

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 10 月 27 日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2015

課題番号：25620183

研究課題名(和文) DNAの構造柔軟性をもった金属および半導体ソフトマターの創出

研究課題名(英文) Construction of metal- and semiconductor-based soft matter materials utilizing DNA structural flexibility

研究代表者

村田 静昭 (Murata, Shizuaki)

名古屋大学・環境学研究科・教授

研究者番号：50157781

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：DNAをテンプレートとする方法によって、金属ナノ粒子の合成に関する研究を行い次のような成果が得られた。DNAヒドロゲルを反応場にして水中での金属イオン吸着とイオンの還元に基づく低環境負荷な方法で、既知の方法では最小サイズに相当する金ナノ粒子(平均粒子サイズ：2.8 nm、粒子分布： ± 1 nm)を調整した。DNA自己組織化を応用して、コイル状に凝縮した金粒子から構成された平均外径100 nm内径37 nmの金ナノコイルを成形した。金または銀のナノ粒子を含んだ薄膜でできた微細小胞構造体の成形にも成功した。

研究成果の概要(英文)：Preparation of metal nanoparticle was studied using DNA as a template, and following results were obtained. In a DNA-hydrogel medium, the smallest gold particles of 2.8 ± 1 nm (diameter) ever reported were prepared. A gold small-size coil (100 nm o.d. and 37 nm i.d.) and a small vesicle with a membrane including DNA and gold or silver nanoparticles were prepared. Metal nanoparticles of single metal or complexed metal (alloy or core-shell type), the size of which was smaller than 5 nm, were prepared in a DNA hydrogel matrix. The DNA-hydrogel and metal nanoparticle complex could be used as a catalyst for the conversion of an aromatic nitro compound to an aromatic amine.

研究分野：化学

キーワード：DNAヒドロゲル 金粒子 ナノ粒子 金属ナノ粒子

1. 研究開始当初の背景

(1) DNA および DNA ヒドロゲルによる金属イオンの吸着と金属化

DNA は金属イオンを、不電荷を帯びたリン酸基静電的相互作用、塩基部分のヘテロ原子による配位結合形成、インターカレーションによる塩基対層間への吸着などのメカニズムで吸着できる。DNA に吸着された金属イオンは、化学的に還元することによって DNA 上に粒子状の金属を析出させること (DNA 金属化) ができる。DNA 金属化は、DNA 高分子鎖を 3 次元的に架橋した DNA ヒドロゲルについても認められた。

(2) DNA 金属化の応用

DNA 金属化を DNA 単分子鎖で行うと、金属粒子が DNA 繊維の表面を覆って直径 3~4 nm 程度のワイヤー状材料となる。一方、DNA ヒドロゲルの金属化では、従来の方法よりも粒子サイズが小さい最小の金ナノ粒子が調製できる

2. 研究の目的

(1) DNA テンプレートによる金属ナノ材料の調製

典型的なソフトマターである DNA と、ハードマターである金属それぞれの特徴を併せもつハイブリッド材料を開発することを目指す。

① 高特性金属ナノ粒子の低環境負荷調製法：金属塩と DNA を原料とする金属ナノ粒子調製法は、基本的に常温・常圧・水溶液中という低環境負荷の条件で実施できるものである。この方法を改良することで、粒子サイズが最小でサイズ分布も小さい状態の様々な種類の金属ナノ粒子を調製し、これを高い分散状態で提供できる一般的な方法を開発する。

② 金属ナノ粒子による機能性複合体：DNA 単分子鎖で DNA 金属化を行うことで得られる金属ワイヤーを、プレート上に展開することで繊維状のワイヤーの膜状集積体を調製す

る。

(2) DNA ヒドロゲル—金属ナノ粒子複合体の調製

DNA ヒドロゲル中に金属ナノ粒子を析出させた材料をそのまま活用することで、水中での利用において従来法のように界面活性剤などの添加物 (分散剤) を必要としない、高分散状態の金属ナノ粒子が利用できる方法を開発する。

① 単一金属からなるナノ粒子：金、銀、パラジウム、白金などの貴金属および銅、ニッケルなどの金属ナノ粒子を DNA ヒドロゲル中に生成させることに関する、スコープ・アンド・リミテーションを明らかにする。

② 複合金属成分からなる合金ナノ粒子：金、銀、パラジウム、白金、銅、ニッケルなど複数の金属塩を用いて、DNA ヒドロゲル中に合金からなるナノ粒子を生成させることに関する、スコープ・アンド・リミテーションを明らかにする。

