



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Controlled Assembly of Gold Nanodiscs via Click Chemistry and DNA Hybridization for Tunable Plasmonic Coupling
Author(s)	Melda, Taspika
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(ソフトマター科学)
Dissertation Number	甲第16797号
Issue Date	2026-03-25
DOI	https://doi.org/10.14943/doctoral.k16797
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/99642
Type	doctoral thesis
File Information	Melda_Taspika_review.pdf, 審査の要旨 https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/



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 TASPIKA Melda

審査担当者	主査	教 授 居城 邦治
	副査	教 授 黒川 孝幸
	副査	准教授 中島 祐
	副査	特任准教授 与那嶺 雄介（九州大学大学院工学研究院）

学 位 論 文 題 名

Controlled Assembly of Gold Nanodiscs via Click Chemistry and DNA Hybridization
for Tunable Plasmonic Coupling
(クリックケミストリーおよびDNA ハイブリダイゼーションを用いた金ナノディスクの集合制御
によるプラズモンカップリング調節)

博士学位論文審査等の結果について（報告）

金属ナノ粒子は、特異な光学的、磁氣的、ならびに電子的特性を示す。その代表的な例として、光と金属との強い相互作用に起因する局在表面プラズモン共鳴（localized surface plasmon resonance : LSPR）が挙げられる。さらに、ナノ粒子が集合すると粒子間プラズモンカップリングが誘起され、ナノ粒子間に電磁場が強く増強された「プラズモニックホットスポット」が形成される。この電場増強を利用することで、表面増強ラマン散乱や蛍光増強によるセンシング、プラズモニック導波路、触媒、光熱治療など、幅広い応用の実現につながると期待できる。一方、プラズモニックホットスポットは幾何学的配置や空間条件に極めて敏感であるため、金属ナノ粒子の配置、サイズ、形状、ならびに組成を精密に制御することが重要である。これまで有機化合物、合成高分子、生体高分子の相互作用を利用して、球状やロッド状の金属ナノ粒子を精密配置制御する研究が行われてきた。しかし、これらの手法は煩雑な多段階の工程を要するため汎用性が制限されたり、集合が進行するにつれて凝集塊を生じ秩序性の低い構造に至る場合も多い。したがって、金属ナノ粒子を安定かつ秩序だったナノ構造体に簡便に形成する戦略が求められている。

本論文では、この課題を克服するために、円盤状金ナノ粒子（AuND）からなるナノ構造体を開発した。AuND は広い平面を持つことから、高分子のクリック反応ならびに核酸である DNA のハイブリダイゼーションを用いることで、分子間相互作用により面同士が重なった堅牢な円柱状の一次元ナノ構造を用いて形成した。多量体の度合いが制御された安定な集合体の構築を通じて「プラズモニックホットスポット」の制御が可能となる。

本研究では、この目的を達成するために二つの手法を検討した。第一の手法として、温度応答性およびクリック反応性を有する有機配位子（リガンド）で AuND を修飾し、加熱に伴う脱水和によって誘起される疎水性相互作用により集合化させた後、クリック反応の一種であるアルキン-アジド環化付加反応によって共有結合で固定することで、多量体の度合いが異なる AuND 集合体の構築を目指した。具体的には、温度応答性リガンドとして片末端メチル化オリゴエチレングリコール基を有するアルカンチオールリガンド（C1 リガンド）を用いて AuND を修飾し、さらにクリック反応性リガンドとして、末端にアルキン基またはアジド基を有するアルカンチオールリガンドを数%添加して修飾した。加熱により AuND を集合化させた後、銅(I)触媒下でクリック反応を行い、その後冷却することで、温度応答性リガンドの再水和による集合体の解離を試みた。しかし、AuND の広い面同士において、疎水性相互作用や疎水環境下で強化された水素結合、さら

に銅イオンが関与するイオン結合が働くことで集合構造が過度に安定化し、その結果、AuND 集合体の解離が困難になることが明らかとなった。

第二の手法として、相補的な2種類の短鎖 DNA リガンドで修飾した AuND を用い、粒子間距離および多量体の度合いが異なる一次元円柱状集合体を構築した。異なる DNA で修飾した AuND を組み合わせ、さらに塩濃度によって粒子間の静電反発を調節することで多量体の度合いを制御し、DNA ハイブリダイゼーション特性を活用した精密なプラズモンカップリング制御を実現した。具体的には、スぺーサー配列を持たない 11 塩基の (+)-DNA および (-)-DNA で機能化した直径 90 nm の AuND を混合し、短鎖 DNA のハイブリダイゼーションにより面 - 面相互作用駆動型の多量体を形成させた。この集合により、粒子間ギャップ距離は約 5.7 nm と短くなり、消光スペクトルにおいて顕著なピークシフトを伴う強いプラズモンカップリングが誘起された。また加熱により AuND の解離も可逆的に進行し、加熱・冷却サイクルによる集合・解離挙動を繰り返し行うことが可能であった。さらに、DNA 長を変化させることで粒子間距離を調整し、プラズモンカップリング強度を精密に制御した。また、溶液中の塩濃度および DNA 長を調整することで、集合温度と解離温度を制御可能であった。低塩濃度、長鎖 DNA、または反復配列 DNA 条件下では、集合・解離温度間に熱的ヒステリシスが観測され、これは静電反発に起因する速度論的要因と、ミスマッチを含む部分的塩基対形成に由来する熱力学的要因の二つに起因することが示唆された。これらの知見は、標的温度で機能する精密かつ可逆的なプラズモニック集合・解離系の設計指針を与えるものであり、特に生体医療応用において有用である。

これを要するに、著者は、クリック反応および DNA の相補鎖形成を利用して AuND 集合体のプラズモンカップリングを簡便かつ精密に調整する新たな手法を開発し、プラズモニック材料の応用可能性を大きく拡張した点に貢献するところ大なるものがある。

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。