



Design and Fabrication of Self-assembled Super Nanonetworks of Carbon Nanotube by Self-complimentary DNA

ARTICLE INFO

Article Type

Original Research

Authors

Mirzapoor armaki A.¹ PhD,
Ranjbar B.*² PhD

How to cite this article

Mirzapoor armaki A, Ranjbar B. Design and Fabrication of Self-assembled Super Nanonetworks of Carbon Nanotube by Self-complimentary DNA. Modares Journal of Biotechnology. 2018;9(3):331-338.

¹Nanobiotechnology Department, Biological Sciences Faculty, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran
²Biophysics Department, Biological Sciences Faculty, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

*Correspondence

Address: Biophysics Department, Biological Sciences Faculty, Tarbiat Modares University, Nasr Bridge, Jalal-e-Al-e-Ahmad Highway, Tehran, Iran
Phone: +98 (21) 82883418
Fax: +98 (21) 82883418
ranjbarb@modares.ac.ir

Article History

Received: September 16, 2016
Accepted: August 20, 2017
ePublished: September 22, 2018

ABSTRACT

Aims Compelling approach in molecular self-assembly has caused an appropriate bottom-up approach to build and design the systems and patterns with specific performance and capabilities. The aim of the current study was the design and fabrication of self-assembled super nanonetworks of carbon nanotube by self-complementary DNA and its spectroscopic study.

Materials & Methods In the present experimental study, the sticky oligonucleotide sequence, connected to the amine groups at one end, was connected to the carboxyl groups at the beginning and end of the carbon nanotubes with covalent bond. Then, oligonucleotide connected these systems as interconnected networks. After the preparation of these nanonetworks, their biophysical properties were studied through ultraviolet-visible spectroscopy (UV-vis) and polarimetry and circular dichroism (CD) spectroscopy.

Findings UV-vis specific absorption peak increased and DNA sequences specific peak in CD spectra appeared with DNA sequences bind to carbon nanotubes.

Conclusion After adding the connecting sequences to the constructive units, carbon nanotubes come in the form of a complex network. The formation of network nanostructures made of carbon nanotubes by the base pair of paired oligonucleotide sequences is clearly visible in UV-vis spectra.

Keywords Super nanonetwork; Molecular self-assembly; DNA; Carbon Nanotube

CITATION LINKS

[1] Regiospecific synthesis of Au-nanorod ... [2] Self-assembly of carbon nanotubes into ... [3] DNA-based ... [4] Designer DNA ... [5] DNA origami: A quantum ... [6] Folding DNA to create nanoscale ... [7] Self-assembly of a nanoscale DNA box with a ... [8] Scaffolded DNA origami of a DNA tetrahedron ... [9] Self-assembly of DNA into nanoscale ... [10] Folding DNA into twisted and curved ... [11] Multilayer DNA origami packed on ... [12] Self-assembly of three-dimensional prestressed ... [13] DNA origami with complex curvatures in three-dimensional ... [14] A mechanism for gene ... [15] Biomolecular and structural analyses of cauliflower-like DNAs ... [16] Rolling up gold nanoparticle-dressed DNA origami into three-dimensional ... [17] DNA in a material ... [18] Nanomaterials based on ... [19] Bottom-up assembly of large-area ... [20] DNA nanowire ... [21] Tow-dimensional assembly of gold nanoparicles ... [22] Helical microtubules of graphitic ... [23] Single-shell carbon nanotubes of 1-nm ... [24] Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with ... [25] DNA-functionalized single-walled carbon ... [26] Covalently bonded adducts of deoxyribonucleic acid (DNA) oligonucleotides ... [27] Addressable terminally linked ... [28] Nanotechnology: Carbon nanotubes with DNA ... [29] DNA-directed self-assembling of carbon ... [30] DNA-directed assembly of single-wall carbon ... [31] Carboxyl-modified single-walled carbon nanotubes ... [32] Carbon nanotubes selective destabilization of duplex and triplex ... [33] Single-walled carbon nanotubes binding to human telomeric ... [34] Self-assembly of single-stranded RNA on carbon ... [35] A DNA nanomachine induced by single-walled carbon nanotubes ... [36] Nucleic acids: Structure, properties, and ... [37] Optical absorption of DNA-carbon nanotube ... [38] Circular dichroism techniques: Biomolecular and nanostructural ... [39] Conformational and thermal denaturation of apocalmodulin: role ... [40] Effects of trehalose and sorbitol on the activity and structure of Pseudomonas ... [41] Photophysical properties of fluorescent DNA-dyes bound to single-and double-stranded ... [42] A real-time DNase assay (ReDA) based on PicoGreen ... [43] Polarization dependence of the optical absorption of single-walled carbon ... [44] Racemic single-walled carbon nanotubes exhibit circular ...

طراحی و ساخت ابرشبکه‌های نانویی خودآرایی‌شده نانولوله‌های کربنی از طریق توالی‌های DNA خودتکمیل‌شونده

ابوالفضل میرزاپور ارمکی PhD

گروه نانوبیوتکنولوژی، دانشکده علوم زیستی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

بیژن رنجبر PhD

گروه بیوفیزیک، دانشکده علوم زیستی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

چکیده

اهداف: رویکرد کنترلی در خودآرایی مولکولی، روش پایین به بالای مطلوبی را ایجاد کرده است که به‌منظور طراحی و ساخت سامانه‌ها و الگوهای مورد نظر با کارایی‌ها و قابلیت‌های ویژه مورد استفاده قرار می‌گیرد. هدف پژوهش حاضر، طراحی و ساخت ابرشبکه‌های نانویی خودآرایی‌شده نانولوله‌های کربنی از طریق توالی‌های DNA خودتکمیل‌شونده و مطالعه طیف‌سنجی آن بود.

مواد و روش‌ها: در پژوهش تجربی حاضر، توالی الیگونوکلوئوتید چسبنده که در یک انتهای خود به گروه‌های آمین متصل شده‌اند، از طریق اتصال‌های کووالان به گروه‌های کربوکسیل موجود در ابتدا و انتهای نانولوله‌های کربنی متصل شدند. در ادامه توالی الیگونوکلوئوتیدی اتصال‌دهنده، این سامانه‌ها را به‌صورت شبکه‌هایی درهم‌تنیده به یکدیگر متصل نمود. پس از تهیه این نانوساختارهای شبکه‌ای، خواص بیوفیزیک آنها از طریق مطالعات طیف‌سنجی نوری (UV-vis) و طیف‌سنجی پلاریمتری دورنگ‌نمایی دورانی مورد بررسی قرار گرفت.

یافته‌ها: پیک جذبی اختصاصی در طیف UV-Vis افزایش یافت و پیک اختصاصی توالی‌های DNA در روش دورنگ‌نمایی دورانی با اتصال توالی‌های DNA چسبنده به نانولوله کربنی ظاهر شد.

نتیجه‌گیری: پس از اضافه‌شدن توالی‌های اتصال‌دهنده به واحدهای سازنده، نانولوله‌های کربنی به شکل شبکه‌ای پیچیده در می‌آیند. تشکیل نانوساختارهای شبکه‌ای ساخته‌شده از نانولوله‌های کربنی از طریق جفت‌شدگی توالی‌های الیگونوکلوئوتید جفت‌شونده به‌صورت کاملاً واضح در طیف‌های UV-vis نانوشبکه‌ها قابل مشاهده است.