(3) DNA ヒドロゲル—金属ナノ粒子複合体の触媒への応用

金ナノ粒子の触媒作用は、従来の貴金属触媒には見られない特徴から注目されている。さらに、本研究で得られる DNA ヒドロゲル—金属ナノ粒子複合体は、ゲルのままで水を溶媒とする反応に利用できるためにグリーンケミストリーの観点からも優れたものである。上記(2)で調製された様々な DNA ヒドロゲル—金属ナノ粒子複合体の触媒反応を研究する。

3. 研究の方法

(1) DNA テンプレートによる金属ナノ材料の調製

① 低環境負荷な金属ナノ粒子調製法：最も環境負荷の小さな DNA ヒドロゲルを用いてナノ粒子を調製する。金属イオンを金属単体に還元するための還元方法および条件を検討する。化学的方法に使用する試薬として、水素化ホウ素ナトリウム以外にホルムアル

デヒド、アスコルビン酸、チオ硫酸ナトリウムなどを検討する。光照射（写真反応）のような物理的方法も検討する。DNA ヒドロゲル—金属ナノ粒子複合体からナノ粒子を取り出す方法として、DNA 加水分解酵素（ヌクレアーゼ）を用いて、金属ナノ粒子への影響を最小限にとどめた中性かつ常温で行なう方法を確立する。得られたナノ粒子は電子顕微鏡によって、サイズや組成を調べる。

② 金属ナノ粒子による機能性複合体：DNA の自己組織化で形成されるナノ構造体をテンプレートにして、金属化反応で金属粒子を析出させることでナノ構造体を形成させる。ガラスプレートやシリカ粒子、炭酸カルシウム粒子表面に DNA を塗布し、これをもとに金属化を行い、繊維状の金属を織り込んだフィルムで表面をコーティングした材料を生み出す。

(2) DNA ヒドロゲル—金属ナノ粒子複合体の調製

① 単一金属からなるナノ粒子：金属の種類および金属化の条件を変化させ生成物の精製方法を見出すことで、試薬や未反応物などによる不純物を含まない純粋な DNA ヒドロゲル—金属ナノ粒子複合体の調製を行う。

銅やニッケルのような貴金属よりはイオン化し易い金属のナノ粒子を、DNA ヒドロゲル—金属ナノ粒子複合体として安定に取扱う方法を検討する。

② 複合金属成分からなる合金ナノ粒子：複数の金属から構成される合金ナノ粒子の調製を行うために、DNA ヒドロゲル中へ異なる金属イオンを吸着させ、これを同時に金属へと還元する事で異なる金属原子が混ざり合っている構造の合金ナノ粒子を作り出す。単一金属ナノ粒子を生成させた DNA ヒドロゲル—金属ナノ粒子複合体に、別種の金属イオンを吸着させ、これを再び金属化させることで粒子状の異なる金属混ざり合っ

る合金ナノ粒子の調整を行う。

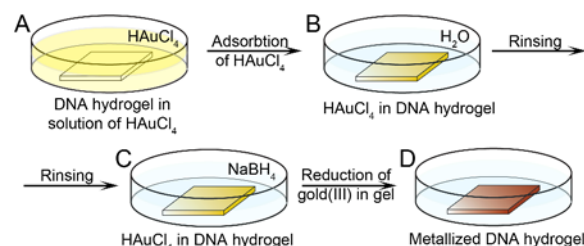
(3) DNA ヒドロゲル—金属ナノ粒子複合体の触媒への応用

芳香族ニトロ化合物の芳香族アミンへの還元以外に、水溶液中での水素化や酸素酸化などの触媒反応に利用可能な、DNA ヒドロゲル—貴金属ナノ粒子複合体および DNA ヒドロゲル—合金ナノ粒子複合体を見出す。

4. 研究成果

(1) DNA テンプレートによる金属ナノ材料の調製

① 低環境負荷な金属ナノ粒子調製法：スキーム 1 に概略を示したように、厚さ 1 ~ 2 mm の膜状に成型加工した DNA ヒドロゲルに、金イオンの吸着(A)、洗浄(C)、NaBH₄による還元(D)の各処理を施すことによって、DNA ヒドロゲル—金ナノ粒子複合体を調製できた。得られた金ナノ粒子はλ 540 nm 付近に吸収極大を示し（図 1 A）、平均粒子サイズが 2.8 nm で±1 nm ほどの分布であった（図 1 B, C）。



