

## 審査の結果の要旨

氏名 泮 鋒 綱

本論文は、リンカーのないチオール化 DNA を固定化した金ナノ粒子 (DNA-GNP) を用いて新しい DNA ナノストラクチャを構築する手法、ならびに調製した DNA ナノストラクチャの諸性質について研究した結果について述べている。本論文は、第一章の序論、第六章の結論を含む全 6 章から構成される。

第一章においては、DNA の自己組織化を利用して形成されたナノ構造に関するこれまでの研究経過全般の概説を行い、ナノサイエンスにおける DNA の応用の現状ならびにその意義について述べている。特に、金粒子や金基板と結合するのに現在広く使われているチオール化 DNA が、チオールと DNA との間にアルキルリンカーを有することに着目した。そのために、本論文ではリンカーのないチオール化 DNA を用いて新型 DNA ナノストラクチャを構築することの重要性、ならびにリンカーによる影響のない諸物性のデータを入手することの目的と意義を説明している。

第二章では、リンカーのないチオール化 DNA を合成した。さらにこのチオール化 DNA と、従来から使用されていたアルキルリンカーを含む DNA のマススペクトルの時間変化を測定し、それらの DNA の化学的安定性について検討を行った。その結果、高温で放置したり、あるいは室温でも長時間放置した場合にはチオール化 DNA の変性が避けられないが、上記の条件を避けてナノストラクチャを構築することにより、チオール化 DNA の変性は十分に抑制できることを確認した。

第三章では、S-Au結合の形成によってDNAをナノ金粒子上に固定する条件及びそのメカニズムについて述べている。S-Au結合の形成は、電気泳動により固定化されたDNAあるいはナノ金粒子を測定することにより明確に判定できることを明らかにした。まず、DNAとナノ金粒子の間の非特異的結合を抑制するために、金粒子表面をBSPPでコーティングした。次に、アルキルリンカーを持つチオール化DNA及びリンカーを持たないチオール化DNAを用い、それぞれをBSPPでコーティングされたナノ金粒子と作用させて、S-Au結合の形成条件を調べた。その結果、S-Au結合の形成は反応溶液のpHに大きく依存することを明らかにした。pH 4.0 以下では、リンカーの有無に関わらずチオール化DNAはナノ金粒子上に迅速に固

定される。しかし、pH 4.0~9.0では、リンカーのあるDNAしか金粒子上に固定されないことが明らかとなった。また、チオール基を持たない非修飾DNAは、どのpH条件下でも金粒子と結合しない。以上の結果より、DNAと金粒子の結合には表面電荷の間の静電力が重要な寄与をすることを示唆するとともに、チオール化DNAをナノ金粒子に固定するためにはpH 4.0以下で反応を行うことを明らかにした。以上の結論の妥当性を、異なる塩基配列を持つチオール化DNAを用いてさらに実証した。

第四章では、Au-DNA-Au ナノストラクチャの構築方法について述べている。まず、リンカーのないチオール化DNAをS-Au結合で金基板上に固定した。次に、リンカーのないチオール化DNAをナノ金粒子上に固定した。ここで使用した二つのDNAは互いに相補的配列を持つ。それらを混和して、DNA同士のハイブリダイゼーションによってAu-DNA-Au ナノストラクチャを構築した。その構造を原子間力顕微鏡AFMによって直接観察し、新たに開発した構築法の妥当性を確認した。

第五章では、第四章で構築したAu-DNA-Au ナノストラクチャにcp-AFMを適用し、そこに含まれるDNAの電気伝導度を測定した。リンカーのあるDNA及びリンカーのないDNAで作られたAu-DNA-Au ナノストラクチャの両端に電圧をかけ、流れる電流量よりDNAの電気伝導度を計算した。その結果、リンカーのあるDNAと比べてリンカーのないDNAはより高い電気伝導度を持つことが明らかとなり、本研究の本来の仮説の妥当性を確認した。

以上、本研究により、従来用いられていたチオールとDNAとの間のアルキルリンカーを除去し、このDNAをS-Au結合によってナノ金粒子上に迅速に固定することに成功した。新しいDNA-GNPの作成法におけるS-Au結合の形成の条件を最適化するとともに、その生成メカニズムを解明した。ここで、金粒子表面をBSPPでコーティングすることがDNAとナノ金粒子の間の非特異的結合を抑制するのに非常に有効であることを見出した。さらにこれらの知見を発展させて、新しいAu-DNA-Au ナノストラクチャの構築に成功し、cp-AFMを用いてDNAの電気伝導度を測定した。今回の研究で確立された新たなDNAナノストラクチャの構築手法は、ナノサイエンス分野におけるDNAの応用に貢献するところが少なくない。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。