کلیدواژه‌ها: ابرشبکه‌های نانویی، خودآرایی مولکولی، DNA، نانولوله‌های کربنی

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۰۶/۲۶

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۰۵/۲۹

*نویسنده مسئول: ranjbarb@modares.ac.ir

مقدمه

طراحی و ساخت نانومواد ترکیبی با ویژگی‌های معین، هم‌اکنون به‌عنوان یکی از چالش‌ها و مسایل قابل بررسی در علم شیمی و مواد مطرح است. امروزه خودآرایی مواد با نسبت صفحه‌ای بالا و تک‌راستا مانند نانومیل‌های طلا و نانولوله‌های کربنی به‌منظور طراحی و ساخت نانوساختارهایی با کارایی ویژه، یکی از اهداف مهم نانوفناوری مبتنی بر استفاده از DNA قرار گرفته است. این نانوساختارها در حوزه‌های مختلفی چون الکترونیک و ساخت حسگر استفاده می‌شوند [1-3]. به‌منظور رفع این محدودیت، روش‌های DNA اوربگامی که قابلیت طراحی و ساخت نانوساختارهای دو یا سه‌بعدی دلخواه با ابعاد، اشکال و الگوهای فضایی مشخص را دارند، استفاده می‌شود [4-13]. سیمن اولین ساختار DNA شاخه‌دار الگوی اتصال هالیدی را که در فرآیند تکثیر DNA ایجاد شده، ساخته است [14]. گیل و همکاران با استفاده از اولیگوپرایمرهای حلقه‌ای، ضربه‌زننده و آنزیمی پلیمریزه‌کننده طی واکنش تک‌دمای حلقه‌ای، نانوساختارهای دو و سه‌بعدی از جنس اسیدهای دزوکسی‌ریبونوکلیک با عنوان DNA گل‌کلمی تولید نموده‌اند [15]. اما توجه به این مطلب حایز اهمیت است که طراحی‌های پیچیده از نانومواد، به کنترل زیادی در فرآیند

خودآرایی نانوذرات نیاز دارد [16]. نانوفناوری ساختاری DNA، رویکرد کنترلی را برای ساخت نانوساختارهایی با الگوی مشخص پیشنهاد می‌نماید [17, 18]. در این رویکرد، مولکول DNA به‌دلیل ویژگی‌های منحصر به فرد چون خودآرایی، تشخیص مولکولی، قابلیت طراحی، ساخت نانوساختارهای قابل پیش‌بینی، ساخت آسان و همچنین ساختار دوگانه مارپیچی و وجود جفت‌شدگی باز در آنها به‌منظور طراحی و ساخت نانوساختارهای خودآرایی‌شده متشکل از DNA به‌صورت‌های دلخواه و برگشت‌پذیر مورد استفاده قرار می‌گیرد [19]. از این الگوهای ساختاری به‌منظور طراحی و ساخت الگوهای خودآرایی‌شده کربنی مانند صفحات گرافنی و نانولوله‌های کربنی استفاده می‌شود. برخی از مطالعات در خصوص ساخت نانوسیم با استفاده از DNA وجود دارد که برای استفاده در دستگاه‌ها و رایانه‌های نانویی در آینده کاربرد خواهند داشت [20]. ساختارهای میله‌ای با نسبت صفحه‌ای بالا مانند نانومیل‌های طلا و نانولوله‌های کربنی، عناصر کلیدی هستند و در ساخت نانوساختارهای الکترونیکی که شامل ساختارهای نظم‌یافته به‌هم‌متصل است، مورد استفاده قرار می‌گیرند [1].

نانولوله‌های کربنی از یک صفحه تک‌لایه‌ای گرافنی تشکیل شده که به شکل استوانه‌ای و لوله‌ای در آمده و دارای قطری بین یک الی ۲ نانومتر است [21-24]. خواص الکترونیکی نانولوله‌های کربنی توالی به‌میزان قابل توجهی به ساختار آنها و نقص در الگوی مولکولی آن وابسته است و به همین دلیل در طراحی و ساخت ابزارهای الکترونیکی استفاده می‌شوند [25]. بیکر و همکاران در یک فرآیند چندمرحله‌ای توانسته‌اند تا توالی الیگونوکلوئوتیدی DNA را به نانولوله‌های کربنی متصل نمایند. در این فرآیند عامل‌دارکردن نانولوله‌های کربنی به‌صورت اختصاصی نبوده است و به همین دلیل توالی الیگونوکلوئوتیدی به‌صورت تصادفی به نانولوله‌ها متصل می‌شود [26]. وایر و همکاران برای اولین بار نتایج تحقیقاتی را گزارش کرده‌اند که در آن از توالی الیگونوکلوئوتیدی به‌منظور خودآرایی جهت‌دار و اختصاصی نانولوله‌های کربنی استفاده شده است. در تحقیق ذکرشده، توالی‌های الیگونوکلوئوتیدی که دارای گروه آمین در انتهای خود بودند، در قسمت باز نانولوله‌های کربنی و بخش‌های دارای نقص آن قرار گرفتند [25].

به‌منظور ساخت این ترکیبات در قالب الگوی مشخص، یکی از عوامل مهم و تاثیرگذار، عامل‌دارکردن سطح نانوذرات به‌منظور تقویت خواص ویژه‌پذیری آنها است [27]. در فرآیند عامل‌دارنمودن نانوذرات به‌ویژه عامل‌دارنمودن نانولوله‌های کربنی تک‌جداره، با کاهش انتخاب‌پذیری موقعیتی مواجه هستیم که این امر جایگاه‌های اتصال روی سطح نانولوله‌های کربنی تک‌جداره را که طی فرآیند اکسیداسیون بسیار قوی ایجاد شده‌اند، کاهش می‌دهد [27-29]. همچنین در بررسی رفتارهای نانولوله کربنی در فرآیند برهم‌کنش با الیگونوکلوئوتیدها توجه به این نکته لازم است که توده‌ای شدن یا دسته‌ای شدن نانولوله‌های کربنی [27, 29, 30] و همچنین جذب سطحی غیراختصاصی، محدودیت‌ها و چالش‌هایی را در این فرآیند ایجاد می‌نماید [26]. مهم‌ترین محورهایی که در این پژوهش دنبال شد، چگونگی استفاده از خواص خودآرایی توالی‌های الیگونوکلوئوتیدی به‌منظور ساخت نانوساختارهای شبکه‌ای با اجزای سازنده نانولوله‌های کربنی و بررسی خواص و ویژگی‌های بیوفیزیک آنها از طریق مطالعات طیف‌سنجی بود. بنابر مطالب ذکرشده، هدف پژوهش حاضر طراحی و ساخت ابرشبکه‌های نانویی خودآرایی‌شده نانولوله‌های کربنی از طریق توالی‌های DNA خودتکمیل‌شونده و مطالعه طیف‌سنجی آن بود.

مواد و روش ها

در پژوهش تجربی حاضر از نانولوله های کربنی با قطر تقریبی ۱/۱ نانومتر تا ۲ نانومتر و درصد خلوص ۹۵٪ (نوترینو؛ ایران)، ۲-ان مورفولینو-اتان سولفونیک اسید (MES) و پلی اتیلن گلیکول (PEG) با وزن مولکولی متوسط ۱۰۰۰ (سانتاکروز؛ ایالات متحده)، ترایتون ایکس-۱۰۰، سدیم دودوسیل سولفات (SDS) و سایر مواد شیمیایی به منظور تهیه بافر (مرکز؛ ایالات متحده) و توالی های نوکلئیک اسید معمولی و عامل دار شده به وسیله گروه آمین با خلوص HPLC (کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا؛ شرکت سینپتی تک؛ کانادا) استفاده شد (جدول ۱).

