

金属イオンに対し論理的な凝集応答を示す DNA ナノ粒子界面の設計

(理研) ○金山直樹・宝田 徹・藤田雅弘・前田瑞夫

[緒言] 生物の遺伝情報媒体である DNA は、 π 電子に富んだ核酸塩基を有する半剛直性の高分子電解質である。これまでに我々は、DNA 二重鎖がブラシ状に集積した界面(以後、DNA ブラシ)間における相互作用が、表層の塩基対構造に依存して変化することを報告してきた^[1]。表層にワトソン-クリック塩基対を形成しないミスマッチ配列が 1 箇所存在すると、DNA ブラシの界面特性は完全相補のものとは異なり、例えば DNA ブラシで覆われたナノ粒子(以後、DNA ナノ粒子)分散系においては、その差が分散状態に明敏に反映される^[2]。これは、DNA ブラシ表層のミスマッチ部位が界面構造の動的揺らぎ(breathing)を助長し、DNA ブラシ間、さらには粒子間の斥力を増強することに起因していると考えられる。さらに最近、DNA ブラシ表層のミスマッチ部位における核酸塩基と金属イオン間の 2:1 錯体形成が breathing を抑制し、分散状態にある DNA ナノ粒子の安定性を低下させるトリガーとなることを見出した^[3]。本発表では、この現象をもとに、複数のシグナル入力に対し分散状態が「論理的」に変化するナノ粒子分散系(colloidal logic gate)の構築を目指し、DNA ブラシ界面構造の検討を行った結果を報告する。

[実験] 既報^[3]に従い、dsDNA ブラシで覆われた金ナノ粒子(dsDNA-GNP)を調製した。コアの金ナノ粒子の粒径は 40 nm, 16 bp の鎖長の dsDNA ブラシ表層には水銀イオン(Hg(II))や銀イオン(Ag(I))と 2:1 錯体(X-M-X: X= T, M= Hg(II); X= C, M= Ag(I))^[4]の形成が知られる T-T および C-C ミスマッチ構造を導入した。本システムでは dsDNA-GNP 分散液中への Hg(II), Ag(I)の添加を input, その後の分散状態を output と定義した(分散(赤):0, 凝集(無色):1)。

[結果・考察] Hg(II)と Ag(I)が系中に同時に存在する場合のみ凝集する AND 型の応答性は、3 つの連続した T-T, C-C ミスマッチを DNA ブラシ末端に導入することによって達成された(NP-A; Fig.1(a))。一方、Hg(II)あるいは Ag(I)のいずれかが系中に存在すると凝集する OR 型の応答性は、末端から 2, 3 番目の位置に T-T, C-C ミスマッチ, 最末端に G-C 塩基対を導入することによって達成された(NP-O; Fig.1(b))。注目すべきは、NP-AとNP-Oはコアの粒子のサイズや DNA ブラシ密度などの基本構造は同一であるにもかかわらず、DNA ブラシ末端の塩基配列が僅かに異なるだけで input に対して全く異なる応答性が達成されている点である^[5]。これは、DNA ブラシ末端のマイクロなダイナミクスが、マクロな界面特性を支配する主因子となっていることを示唆するものである。

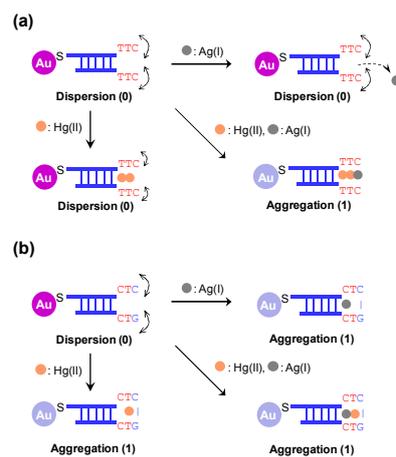


Fig.1 Schematic illustration of the working mechanism of colloidal logic gates (a) AND gate, (b) OR gate upon the addition of the inputs.

[文献] [1] 例えば、金山直樹・前田瑞夫 *CSJカレントレビュー09 金属および半導体ナノ粒子の科学* 第13章。[2] K. Sato, K. Hosokawa, M. Maeda, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 8102. [3] N. Kanayama, T. Takarada, M. Maeda, *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 2077. [4] A. Ono, H. Torigoe, Y. Tanaka, I. Okamoto, *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, 40, 5855. [5] N. Kanayama, T. Takarada, M. Fujita, M. Maeda, *Chem. Eur. J.*, in press.

Surface Design of DNA Nanoparticles for Colloidal Logic Gates

N. KANAYAMA, T. TAKARADA, M. FUJITA, M. MAEDA (RIKEN, nkanayama@riken.jp)

Molecular Boolean logic gates have received much attention over the past decade. As a building element for the molecular logic gates, DNA molecules have been considered promising by virtue of its structural and functional diversity encoded by the base sequence. Most of DNA-based logic gates thus far developed have employed oligonucleotides endowed with various functions including aptameric and catalytic ones. In this study, we constructed DNA logic system by controlling fraying motion of double-stranded DNA (dsDNA) brush layer. By taking advantage of the unique colloidal stability of dsDNA-functionalized gold nanoparticles (dsDNA-GNP) and the metal-mediated base pairing, T-Hg(II)-T and C-Ag(I)-C, we succeeded in the construction of colloidal logic system (AND and OR) that utilize Hg(II) and Ag(I) as input, and dispersion color as output, respectively.