activity of Gold Nanoparticles in DNA Hybrid Hydrogel by Gel 's Swelling/Shrinking" The 10th SPSJ International Polymer Conference, International Congress Center "EPOCAL TSUKUBA", Tsukuba, 2014.

6 . 研究組織

(1) 研究代表者

ジンチェンコ アナトーリ

名古屋大学・大学院環境学研究科・准教授

研究者番号 : 00432352