جدول ۱) سکانس توالی های DNA

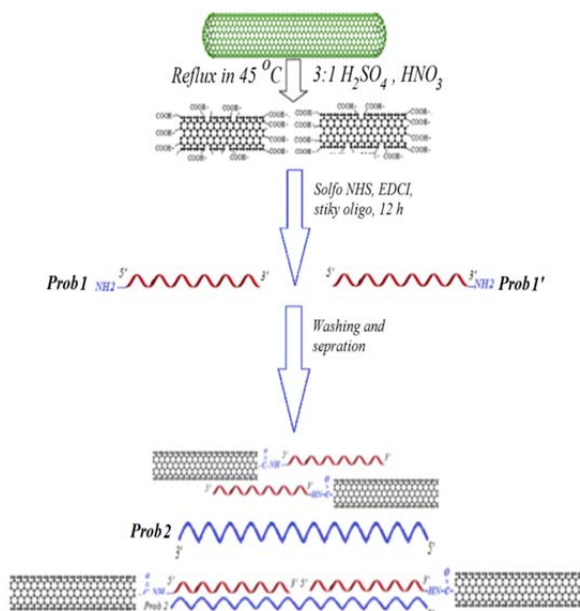
نام توالی	سکانس توالی
توالی اتصال دهنده (پروپ ۲)	TTCTTCTTCTGGTCTTCTTCTT
توالی چسبنده (پروپ ۱)	NH ₂ AAGAAGAAGA
توالی چسبنده (پروپ ۱')	AGAAGAAGAANH ₂

توزیع نانولوله های کربنی: به منظور توزیع نانولوله های کربنی در حلال آبی لازم است ابتدا به وسیله گروه های کربوکسیل، عامل دار شوند. بدین منظور نانولوله های کربنی به مدت ۱۶ ساعت در محلول اسید سولفوریک (۹۸٪) و اسید نیتریک (۷۰٪) به نسبت ۱:۳ حجمی/حجمی و در دمای ۵۰°C رفلاکس شدند [31-35]. پس از اتمام رفلاکس، نانولوله های کربنی طی چند مرحله شست و شو داده شدند تا به pH برابر با ۵ برسند و در نهایت در آون خشک شدند. ۵/۱ میلی گرم از نانولوله های کربنی کوتاه شده و عامل دار شده در ۱۰ میلی لیتر محلول ۵٪ حجمی/حجمی ترایتون ایکس-۱۰۰ و ۵٪ وزنی/حجمی پلی اتیلن گلیکول به مدت ۱۰ دقیقه به وسیله دستگاه اولتراسونیک دارای پروپ مدل Hielcher Up 450 (Hielcher؛ آلمان) در فرکانس ۸۰ کیلوهرتز در حلال آبی به صورت کامل توزیع شدند. مخلوط مورد نظر به مدت ۳۰ دقیقه و با ۱۶۰۰۰ دور در دقیقه، سانتریفیوژ و مخلوط رویی آن که شامل نانولوله های کربنی عامل دار شده و توزیع شده بود، برای مرحله بعد استفاده شد [27].

اتصال توالی چسبنده به نانولوله های کربنی: به منظور ساخت ابر شبکه های نانومتری تشکیل شده از نانولوله های کربنی لازم است تا واحدهای سازنده این ساختار از اتصال کووالان میان گروه آمین انتهایی در توالی DNA چسبنده و گروه های کربوکسیل متصل به دیواره نانولوله های کربنی ساخته شود. در این راستا ۱۰۰ میکرو لیتر از مخلوط شفاف و یکنواخت نانولوله های کربنی که از مرحله قبلی به دست آمده بود، در مخلوطی شامل سولفواناچ اس (solfo NHS) ۲ میلی مولار و ۱-اتیل-۳- (۳-دی متیل آمینوپروپیل) کربودی ایمید (EDCI) ۵ میلی مولار به مدت ۳۰ دقیقه در حمام آب و یخ، اولتراسونیک شد تا گروه های کربوکسیل برای تشکیل پیوند کووالان با گروه های آمین انتهایی در توالی های الیگونوکلئوتید چسبنده آماده شود. در نهایت DNA های چسبنده با غلظت نهایی یک پیکومولار به مخلوط اضافه و به مدت ۲۴ ساعت در انکوباتور و در دمای ۲۱°C مخلوط شد. این شرایط برای هر یک از توالی های چسبنده یعنی توالی آمینه در انتهای ۳' و توالی آمینه در انتهای ۵' انجام شد. در پایان این مرحله بخش قابل توجهی از توالی های الیگونوکلئوتیدی چسبنده با تشکیل پیوندهای کربامیدی به نانولوله های کربنی متصل شدند. مخلوط حاصل به مدت ۳۰ دقیقه و با ۱۴۰۰۰ دور در دقیقه، سانتریفیوژ و محلول رویی دور ریخته شد.

به منظور جداسازی توالی های الیگونوکلئوتیدی که به نانولوله های کربنی متصل نشدند، رسوب حاصل از این مرحله به وسیله بافر شست و شو داده و پس از ۱۰ دقیقه اولتراسونیک در حمام آبی به مدت ۱۵ دقیقه و با ۱۴۰۰۰ دور در دقیقه، سانتریفیوژ و محلول رویی دور ریخته شد. این فرآیند طی دو مرحله تکرار شد و در نهایت نانولوله های کربنی متصل شده به توالی های چسبنده، بار دیگر در محلول بافری MES به حجم ۱۰۰ میکرو لیتر از طریق اولتراسونیک در حمام آب و یخ توزیع شدند. در پایان این مرحله، نانولوله های کربنی متصل شده به توالی های الیگونوکلئوتیدی آمینه در انتهای ۳' و نانولوله های کربنی متصل شده به توالی های الیگونوکلئوتیدی آمینه در انتهای ۵' به صورت مجزا تهیه شد.

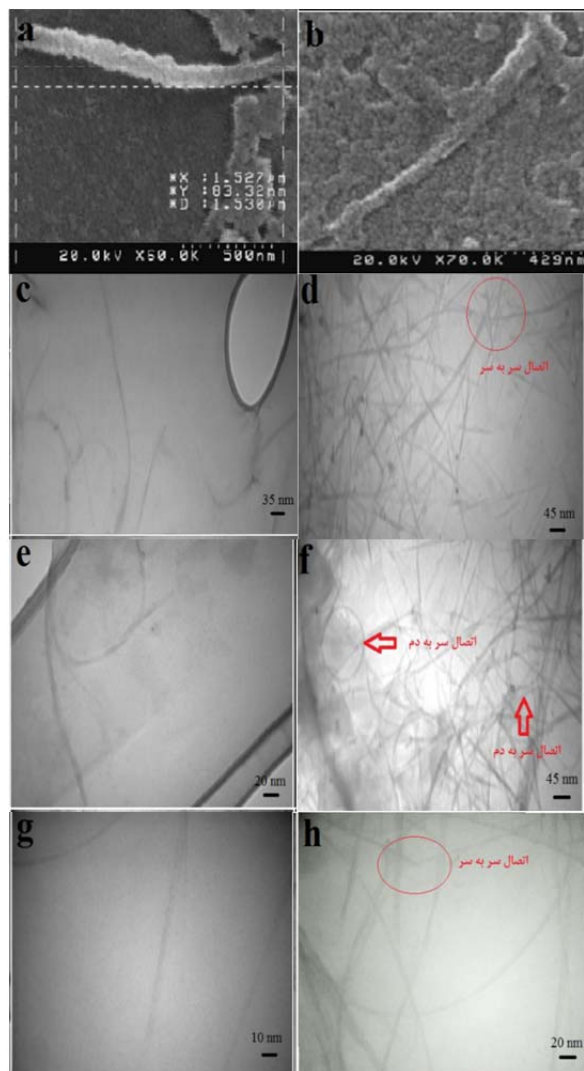
خودآرایی هدفمند نانولوله های کربنی از طریق توالی های اتصال دهنده: گام نهایی در ساخت شبکه های نانویی، خودآرایی هدفمند واحدهای ساخته شده در مرحله قبل به وسیله توالی های اتصال دهنده است. بدین منظور ۴۵ میکرو لیتر از محلول نانولوله کربنی متصل شده به توالی های الیگونوکلئوتیدی آمینه در انتهای ۵' (پروپ ۱) و ۴۵ میکرو لیتر از محلول نانولوله های کربنی متصل شده به توالی های الیگونوکلئوتیدی آمینه در انتهای ۳' (پروپ ۱') با ۱۰ میکرو لیتر از توالی های الیگونوکلئوتید اتصال دهنده (پروپ ۲) به غلظت ۵۰ میکرو مولار به مدت ۲۴ ساعت و در دمای اتاق مخلوط شد. طی این فرآیند از طریق جفت شدن توالی های خودتکمیل شوند، نانولوله های کربنی به صورت شبکه های گسترده ساخته شد. به منظور جداسازی نانو ساختارهای شبکه ای خودآرایی شده مخلوط مورد نظر به مدت ۱۵ دقیقه در ۱۴۰۰۰ دور در دقیقه، سانتریفیوژ و محلول رویی دور ریخته شد و نمونه باقیمانده که شامل نانو ساختار مورد نظر بود، در ۱۰۰ میکرو لیتر بافر MES توزیع شد (شکل ۱).



