

DNA 分子の金属ドーピング効果

阪大生命機能^A、阪大理^B、分子研^C
後藤 敦^A、渡邊 浩^{A,B}、木村 真一^{A,B,C}

Metal ion doping effect of DNA molecules

Graduate School of Frontier Biosciences^A and Department of Physics^B, Osaka Univ.

Institute for Molecular Science^C

Atsushi Goto^A, Hiroshi Watanabe^{A,B}, and Shin-ichi Kimura^{A,B,C}

To metallize DNA molecules for creating novel one-dimensional electrical conductors with the helical structure, we introduced divalent metallic ions into DNAs and investigated the electronic structure by measuring infrared and ultraviolet spectra. The pure DNA molecules have an energy gap with the gap size of about 4 eV, however, Mn^{2+} -doped DNAs have Drude-like absorption structure below 1000 cm^{-1} . This result suggests that DNA molecules have been metallized by the doping of Mn^{2+} ions.

1. はじめに

本来遺伝情報を伝える DNA 分子は、その特徴的ならせん構造のために、新たなナノ材料として注目されている[1,2]。例えば、超伝導転移温度以下でのレニウム-炭素複合電極の超伝導クーパー対による超伝導近接効果[3]や、スピフィルターとしての応用[4]が報告されている。このように、電子状態について多くの関心を集めており、これまでは絶縁体もしくは半導体だと考えられてきた天然の DNA の金属化の可能性が報告されている[5]。DNA のらせん構造を金属化して電流を流すことができれば、ナノスケールの電磁コイルが実現でき、それを用いて局所的な巨大磁場の発生や、高効率なスピフィルターへの応用への道が開ける。

DNA を金属化する方法としては、塩基配列を人工的に変化させる方法[6]や一価金属イオンである Cu^+ を導入する方法[5]が提案されている。また、二価金属イオンを、塩基どうしをつなぐ水素結合部分に導入することも試みられている[6]。この手法は、液相で容易に実現可能であり、Mg から Zn までの多くの元素が導入できることが知られているが、金属化は

報告されていない。そこで本研究では、DNA の金属化を目指して、二価金属イオンである Mn^{2+} の導入を導入し、その赤外吸収スペクトルの Mn ドープ量依存性を測定した報告する。

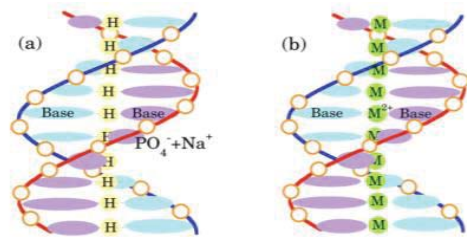


図 1. (a) DNA の構造の模式図。(b) 2 価の金属イオン(M^{2+})をドーピングした M-DNA の模式的な構造。[6]

2. サンプルの作成方法と測定法

Mn ドープ DNA 試料は、水を溶媒として、サーモン (Deoxyribonucleic acid sodium salt from salmon testes, Sigma-Aldrich) 及びニシン (Deoxyribonucleic acid sodium salt from herring testes, Sigma-Aldrich) の DNA の水溶液に 4 水和物 $MnCl_2$ の粉末を溶かすことで、DNA に Mn^{2+} イオンの導入を試みた。その際、 $MnCl_2$ のドーピング量をコントロールした水溶液を作成した。また、液滴を基板 (材質

は、赤外領域はシリコン、紫外領域はサファイア)上に塗布し、溶媒を蒸発させることで成膜して、本研究のサンプルとした。

測定は、赤外領域は JASCO FT/IR-6600、紫外領域は UVSOR-III BL3B を用いて室温で行った。

3. 実験結果と考察

まず、液滴を利用した成膜法を用いて基板の上に正常な DNA を成膜できるかどうかを確認するために、DNA のみを 0.5wt% で溶かした水溶液を Si 基板上に成膜したものの赤外吸収スペクトルを、図 2 に示す。

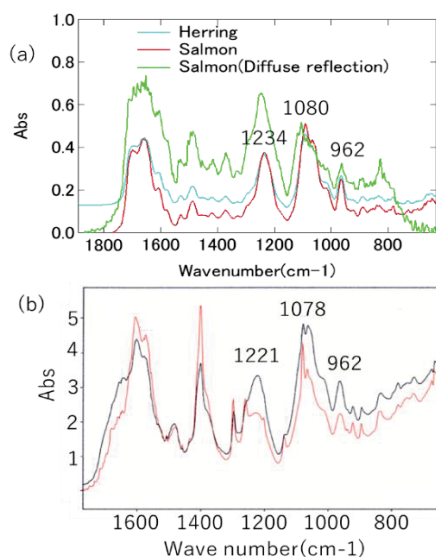


図 2. (a)二種類 (サーモン (赤)、ニシン (青)) の DNA 単体の吸収スペクトルと、サーモンの DNA の拡散反射測定から導出した吸収スペクトル (緑) の比較。(b) 子牛の DNA (黒) の吸収スペクトルと比較したサーモンの DNA (赤) の吸収スペクトル[7]。