スキーム 1 DNA ヒドロゲル—金ナノ粒子複合体の調製

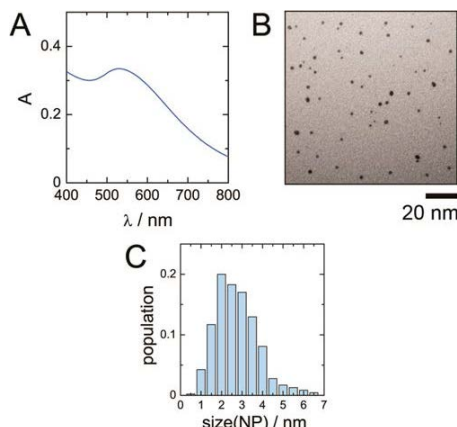


図 1 A 金ナノ粒子の UV スペクトル、

B:電子顕微鏡像、C:粒度分布

② 金属ナノ粒子による機能性複合体

DNA 自己組織化を応用して、コイル状に凝縮した DNA をテンプレートとする金粒子から構成された平均外径 100 nm 内径 37 nm の金ナノコイルを成形できた。この成果は、DNA が金属のナノ材料加工において液相イオン還元法での有効なテンプレートとして役立つことを示した。

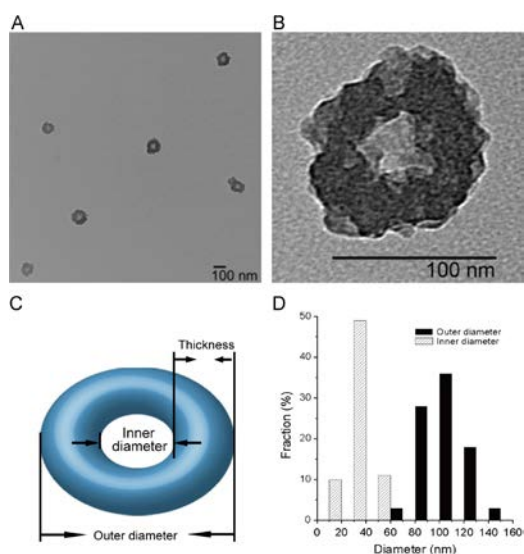
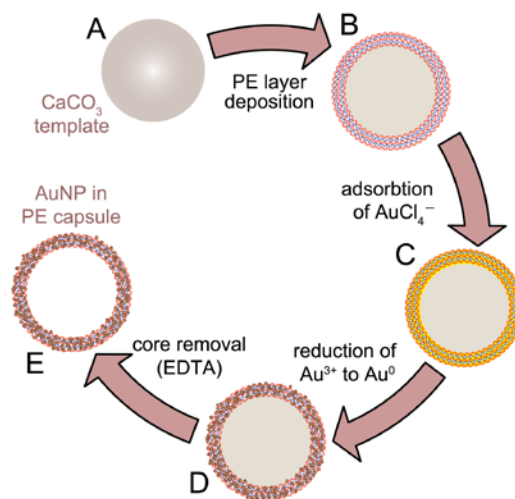


図 2 金ナノコイル(A, B, C)、サイズ分布(D)

炭酸カルシウム粒子核を用いて、表面に DNA と高分子電解質 (PE) であるポリ (塩化ジアリルジメチルアンモニウム) 層を析出させ、DNA の金属化、核の溶解プロセス (スキーム 2) によって、金または銀のナノ粒子を含んだ薄膜でできた微細小胞構造体 (図 3) の調製に成功した。



スキーム 2 金ナノ粒子を含む薄膜でできた微細小胞構造体の調製

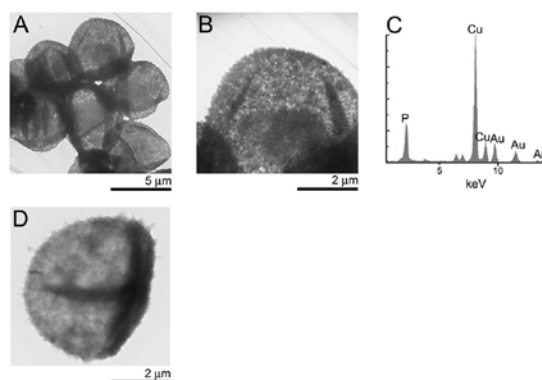


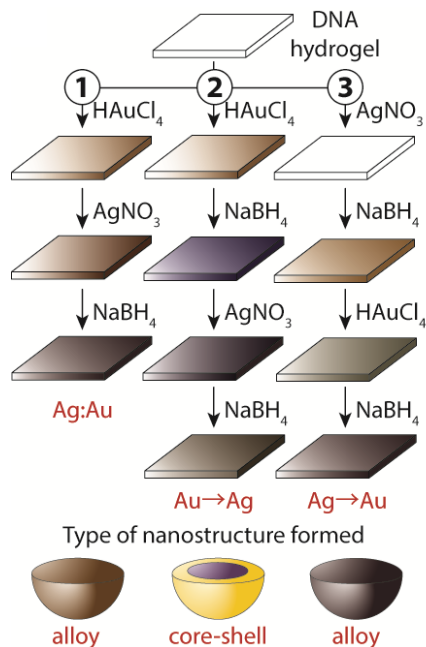
図 3 A, B:金ナノ粒子を含む薄膜でできた微細小胞構造体、C:電子顕微鏡による蛍光 X 線分析、D:銀ナノ粒子を含む微細小胞構造体