شکل ۱) شماتیک خودآرایی نانولوله های کربنی به وسیله توالی های الیگونوکلئوتیدی خودتکمیل شونده

تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی عبوری و روبشی: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مربوط به نانولوله های کربنی توزیع شده از طریق دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل Hitachi S4160 Cold Field Emission (ژاپن) و عکس های

الگوی خطی به یکدیگر متصل شدند (شکل ۲- d, f و h).



شکل ۲ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانولوله‌های کربنی؛ (a) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانولوله‌های کربنی قبل از رفلکس (b) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانولوله‌های کربنی پس از رفلکس (c,e,g) تصویرهای میکروسکوپ الکترونی عبوری نانولوله‌های کربنی تنها با بزرگ‌نمایی‌های مختلف (d,f,h) تصویرهای میکروسکوپ الکترونی عبوری ابر شبکه‌های نانویی از نانولوله‌های کربنی با بزرگ‌نمایی‌های مختلف

توالی‌های چسبنده (پروب ۱ و پروب ۱') و توالی اتصال‌دهنده (پروب ۲)، نشر فلورسانس بسیار پایینی نشان دادند. همچنین افزایش میزان نشر در حالت جفت‌شده در طول موج ۵۲۱ نانومتر از توالی‌های الیگونوکلتوتیدی نشان‌دهنده تشکیل حالت جفت‌شده بود (نمودار ۱-a). توالی‌های الیگونوکلتوتید چسبنده به دلیل وجود گروه‌های عاملی آمین در انتهای ۳' و ۵' خود دو پیک مثبت و منفی با شدت کم در دامنه طول موج‌های ۲۵۰ نانومتر تا ۲۸۰ نانومتر را نشان دادند (نمودار ۱-b).

در طیف مربوط به نانولوله‌های کربنی عامل‌دار شده با گروه کربوکسیل (آبی) مشاهده شد که پیک جذبی 176 cm^{-1} مربوط به گروه کربونیل عامل کربوکسیل متصل به نانولوله‌های کربنی، پیک 1548 cm^{-1} مربوط به باند G و پیک 1200 cm^{-1} مربوط به باند D نانولوله‌های کربنی را نشان داد (نمودار ۲-a). پیک 1350 cm^{-1} در طیف رامان نانولوله‌های کربنی، شدت پایینی نشان داد. پیک منفرد 1582 cm^{-1} و پیک 2600 cm^{-1} در طیف رامان نانولوله کربنی قبل و

میکروسکوپی الکترونی عبوری مربوط به شبکه‌های نانویی از طریق دستگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری Zies 2000 (ZEISS؛ آلمان) تهیه شد.

طیف‌سنجی فروسرخ و طیف‌سنجی رامان: با توجه به این که اتصال توالی‌های الیگونوکلتوتیدی چسبنده به نانولوله‌های کربنی از طریق تشکیل پیوندهای کربامیدی بوده، ظاهر شدن باندهای اختصاصی پیوند کربن/نیتروژن شاخص خوبی برای اثبات اتصال توالی‌های چسبنده به نانولوله‌های کربنی است. مطالعه طیف‌سنجی فروسرخ نانولوله‌های کربنی، قبل و بعد از اتصال به توالی‌های الیگونوکلتوتیدی با دستگاه طیف‌سنجی انتقال فوری فروسرخ مدل NEXU670 (Thermo Fisher Scientific؛ ایالات متحده) انجام شد. همچنین مطالعات طیف‌سنجی رامان نانولوله‌های کربنی قبل و بعد از اتصال به توالی‌های الیگونوکلتوتیدی با دستگاه طیف‌سنجی رامان مدل Almaga (Thermo Fisher Scientific؛ ایالات متحده) صورت گرفت.

طیف‌سنجی نوری (UV-vis): طیف‌سنجی UV-vis توالی‌های الیگونوکلتوتیدی به منظور بررسی تغییرات ساختاری توالی‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد [36]. همچنین از این روش برای مطالعه و بررسی خواص و ویژگی‌های نانوساختارهای ترکیبی استفاده شده است [37]. مطالعه طیف‌سنجی UV-vis با دستگاه مدل Cary100 (Agilent Technologies؛ ایالات متحده) انجام شد.

طیف‌سنجی پلاریمتری دورنگ‌نمایی دورانی: طیف‌سنجی پلاریمتری دورنگ‌نمایی دورانی یکی از بهترین روش‌ها به منظور بررسی تغییرات پیکربندی ساختاری مولکول‌های زیستی از قبیل توالی‌های الیگونوکلتوتیدی است [38-41]. مطالعه طیف‌سنجی پلاریمتری دورنگ‌نمایی دورانی با دستگاه مدل JASCO J-715 (JASCO؛ ژاپن) انجام شد. محفظه نوری دستگاه طیف‌سنجی پلاریمتری دورنگ‌نمایی دورانی قبل از استفاده از طریق تزریق نیتروژن به مدت ۱۰ دقیقه و با سرعت ۵ لیتر در دقیقه اکسیژن‌زدایی و در طول آزمایش، اتمسفر نیتروژنی حفظ شد. داده‌های به دست آمده با نرم‌افزار J-715/9079140 مورد تحلیل قرار گرفتند.

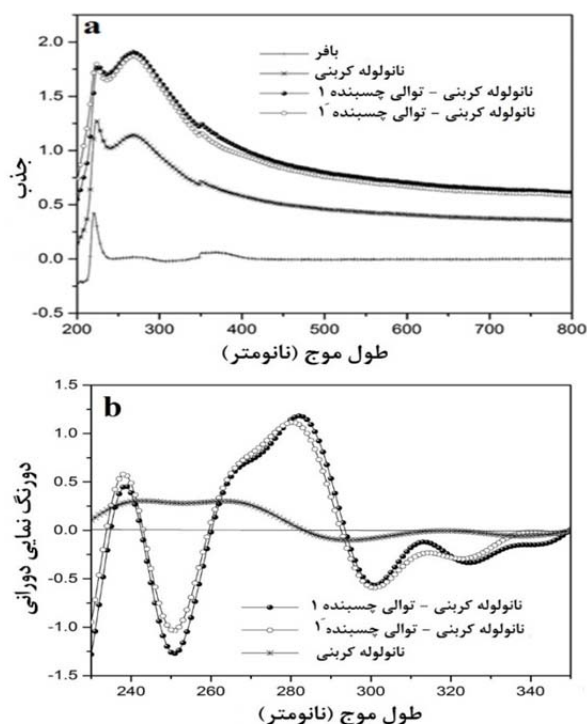
طیف‌سنجی فلورسانس: به منظور بررسی فرآیند جفت‌شدگی توالی‌های مکمل الیگونوکلتوتیدی از روش طیف‌سنجی فلورسانس استفاده شد. کلیه مطالعه‌ها در این بخش به وسیله دستگاه طیف‌سنجی فلورسانس مدل LS 55 (Perkin Elmer؛ ایالات متحده) انجام و با توجه به این که فلورسانس ذاتی توالی‌های DNA بسیار ضعیف بود، از رنگ فلورسانس پیکوگرین استفاده شد [42].