このように、DNA の拡散反射スペクトルや、他の報告と比較して、いくつかのピーク位置が一致していることから、本試料準備法によって問題なく DNA 膜が成膜できていることがわかる。

また、参考文献[7]ではサーモンと子牛の間にわずかな差異が見られるが、本測定でのサーモンとニシンのスペクトルはおおむね一致している。その理由として、同じ魚類という点で、差異の少ないサンプルが作成できたためと考えられる。

これらの結果を踏まえ、本試料準備法によって、DNA 分子を壊すことなく薄膜を作成できると判断し、本研究でのサンプルの作成方法とした。

次に、DNA の基本的な電子状態を知るため、紫外領域に現れるエネルギーギャップを調べた。

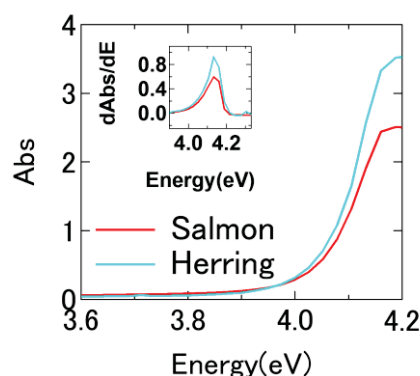


図 3. 二種類 (サーモン (赤)、ニシン (青)) の DNA 単体のエネルギーギャップ付近の吸収スペクトルエネルギー微分した両スペクトル(挿入図)。

このスペクトルでは、どちらの試料でも 4.0 eV 付近から吸収係数が立ち上がることが分かった。この吸収スペクトルをエネルギーで微分したものは図 3 挿入図のようになり、この解析で得られたピーク、つまり吸収スペクトルの傾きが最大になるエネルギーが 4.1eV であることがわかった。つまり、エネルギーギャップの大きさは 4.1eV であることが分かった。

次に、金属イオンによる電子状態変化を調べるため、 Mn^{2+} を対 DNA の分子数比 1:1 でドーブした試料 (Mn-DNA) を作成し、赤外

吸収スペクトルの測定を行った。図4に、Mn-DNAの吸収スペクトルと、参考のためにサーモンDNAの吸収スペクトル、およびMnCl₂・4H₂Oパウダーの拡散反射スペクトルを示す。

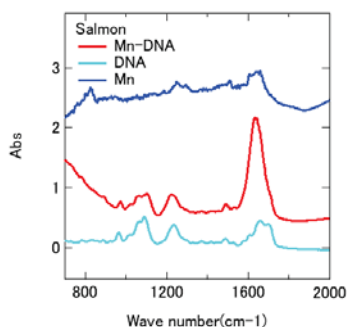


図4. Mn-DNA(赤)、サーモンDNA(水色)の吸収スペクトル、および、MnCl₂・4H₂O粉体の拡散反射スペクトル(青)の比較。

図4より、Mn-DNAには、700~1000 cm⁻¹の範囲に低波数に向かって吸収が増加する構造が観測された。この構造は、DNA単体およびMnCl₂・4H₂Oでは現れていない。この吸収構造は、金属イオン導入によるドルーデ成分の出現を示唆しており、金属化の証拠になるものと考えられる。

さらにMn²⁺イオンドーピングによる影響を詳細に調べるため、ドーピングするMn²⁺イオンの量を変え、赤外スペクトルのドーピング量依存性を測定した。その結果を図5に示す。

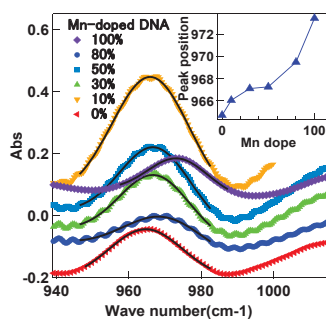


図5. 波数範囲940~1010 cm⁻¹のMn-DNA赤外吸収スペクトルのMnドーピング量依存性。

図5から、Mnをドーピングすることによって、

約970 cm⁻¹のピークシフトが観測された。このことを詳細に解析するために、以下の式で表されるような、バックグラウンドを示す一次関数とピークをあらわすガウス関数の和でフィッティングを行った。

$$f(x) = ax + b + A \exp\left(\frac{-(x - x_0)^2}{\omega^2}\right) \quad (1)$$

ここで、Aがピーク強度、xがピーク位置、 ω がピーク幅を意味する。このフィッティング結果を図5の実線で示す。図5の挿入図にピーク位置 x_0 のMnドーピング量依存性を示す。Mnのドーピング量はピーク位置 x_0 に対して単調増加を示した。この結果は、試料作成時にドーピングしたMnイオンがDNA中に取り込まれていることを示唆しているものと考えられる。