(2) DNA ヒドロゲル—金属ナノ粒子複合体の調製

① 単一金属からなるナノ粒子: スキーム 1 に示された方法に従って、金以外に銀、パラジウム、白金などの貴金属のナノ粒子と DNA ヒドロゲルの複合体の調製に成功した。同様に銅やニッケルからも DNA ヒドロゲル—金属ナノ粒子複合体を調製できたが、これらは不安定で金属ナノ粒子は短時間で溶解してしまった。

② 複合金属成分からなる合金ナノ粒子: DNA ヒドロゲル中にスキーム 3 ①に示したやり方で金と銀イオンを吸着させ、同時に還元することで金と銀が混合した合金ナノ粒

子 (図 4 の Ag:Au) を作り出した。別の方法として、金ナノ粒子を先に生成させた DNA ヒドロゲルを用いて銀イオンの吸着および金属化させると (スキーム 3 ②)、金ナノ粒子を核としてその外側に銀が析出したコア-シェル型複合体ナノ粒子 (図 4 の Au → Ag) が得られた。逆に、銀ナノ粒子が核になるやり方 (スキーム 3 ③) で調製すると、金と銀が混ざり合った合金ナノ粒子 (図 4 の Ag → Au) が生成した。この成果は、調製が困難だった合金ナノ粒子であっても、単一金属の場合と同様に低環境負荷条件で形成させることが可能であるという特長がある。さらに、コア-シェル型金属複合体ナノ粒子は微小メッキ法など従来型技術では作り出すことが困難な材料を作り出したという点で意義が大である。ナノ材料スケールで材料調製を制御できるように改良すること、すなわち操作条件と金属混合比やコア-シェル構造、粒子サイズなどとの関係を明らかにすることが急務である。



スキーム 3 合金ナノ粒子複合体の調製

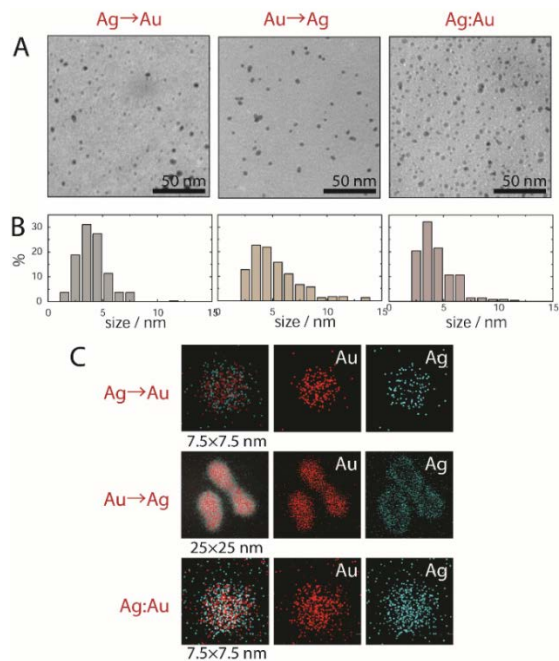


図 4 A:合金またはコアシェル型ナノ粒子、B:同粒子サイズ分布、C:電子顕微鏡蛍光 X 線分析による金属原子分布

(3) DNA ヒドロゲル—金属ナノ粒子複体の触媒への応用

スキーム 4 に示したように、p-ニトロフェノールの水素化ホウ素ナトリウムによる触媒的還元反応を指標にすると、DNA ヒドロゲル—金属ナノ粒子複体の活性は、ゲルの膨潤状態および粒子サイズと関係があることが分かった。図 5 (左) に示したように、濃度の小さい食塩水の中ではゲルは膨潤した状態にあり、基質のゲル中への浸透が容易であるために活性が大きい。さらに、図 5 (右) の結果のように粒子のサイズは 4 nm 程度のものが最も活性が大きい。

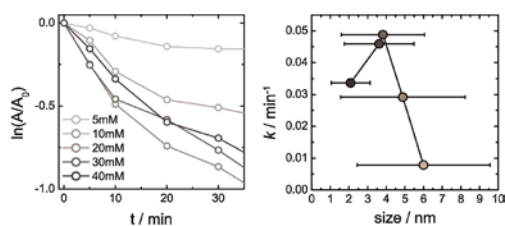


図 5 p-ニトロフェノールの還元における触媒活性とゲルの膨潤 (左) と粒子サイズ (右)