یافته‌ها

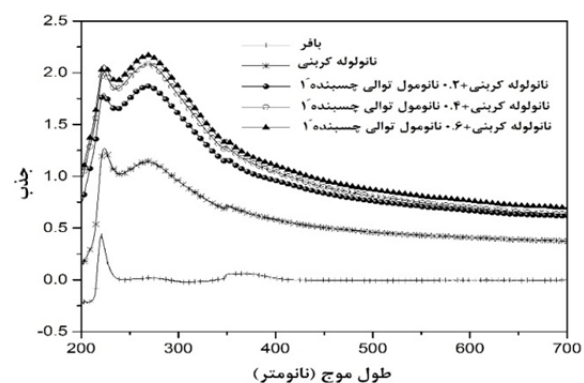
نانولوله‌های کربنی، ساختار لوله‌ای خود را پس از رفلکس کاملاً حفظ کرده بودند. قطر ۸۰ نانومتری نانولوله‌ها نشان داد که نانولوله‌ها در کنار هم تجمع یافتند (شکل ۲-a). نانولوله‌های کربنی تنها به صورت مجزا، پراکنده و با فاصله از یکدیگر قرار داشتند و صرفاً در برخی از بخش‌ها روهم‌افتادگی مختصری دیده می‌شد (شکل ۲-b, c, e, g). نانولوله‌های کربنی در تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری شبکه‌های نانویی، پس از خودآرایی به وسیله توالی‌های DNA خودتکمیل شونده، قطر تقریبی یک تا ۲ نانومتر داشتند و طول آنها بین ۱۰۰ تا ۲۰۰ نانومتر بود. نانولوله‌های کربنی به صورت شبکه‌ای از طریق توالی DNA اتصال‌دهنده خودآرایی شدند و در برخی از بخش‌ها به دلیل اتصال سر به سر با

پیک جذبی در محدوده ۲۵۰ تا ۳۰۰ نانومتر در مقایسه با نانولوله های کربنی تنها، با افزایش شدت روبه رو بود (نمودار ۳-ا). در طیف دورنگ نمایی دورانی نانولوله های کربنی تنها، هیچ گونه پیک جذبی مثبت یا منفی مشاهده نشد، اما در طیف دورنگ نمایی دورانی نانوساختار ترکیبی sticky oligo/SWNT، پیک های جذبی مثبت و منفی اختصاصی توالی های الیگونوکلئوتیدی به ترتیب در ۲۸۰ و ۲۵۰ نانومتر به وضوح قابل مشاهده بود (نمودار ۳-ب).

با افزایش غلظت توالی های DNA چسبنده در مرحله اتصال هدفمند به دوبرابر میزان اولیه، شدت پیک جذبی در طول موج ۲۶۰ نانومتر افزایش یافت. پس از افزایش غلظت توالی چسبنده در مرحله اتصال به ۰/۶ نانومولار به دلیل اشباع جایگاه های اتصال روی سطح نانولوله های کربنی، افزایش غلظت توالی های الیگونوکلئوتیدی تاثیر زیادی بر افزایش شدت پیک جذبی نداشت (نمودار ۴).

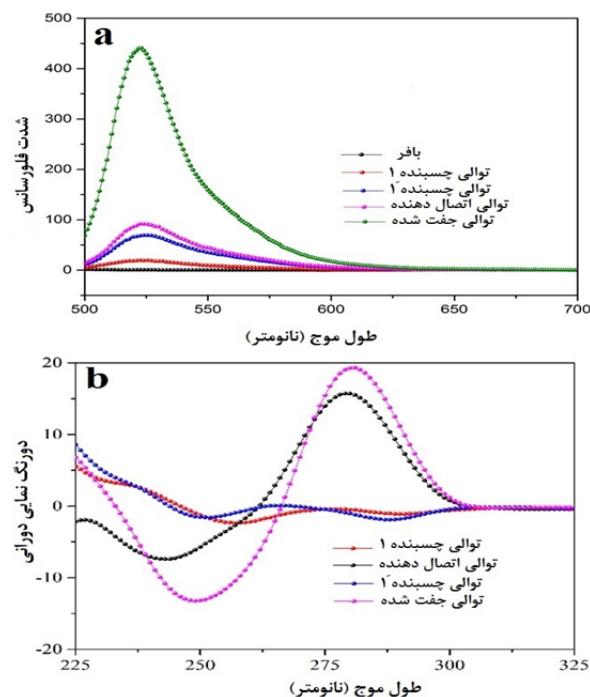


نمودار ۳ طیف UV-vis نانولوله کربنی قبل و پس از اتصال به توالی DNA چسبنده، طیف دورنگ نمایی دورانی نانوساختار ترکیبی sticky oligo/SWNT و نانولوله های کربنی تنها: (a) طیف UV-vis نانولوله کربنی قبل و پس از اتصال به توالی DNA چسبنده، (b) طیف دورنگ نمایی دورانی نانوساختار ترکیبی sticky oligo/SWNT و نانولوله های کربنی تنها

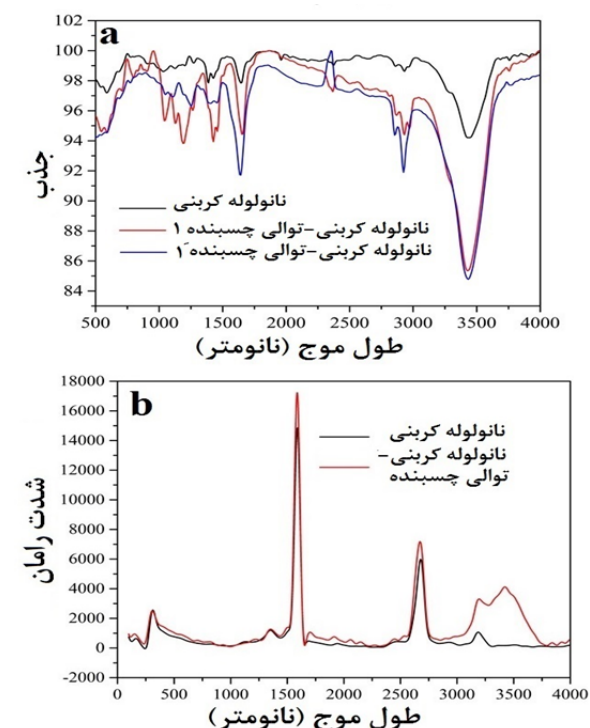


نمودار ۴ طیف UV-vis نانولوله کربنی قبل و پس از اتصال به توالی DNA چسبنده در غلظت های مختلف

بعد از اتصال به توالی DNA قابل مشاهده بود. در طیف رامان نانولوله های کربنی بعد از اتصال به DNA، به وضوح پیک اختصاصی توالی DNA متصل شده به نانولوله های کربنی دیده شد (نمودار ۲-ب).