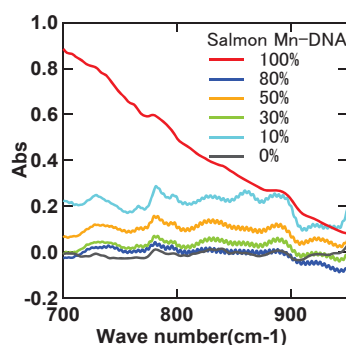


図6. 波数範囲700~930 cm⁻¹のMn-DNA赤外スペクトルのMnドーピング量依存性。

次に、ドルーデ構造が現れた700~1000 cm⁻¹の赤外スペクトルのMnドーピング量依存性を図6に示す。図4で確認できたドルーデ成分は、80%以下のドーピング量では現れず、金属とDNAの分子量を1:1で混合させたときのみ現れる。これはドーピング量が100%に達しない場合は、すべての水素結合に金属イオンが置換されていない。そのため、図7(b)で表されるような、金属イオンがつながっておらず、途中で切れており、その結果、電子が流れないのではないかと推察される。しかしながら、今回の測定は700 cm⁻¹以上のみであ

り、それ以下にドルーデ構造が出現している可能性も考えられるため、今後その領域を測定していくことを計画している。

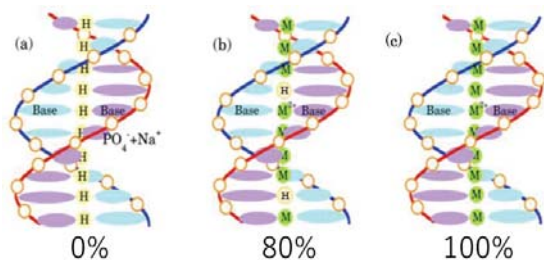


図7. (a)DNAの構造の模式図。(b)2価の金属イオンを80%ドーピングしたM-DNAの模式的な構造。(c)2価の金属イオンを100%ドーピングしたM-DNAの模式的な構造。

ニシンのDNAでも、同様の測定を行い、 Mn^{2+} イオンのドーピング効果を調べた。

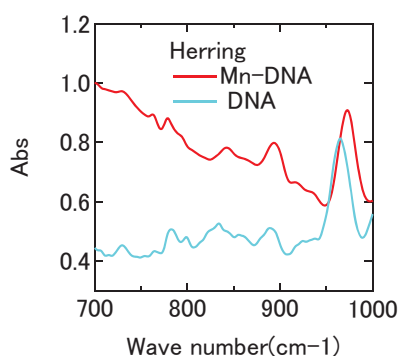


図8. MnをニシンのDNAと分子数比1:1でドーピングしたMn-DNA(赤)と、ニシンのDNAのみを成膜したもの(水色)の吸収スペクトル。

図8より、ニシンのDNAでも、サーモンと同様にドルーデの成分が現れており、金属化したものと考えられる。

4. まとめ

本研究では、サーモンやニシンから抽出したDNAに Mn^{2+} イオンをドーピングし、金属化を試みた。まず Mn^{2+} イオンドーピング前のDNAの紫外透過スペクトルから、これらのDNAはエネルギーギャップが約4.1eVの半導体であ

ることを確認した。次に、2価の Mn^{2+} イオンをドーピングしたDNAの薄膜試料(Mn-DNA)を作成し、赤外領域での吸光度スペクトルのMnドーピング量依存性を測定した。Mn量に伴い、約 970 cm^{-1} の吸収ピークがシフトすることが分かった。その理由はDNA中に Mn^{2+} イオンが入ったことが原因だと考えられる。さらに、DNAと金属の分子数比を1:1で混合した時に 1000 cm^{-1} 以下にドルーデ構造が出現した。これは、1:1の分子数の割合でMnドーピングしたDNAが金属化したことを示唆すると考えられる。今後は金属化したDNAのエネルギーギャップ近傍の電子状態の変化を調べる為に、Mnドーピングした試料に対して、エネルギーギャップのドーピング量依存性を紫外領域の透過スペクトルを測定していく予定である。

参考文献

- [1] Y.-W. Kwon, C. H. Lee, D.-H. Choi, and J.-H. Jin, *J. Mater. Chem.* **19**, 1353 (2009).
- [2] N. C. Seeman, *Annu. Rev. Biochem.* **79**, 65 (2010).
- [3] A. Yu Kasumov, M. Kociak, S. Gueron, B. Reulet, V. T. Volkov, D. V. Klinov, and H. Bouchiat, *Sci.* **291**, 280 (2001).
- [4] B. Göhler, V. Hamelbeck, T. Z. Markus, M. Kettner, G. F. Hanne, Z. Vager, R. Naaman, H. Zacharias, *Sci.* **331**, 894 (2011).
- [5] E. Shapir, G. Brancolini, T. Molotsky, A. B. Kotlyar, R. Di Felice, and D. Porath, *Adv. Mater.* **23**, 4290 (2011).
- [6] 関川卓也, 川井弘之, 大野義章, 日本物理学会 2018年秋季大会.
- [7] M. Tsuburaya, H. Sakamoto, and K. Mizoguchi, *Phys. Rev. E* **89**, 022719 (2014).
- M. L. S. Mello, and B. C. Vidal, *PLOS ONE* **7**, e43169 (2012).