DNA ヒドロゲル—金属ナノ粒子複合体触媒は、ゲルのままで触媒を取り扱えるのでナノ粒子の分散や触媒の回収などに配慮する必要がないという特徴があった。パラジウムナノ粒子には金ナノ粒子に匹敵する p-ニトロフェノールの還元における触媒活性だけでなく、水溶液中で炭素—炭素二重結合を単結合に水素化する反応にも活性が認められた。

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 11 件)

- (1) “Extraction of Noble and Rare-Earth Metals from Aqueous Solutions by DNA Cross-Linked Hydrogels.” 共著・査読有 ; Y. Maeda, A. A. Zinchenko, L. I. Lopatina, V. G. Sergeyev, and S. Murata, *ChemPlusChem*, **2013**, 78, 619-622.
- (2) “DNA Hydrogel as a Template for Synthesis of Ultrasmall Gold Nanoparticles for Catalytic Applications.” 共著・査読有 ; A. A. Zinchenko, Y. Miwa, L. I. Lopatina, V. G. Sergeyev, and S. Murata, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2014**, 6(5), 3226–3232. DOI: 10.1021/am5008886
- (3) “Size Control of Gold Nanoparticles Synthesized in a DNA Hydrogel.” 共著・査読有 ; Y. Miwa, A. A. Zinchenko, L. I. Lopatina, V. G. Sergeyev, and S. Murata, *Polym. Int.* **2014**, 63(9), 1566-1571. DOI: 10.1002/pi.4695.
- (4) “Crowding by Anionic Nanoparticles Causes DNA Double-strand Instability and Compaction.” 共著・査読有 ; A. Zinchenko, K. Tsumoto, S. Murata, K. Yoshikawa, *J. Phys. Chem. B* **2014**, 118 (5), 1256-1262. DOI: 10.1021/jp4107712.
- (5) “Photochemical Metallization to Fabricate DNA-templated Gold Nanorings.” 共著・査読有 ; S.Y. Pu, A. Zinchenko, L. Qina, M. Xua, M. Xu, S. Murata, *Mater. Lett.* **2014**, 130, 168-171. DOI: 10.1016/j.matlet.2014.05.066.
- (6) “Entrapment and Removal of Carbon Nanotubes and Fullerenes by Co-Precipitation with Calcium Carbonate Beads.” 共著・査読有 ; S.Y. Pu, A. Zinchenko,

N. Chen, S. Murata, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2014**, 2, 2275–2282. DOI: 10.1021/sc500230c.

(7) “Control of a Catalytic Activity of Gold Nanoparticles Embedded in DNA Hydrogel by Swelling/Shrinking the Hydrogel’s Matrix.” 共著・査読有 ; Y. Che, A. Zinchenko, S. Murata, *J. Colloid Interface Sci.* **2015**, 445, 364-370. DOI: 10.1016/j.jcis.2015.01.010.

(8) “Solubilization of MWCNT by DNA and Construction of DNA-MWCNT Hybrid Hydrogels.” 共著・査読有 ; A. Zinchenko, Y. Taki, V. G. Sergeyev, S. Murata, *Nanomaterials* **2015**, 5, 270-283. DOI: 10.3390/nano5010270.

(9) “Size Dependent Catalytic Activity of Gold Nanoparticles in DNA Hydrogels.” 共著 ; A. Zinchenko, S. Taniguchi, S. Murata, *Macromol. Symp.* **2015**, 358, 106-111. DOI: 10.1002/masy.201500062.

(10) “Gold Nanoparticles in DNA-Based Multilayer Films: Synthesis, Size Control, and Influence of the Multilayer Structure on Au NP Catalytic Properties.” 共著・査読有 ; A. Zinchenko, C. Nagahama, S. Murata, *ChemNanoMat* **2016**, 2, 125-132. DOI: 10.1002/cnma.201600012.

(11) “Fabrication of Bimetallic Core-Shell and Alloy Ag-Au Nanoparticles on a DNA Template.” 共著・査読有 ; S. Taniguchi, A. Zinchenko, S. Murata, *Chem. Lett.* **2016**, in press. DOI:10.1246/cl.160180.

[その他]

ホームページ等

<http://www.human.nagoya-u.ac.jp/lab/gro-upmurata/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

村田 静昭 (MURATA, Shizuaki)

名古屋大学大学院環境学研究科・教授

研究者番号 : 50157781