نمودار ۲ طیف نشر فلورسانس و طیف دورنگ نمایی دورانی توالی های الیگونوکلئوتیدی چسبنده، اتصال دهنده و جفت شده: (a) طیف نشر فلورسانس توالی های الیگونوکلئوتیدی چسبنده، اتصال دهنده و جفت شده در حضور پیکوگرین، (b) طیف دورنگ نمایی دورانی توالی های الیگونوکلئوتیدی چسبنده، اتصال دهنده و جفت شده



نمودار ۱ طیف IR و طیف رامان نانولوله کربنی قبل و پس از اتصال به توالی DNA چسبنده: (a) طیف IR نانولوله کربنی قبل و پس از اتصال به توالی DNA چسبنده، (b) طیف رامان نانولوله کربنی قبل و پس از اتصال به توالی DNA چسبنده

بحث

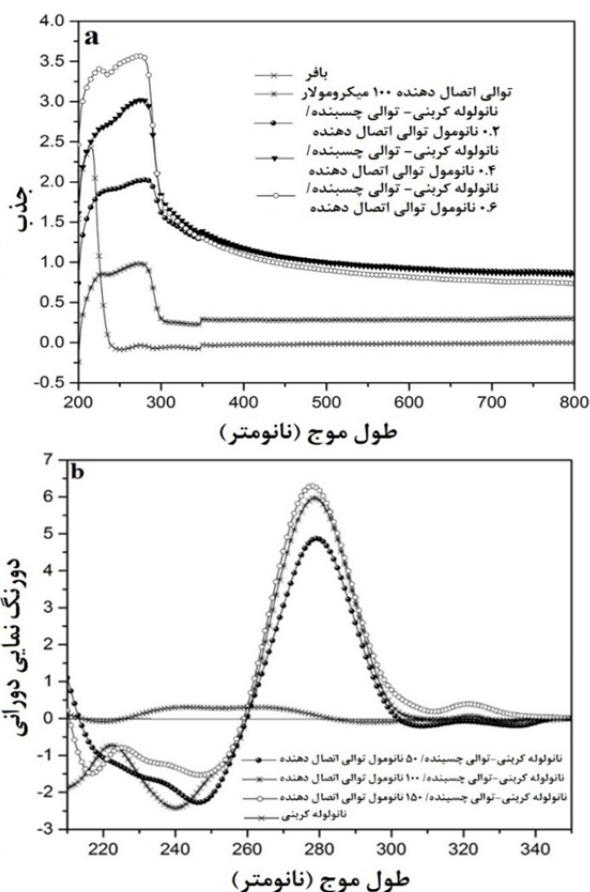
پژوهش حاضر با هدف طراحی و ساخت ابرشبکه‌های نانویی خودآرایی‌شده نانولوله‌های کربنی از طریق توالی‌های DNA خودتکمیل‌شونده و مطالعه طیف‌سنجی آن انجام شد. اصلی‌ترین و مهم‌ترین مرحله در ساخت این نانو ساختارها اتصال هدفمند و کنترل‌شده توالی‌های چسبنده به نانولوله‌های کربنی است. از این رو بررسی خواص طیف‌سنجی نانولوله‌های کربنی قبل و بعد از اتصال به توالی‌های الیگونوکلوئیدی چسبنده به صورت خاص مورد توجه قرار گرفت. می‌توان گفت که نانولوله‌های کربنی در الگوی شبکه‌ای و با خاصیت انتخاب‌پذیری موقعیتی و هدفمند از طریق توالی‌های الیگونوکلوئیدی به یکدیگر متصل شدند و ابرشبکه نانومتری ایجاد کردند.

توالی‌های الیگونوکلوئیدی با پیکربندی‌های مختلف در طیف‌سنجی فلوروسانس جذب ذاتی ندارند، به همین دلیل به منظور بررسی جفت‌شدگی توالی‌های الیگونوکلوئیدی جفت‌شونده با این روش از رنگ فلوروسانس پیکوگرین که به صورت اختصاصی به توالی‌های دو رشته متصل می‌شود، استفاده شد. لازم به توجه است که پس از اتصال پیکوگرین به توالی‌های DNA دو رشته، نشر فلوروسانس آن در ۵۲۱ نانومتر چندین برابر می‌شود [43] که در پژوهش حاضر نیز مشاهده شد. طبق یافته‌ها توالی‌های چسبنده (پروپ ۱ و پروپ ۱') و توالی اتصال‌دهنده (پروپ ۲)، نشر فلوروسانس بسیار پایینی نشان دادند.

در طیف‌سنجی دورنگ‌نمایی توالی‌های الیگونوکلوئید با پیکربندی B، دو پیک تقریباً یک‌اندازه در ۲۷۵ نانومتر به صورت مثبت و در ۲۴۵ نانومتر به صورت منفی دارند [36]. مقایسه طیف دورنگ‌نمایی توالی اتصال‌دهنده که توالی تک‌رشته‌ای بوده و فاقد گروه‌های عاملی انتهایی است، با طیف دورنگ‌نمایی دورانی توالی جفت‌شده که از جفت‌شدگی توالی‌های چسبنده و اتصال‌دهنده به دست آمدند، نشان داد که در طیف دورنگ‌نمایی دورانی توالی جفت‌شده، شدت پیک‌های مثبت و منفی نسبت به توالی اتصال‌دهنده افزایش یافت و پیک‌های مثبت و منفی جابه‌جایی قرمز انجام دادند و به طول موج‌های بالاتر منتقل شدند که این پدیده نشان داد توالی‌های جفت‌شده پیکربندی B داشتند.

از آنجایی که توالی‌های DNA چسبنده از طریق پیوندهای کربامیدی میان گروه‌های آمین انتهایی در توالی‌های چسبنده و گروه‌های کربوکسیل به نانولوله‌های کربنی متصل می‌شوند، در طیف IR مربوط به نانولوله‌های کربنی پس از اتصال به DNA به وضوح پیک‌های جذبی پیوند کربامیدی مشاهده شد که در طیف مربوط به نانولوله‌های کربنی تنها دیده نشد. طیف‌سنجی رامان اطلاعاتی در زمینه خلوص، وجود نواقص، جهت‌گیری و نظم نانولوله‌ها در اختیار قرار می‌دهد. در نمودار ۲-b طیف رامان نانولوله‌های کربنی قبل و بعد از اتصال به DNA، یک پیک فرکانس پایین کمتر از 200 cm^{-1} که متعلق به حالت تنفس شعاعی است و ویژگی اختصاصی نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره است، دیده شد. پیک 1350 cm^{-1} را که می‌توان به حضور کرین بی‌شکل در طیف نانولوله‌های کربنی نسبت داد، در طیف رامان نانولوله‌های کربنی شدت پایینی نشان داد. پیک منفرد 1582 cm^{-1} که به ارتعاشات مماسی اتم‌های کرین وابسته بوده و بیانگر وجود کرین گرافیتی است و پیک 2600 cm^{-1} که اورتون باند D بوده و نشان‌دهنده وجود نظم در محدوده وسیعی از ماده است، قبل و بعد از اتصال به توالی DNA قابل مشاهده بود.

با افزودن توالی‌های اتصال‌دهنده به مخلوط نانولوله‌ای کربنی متصل‌شده به دو توالی چسبنده پروپ ۱ و پروپ ۱'، نانوشبکه‌های مورد نظر تشکیل شد. طیف UV-vis شبکه نانویی شدت پیک بالاتری در ۲۶۰ نانومتر نشان داد، به گونه‌ای که با افزایش غلظت دوبرابری توالی اتصال‌دهنده، شدت پیک جذبی ۲۶۰ نانومتر هم تقریباً به همین میزان افزایش پیدا کرد، اما با افزایش غلظت توالی‌های اتصال‌دهنده میزان افزایش جذب در ۲۶۰ نانومتر به میزان کمتری رشد کرد. طیف پلاریمتری دورنگ‌نمایی نانوشبکه‌های ساخته‌شده از نانولوله‌های کربنی به وسیله توالی‌های اتصال‌دهنده با غلظت‌های مختلف تهیه شد (نمودار ۴). در حالی که در طیف دورنگ‌نمایی دورانی نانولوله‌های کربنی هیچ گونه پیک مثبت یا منفی مشاهده نشد، با اضافه کردن توالی اتصال‌دهنده و تشکیل شبکه‌های نانویی از طریق جفت‌شدگی توالی‌های اتصال‌دهنده و چسبنده، پیک‌های مثبت و منفی به ترتیب در طول موج‌های ۲۸۰ و ۲۵۰ نانومتر مشاهده شد که بیانگر وجود پیکربندی B الیگونوکلوئیدهای موجود در نانو ساختارهای شبکه‌ای بود. با افزایش غلظت توالی‌های اتصال‌دهنده به دوبرابر میزان اولیه، شدت پیک مثبت در ۲۸۰ نانومتر افزایش پیدا کرد و پیک منفی به میزان ۱۰ نانومتر شیفت آبی انجام داد و به میزان بسیار کم با افزایش شدت روبه‌رو شد. با افزایش بیشتر غلظت توالی‌های اتصال‌دهنده به دلیل شرکت بخش زیادی از توالی‌های چسبنده در فرایند خودآرایی، پیک مثبت به مقدار اندکی رشد کرد (نمودار ۵).



