



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Chiroptical Activity of Nanorod-DNA Polyion-Complexes [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	石, 雅麗
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(ソフトマター科学)
Dissertation Number	甲第16192号
Issue Date	2024-12-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/94065
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Yali_SHI_review.pdf, 審査の要旨



学 位 論 文 審 査 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士（ソフトマター科学） 氏 名 Yali SHI

審査担当者	主査	教 授 居城 邦治
	副査	教 授 玉置 信之
	副査	准教授 中島 祐
	副査	准教授 野々山 貴行
	副査	准教授 三友 秀之

学 位 論 文 題 名

Chiroptical Activity of Nanorod-DNA Polyion-Complexes
(ナノロッド-DNA ポリイオン複合体のカイロプティック活性)

博士学位論文審査等の結果について（報告）

キラリティーとはある物体の実像と鏡像が互いに重なりあわない性質を指し、アミノ酸やペプチド、タンパク質、DNA、RNAなどの生体分子から我々の手の形に至るまで自然界のあらゆる階層に普遍的にみられる。また、分子のキラルな構造は、触媒作用、分子認識、情報伝達といった生命活動の維持に必須な機能だけでなく、円二色性(CD)といった光学特性とも密接に関連するため、長らく熱心な研究対象となってきた。昨今では、その興味・関心は無機ナノ材料の分野にも波及し、リソグラフィ法に代表されるトップダウン型の手法やキラルな構造体・集合体を形成するボトムアップ型の手法により作製された光学活性な無機ナノ構造体、特に局在表面プラズモン共鳴(LSPR)を示し、化学的に安定な材料である金ナノ構造体に関する報告が盛んである。

本論文で著者は、金ナノロッド-DNA 複合体の誘起プラズモンキラリティーについて論じている。誘起プラズモンキラリティーとは、本来光学活性を示さないアキラルな形状のプラズモンナノ粒子がキラルな分子によって光学活性を示す現象を指す。本現象に関する研究は金ナノロッド-タンパク質複合体の事例を中心に精力的に行われ、これまでに金ナノロッドがタンパク質との静電相互作用を介して一方向にねじれた集合体を形成することで光学活性となることが報告されている。このような興味深い知見がすでに得られている一方で、どのような分子構造が金ナノロッドのプラズモンキラリティーの誘起に重要であるかは明らかにされていない。これはタンパク質の構造をアミノ酸の配列にさかのぼって設計するのが困難なためである。一方、塩基対形成や塩基間の π - π スタッキング相互作用によって規定されるDNAの構造は塩基配列にさかのぼって容易に設計することができる。また、DNAは糖-リン酸骨格を主鎖に有するアニオン性高分子であるため、カチオン性の分子で表面修飾された金ナノロッドとポリイオン複合体を形成できる。さらに、DNAはその塩基配列を設計することで標的分子の認識に伴い構造変化する機能性高分子材料でもある。加えて、タンパク質とは異なり、鏡像異性体であり、非天然型のL体DNA(天然型はD体)を容易に入手することが可能である。このような特性に着目し、著者は金ナノロッド-DNA複合体をモデル系とすることで誘起プラズモンキラリティー現象に関する新たな知見を得られると考え、研究に取り組んだ。

本博士論文は4つの章で構成されている。第一章では、分子のキラリティーに始まり、金ナノ粒子のLSPR、プラズモンキラリティー発現機構、光学活性なプラズモンナノ構造体作製とその応用、生体分子による誘起プラズモンキラリティーの研究事例について述べている。最後に、DNAの構造的特徴に言及し、本研究の立ち位置ならびに目的を明確にしている。第二章では、金ナノロッド-DNA ポリイオン複合体の誘起プラズモンキラリティー現象に及ぼすDNA塩基配列(=構造)

の影響を調べている。可視・近赤外分光法および動的光散乱法を駆使し、DNA との混合比に応じて変化する金ナノロッドの集合の有無ならびにサイズを調べたのち、その複合体の CD スペクトルを取得している。その中で著者は、分子鎖内で塩基対形成がなく、塩基間の π - π スタッキング相互作用が弱い DNA は金ナノロッドのプラズモンキラリティーを誘起できないことを見出している。これは一定の構造をとらない、ランダムコイル状態を取る DNA の特徴である。反対に、分子鎖内で塩基対形成し、塩基間の π - π スタッキング相互作用が強いことでは高次構造をとることが DNA の特徴である。このことから著者は、金ナノロッド-DNA 複合体のプラズモンキラリティーを誘起するには高次構造をとる DNA を使用する必要があると結論付けている。なお、タンパク質を用いた先行研究とは異なり、プラズモンキラリティーを誘起するのに必ずしも金ナノロッドの集合化は必要としないとしている。著者はまた、鏡像異性体の DNA を用いると符号が反転した CD スペクトルが得られること、ラセミ体の DNA を用いるとプラズモン CD 信号が消失することを明らかにしている。さらに著者は、クライオ電子顕微鏡による観察によってプラズモン CD を示す金ナノロッド-DNA 複合体において金ナノロッドはねじれた集合体を形成すること、そのねじれ方向には偏りがあることを明らかにしている。第三章では、前章で得られた知見に基づいて金ナノロッド-DNA 複合体の誘起プラズモンキラリティー現象を活用した金属イオン検出を実証している。すなわち、標的イオン存在下で生じる DNA のランダムコイル状からヘリックス状への構造変化を、金ナノロッド-DNA 複合体のプラズモン CD スペクトルによって検出することに成功している。第四章では、本研究のまとめと将来展望が述べられている。

これを要するに、著者はプラズモンナノ粒子-キラル分子複合体の誘起プラズモンキラリティー現象についての新知見を得たものであり、光学活性な無機ナノ構造体作製の新たな指針と用途を与えるものがある。

よって著者は、北海道大学博士（ソフトマター科学）の学位を授与される資格あるものと認める。