نمودار ۵) طیف UV-vis و طیف دورنگ‌نمایی دورانی نانوشبکه‌های ساخته‌شده از نانولوله کربنی در غلظت‌های مختلف از توالی اتصال‌دهنده؛ (a) طیف UV-vis نانوشبکه‌های ساخته‌شده از نانولوله کربنی در غلظت‌های مختلف از توالی اتصال‌دهنده، (b) طیف دورنگ‌نمایی دورانی نانوشبکه‌های ساخته‌شده از نانولوله کربنی در غلظت‌های مختلف از توالی اتصال‌دهنده

تشکر و قدردانی: از دانشگاه تربیت مدرس که ضمن حمایت مالی، محیط و امکانات پژوهشی مناسب را برای تحقیق حاضر فراهم کرده است، سپاسگزاری و تقدیر می‌شود.

تأییدیه اخلاقی: موردی از سوی نویسندگان ذکر نشده است.

تعارض منافع: هیچ گونه تعارض منافی وجود نداشته است.

سهم نویسندگان: ابوالفضل میرزاپورارمکی (نویسنده اول)، نگارنده مقدمه/پژوهشگر اصلی/تحلیلگر آماری/نگارنده بحث (۵۰٪)، بیژن رنجبر (نویسنده دوم)، روش‌شناس/پژوهشگر اصلی/تحلیلگر آماری/نگارنده بحث (۵۰٪)

منابع مالی: این پژوهش تحت حمایت مالی سازمان یا نهادهای نبوده است.

منابع

- 1- Weizmann Y, Lim J, Chenoweth DM, Swager TM. Regiospecific synthesis of Au-nanorod/SWCNT-Au-nanorod heterojunctions. *Nano Lett.* 2010;10(7):2466-9.
- 2- Maune HT, Han SP, Barish RD, Bockrath M, Goddard WA III, Rothmund PW, et al. Self-assembly of carbon nanotubes into two-dimensional geometries using DNA origami templates. *Nat Nanotechnol.* 2010;5(1):61-6.
- 3- He Y, Liu H, Chen Y, Tian Y, Deng Z, Ko SH, et al. DNA-based nanofabrications. *Microsc Res Tech.* 2007;70(6):522-9.
- 4- Lin C, Liu Y, Yan H. Designer DNA nanoarchitectures. *Biochemistry.* 2009;48(8):1663-74.
- 5- Tørring T, Voigt NV, Nangreave J, Yan H, Gothelf KV. DNA origami: A quantum leap for self-assembly of complex structures. *Chem Soc Rev.* 2011;40(12):5636-46.
- 6- Rothmund PW. Folding DNA to create nanoscale shapes and patterns. *Nature.* 2006;440(7082):297-302.
- 7- Andersen ES, Dong M, Nielsen MM, Jahn K, Subramani R, Mamdouh W, et al. Self-assembly of a nanoscale DNA box with a controllable lid. *Nature.* 2009;459(7243):73-6.
- 8- Ke Y, Sharma J, Liu M, Jahn K, Liu Y, Yan H. Scaffolded DNA origami of a DNA tetrahedron molecular container. *Nano Lett.* 2009;9(6):2445-7.
- 9- Douglas SM, Dietz H, Liedl T, Högberg B, Graf F, Shih WM. Self-assembly of DNA into nanoscale three-dimensional shapes. *Nature.* 2009;459(7245):414-8.
- 10- Dietz H, Douglas SM, Shih WM. Folding DNA into twisted and curved nanoscale shapes. *Science.* 2009;325(5941):725-30.
- 11- Ke Y, Douglas SM, Liu M, Sharma J, Cheng A, Leung A, et al. Multilayer DNA origami packed on a square lattice. *J Am Chem Soc.* 2009;131(43):15903-8.
- 12- Liedl T, Högberg B, Tytell J, Ingber DE, Shih WM. Self-assembly of three-dimensional prestressed tensegrity structures from DNA. *Nat Nanotechnol.* 2010;5(7):520-4.
- 13- Han D, Pal S, Nangreave J, Deng Z, Liu Y, Yan H. DNA origami with complex curvatures in three-dimensional space. *Science.* 2011;332(6027):342-6.
- 14- Holliday R. A mechanism for gene conversion in fungi. *Genet Res.* 1964;5(2):282-304.
- 15- Gill P, Ranjbar B, Saber R, Khajeh K, Mohammadian M. Biomolecular and structural analyses of cauliflower-like DNAs by ultraviolet, circular dichroism, and fluorescence spectroscopies in comparison with natural DNA. *J Biomol Tech.* 2011;22(2):60-6.
- 16- Shen X, Song C, Wang J, Shi D, Wang Z, Liu N, et al.

در طیف UV-vis نانولوله‌های کربنی به دلیل انتقال‌های الکترونی بین ترازهای انرژی، پیک جذبی اختصاصی نانولوله‌های کربنی در ۲۷۰ نانومتر مشاهده شد. موراکامی و همکاران نشان داده‌اند که دو پیک جذبی در ۲۷۰ نانومتري و ۲۳۶ نانومتري که بیانگر ساختار گرافیتی نانولوله‌های کربنی است در طیف UV-vis نانولوله‌ها قابل مشاهده است^[43]. همان گونه که در طیف UV-vis مربوط به نانولوله‌های عامل‌دار شده به وسیله پروب ۱ و پروب ۱' مشاهده شد، افزایش شدت پیک جذبی در نانوساختار ترکیبی نانولوله کربنی/توالی الیگونوکلوئوتید را می‌توان از یک طرف به جمع‌پذیری میزان جذب نانولوله‌های کربنی و جذب توالی‌های چسبنده که روی سطح نانولوله‌های کربنی قرار گرفته‌اند و از سوی دیگر به تاثیر توالی‌های الیگونوکلوئوتیدی در توزیع بیشتر نانولوله‌های کربنی در محیط محلول و در معرض قرارگرفتن بیشتر کروموفورهای نوری نسبت داد.

در طیف دورنگ‌نمایی دورانی نانوساختار ترکیبی sticky oligo/SWNT و نانولوله‌های کربنی تنها، با وجود آن که در ابتدا تصور بر این بود که نانولوله‌های کربنی طیف دورنگ‌نمایی دورانی مخصوص به خود داشته باشند، اما تاکنون در این خصوص هیچ نتیجه‌ای گزارش نشده است^[44]. طبق یافته‌ها در طیف دورنگ‌نمایی دورانی نانوساختار ترکیبی sticky oligo/SWNT پیک‌های جذبی مثبت و منفی اختصاصی توالی‌های الیگونوکلوئوتیدی به ترتیب در ۲۸۰ و ۲۵۰ نانومتر مشاهده شد. در واقع می‌توان گفت که قرارگرفتن توالی‌های الیگونوکلوئوتیدی چسبنده (پروب ۱ و ۱') روی سطح نانولوله‌های کربنی از طریق پیوند کووالان و تشکیل کمپلکس، باعث ظاهر شدن پیک‌های اختصاصی در طیف دورنگ‌نمایی دورانی نانوساختار ترکیبی شد.

پس از اتصال توالی‌های الیگونوکلوئوتیدی چسبنده به نانولوله‌های کربنی با اضافه کردن غلظت‌های مختلف از توالی‌های اتصال‌دهنده، ابر شبکه‌های نانویی از نانولوله‌های کربنی ساخته می‌شود که این ساختارهای شبکه‌ای نانویی پس از فرآیند جداسازی مورد مطالعه قرار گرفت و طبق یافته‌ها در پژوهش حاضر با افزودن توالی‌های اتصال‌دهنده به مخلوط نانولوله‌ای کربنی متصل شده به دو توالی چسبنده پروب ۱ و پروب ۱' نانوشبکه‌های مورد نظر تشکیل شد. با توجه به اهمیت بررسی‌های متعدد نانوساختارهای تولید شده از طریق تصویربرداری متعدد به وسیله میکروسکوپ الکترونی عبوری به ویژه در لحظه تولید نانوساختارهای یکی از محدودیت‌های پژوهش حاضر را می‌توان محدودیت در تصویربرداری میکروسکوپی متعدد و در لحظه دانست. خواص بیوفیزیک نانوساختارهای ترکیبی طراحی شده در این تحقیق، برای اولین بار مورد مطالعه قرار گرفت، بنابراین پیشنهاد می‌شود تا از این ساختارهای شبکه‌ای به عنوان بستری برای طراحی و ساخت ابزارهای نانومتري و نانوحسگر استفاده کرد.

نتیجه‌گیری

پس از اضافه شدن توالی‌های اتصال‌دهنده به واحدهای سازنده، نانولوله‌های کربنی به شکل شبکه‌ای پیچیده در می‌آیند. اتصال توالی‌های DNA چسبنده به نانولوله‌های کربنی موجب افزایش پیک جذبی اختصاصی در طیف UV-vis و ظاهر شدن پیک اختصاصی توالی‌های DNA در طیف دورنگ‌نمایی دورانی می‌شود. همچنین تشکیل نانوساختارهای شبکه‌ای ساخته شده از نانولوله‌های کربنی از طریق جفت‌شدگی توالی‌های الیگونوکلوئوتید جفت‌شونده به صورت کاملاً واضح در طیف‌های UV-vis

- 32- Li X, Peng Y, Qu X. Carbon nanotubes selective destabilization of duplex and triplex DNA and inducing B-A transition in solution. *Nucleic Acids Res.* 2006;34(13):3670-6.
- 33- Zhao C, Ren J, Qu X. Single-walled carbon nanotubes binding to human telomeric i-motif DNA under molecular-crowding conditions: More water molecules released. *Chemistry.* 2008;14(18):5435-9.
- 34- Zhao C, Peng Y, Song Y, Ren J, Qu X. Self-assembly of single-stranded RNA on carbon nanotube: Polyadenylic acid to form a duplex structure. *Small.* 2008;4(5):656-61.
- 35- Zhao C, Song Y, Ren J, Qu X. A DNA nanomachine induced by single-walled carbon nanotubes on gold surface. *Biomaterials.* 2009;30(9):1739-45.
- 36- Bloomfield VA, Killman PA, Crothers DM, Tinoco I, Hearst JE, Wemmer DE, et al. *Nucleic acids: Structure, properties, and functions.* New Jersey: University Science Books; 2000.
- 37- Hughes ME, Brandin E, Golovchenko JA. Optical absorption of DNA-carbon nanotube structures. *Nano Lett.* 2007;7(5):1191-4.
- 38- Ranjbar B, Gill P. Circular dichroism techniques: Biomolecular and nanostructural analyses - a review. *Chem Biol Drug Des.* 2009;74(2):101-20.
- 39- Protasevich, I, Ranjbar B, Labachov V, Makarov A, Gilli R, Briand C, et al. Conformational and thermal denaturation of apocalmodulin: role of electrostatic mutations. *Biochemistry.* 1997;36(8):2017-24.
- 40- Azizi A, Ranjbar B, Khajeh K, Ghodselahi T, Hoornam S, Mobasheri H, et al. Effects of trehalose and sorbitol on the activity and structure of *Pseudomonas cepacia* lipase: Spectroscopic insight. *Int J Biol Macromol.* 2011;49(4):652-6.
- 41- Cosa G, Focsaneanu KS, McLean JR, McNamee JP, Scaiano JC. Photophysical properties of fluorescent DNA-dyes bound to single-and double-stranded DNA in aqueous buffered solution. *Photochem. Photobiol.* 2001;73:585.
- 42- Tolun G, Myers RS. A real-time DNase assay (ReDA) based on PicoGreen fluorescence. *Nucleic Acids Res.* 2003;31(18):e111.
- 43- Murakami Y, Einarsson E, Edamura T, Maruyama S. Polarization dependence of the optical absorption of single-walled carbon nanotubes. *Phys Rev Lett.* 2005;94(8):087402.
- 44- Dukovic G, Balaz M, Doak P, Berova ND, Zheng M, Mclean RS, et al. Racemic single-walled carbon nanotubes exhibit circular dichroism when wrapped with DNA. *J Am Chem Soc.* 2006;128(28):9004-5.
- Rolling up gold nanoparticle-dressed DNA origami into three-dimensional plasmonic chiral nanostructures. *J Am Chem Soc.* 2012;134(1):146-9.
- 17- Seeman NC. DNA in a material world. *Nature.* 2003;421(6921):427-31.
- 18- Seeman NC. Nanomaterials based on DNA. *Annu Rev Biochem.* 2010;79:65-87.
- 19- Li M, Bhiladvala RB, Morrow TJ, Sioss JA, Lew KK, Redwing JM, et al. Bottom-up assembly of large-area nanowire resonator arrays. *Nat Nanotechnol.* 2008;3:88-92.
- 20- Gu Q, Cheng C, Gonela R, Suryanarayanan S, Anabathula S, Dai K, et al. DNA nanowire fabrication. *Nanotechnology.* 2006;17(1):14-25.
- 21- Maeda Y, Tabata H, Kawai T. Tow-dimensional assembly of gold nanoparticles with a DNA network template. *Appl Phys Lett.* 2001;79:1181.
- 22- Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature.* 1991;354:56-8.
- 23- Iijima S, Ichihashi T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature.* 1993;363:603-5.
- 24- Bethune DS, Kiang CH, De Vries MS, Gorman G, Savoy R, Vazquez J, et al. Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. *Nature.* 1993;363:605-7.
- 25- Dwyer C, Guthold M, Falvo M, Washburn S, Superfine R, Erie D. DNA-functionalized single-walled carbon nanotubes. *Nanotechnology.* 2002;13(5):601-4.
- 26- Baker SE, Cai W, Lasseter TL, Weidkamp KP, Hamers RJ. Covalently bonded adducts of deoxyribonucleic acid (DNA) oligonucleotides with single-wall carbon nanotubes: Synthesis and hybridization. *Nano Lett.* 2002;2(12):1413-7.
- 27- Weizmann Y, Chenoweth DM, Swager TM. Addressable terminally linked DNA-CNT nanowires. *J Am Chem Soc.* 2010;132(40):14009-11.
- 28- Williams KA, Veenhuizen PT, De La Torre BG, Eritja R, Dekker C. Nanotechnology: Carbon nanotubes with DNA recognition. *Nature.* 2002;420(6917):761.
- 29- Li S, He P, Dong J, Guo Z, Dai L. DNA-directed self-assembling of carbon nanotubes. *J Am Chem Soc.* 2005;127(1):14-5.
- 30- Chen Y, Liu H, Ye T, Kim J, Mao C. DNA-directed assembly of single-wall carbon nanotubes. *J Am Chem Soc.* 2007;129(28):8696-7.
- 31- Li X, Peng Y, Ren J, Qu X. Carboxyl-modified single-walled carbon nanotubes selectively induce human telomeric i-motif formation. *Proc Natl Acad Sci U S A.* 2006;103(52):19658-63.