

DNA塩基のプロトン移動を利用したスイッチング素子の理論設計： ダイレクト・アブイニシオMD法によるアプローチ

¹北大院工

○川畑 弘¹, 田地川 浩人¹

Molecular Design of Ionization-Induced Proton Switching Element Based on Fluorinated DNA Base Pair

○Hiroshi Kawabata¹, Hiroto Tachikawa¹

¹Division of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Hokkaido University, Japan

【Abstract】 To design theoretically the high-performance proton switching element based on DNA base pair, the effects of fluorine substitution on the rate of proton transfer (PT) in the DNA model base pair have been investigated by means of direct ab initio molecular dynamics (AIMD) method. The 2-aminopyridine dimer, (AP)₂, was used as the model of the DNA base pair. One of the hydrogen atoms of the AP molecule in the dimer was substituted by a fluorine (F) atom, and the structures of the dimer, expressed by F-(AP)₂, were fully optimized at the MP2/6-311++G(d,p) level. The direct AIMD calculations showed that the proton is transferred within the base pair after the vertical ionization. The rates of PT in F-(AP)₂⁺ were calculated and compared with that of (AP)₂⁺ without an F atom. It was found that PT rate is accelerated by the F-substitution. Also, the direction of PT between F-AP and AP molecules can be clearly controlled by the position of F-substitution (AP)₂ in the dimer.

【序】 バイオミメティクスは、生体の優れた機能と形状を模倣した技術であり、近年、化学、工学、医学、および材料化学の分野に広く応用されている。DNA 塩基対 (A-B) は、2つの塩基が水素結合により結ばれているダイマーからなり、このダイマーを模倣し、材料として利用できれば、究極のバイオミメティクスとなりえる。DNA 塩基対は、励起状態（またはイオンラジカル状態）において、水素原子（またはプロトン）が、塩基間で容易に移動する。その移動速度は、100~200fs であり非常に高速で起こることが知られている。そのため、DNA 塩基対は光プロトン ON-OFF スwitching 素子として利用できる可能性がある。

本研究では、ダイレクト・アブイニシオ分子動力学 (direct AIMD) 法により、DNA 塩基対をベースとした高速プロトン移動 (PT) 分子素子の設計を試みた。2-アミノ

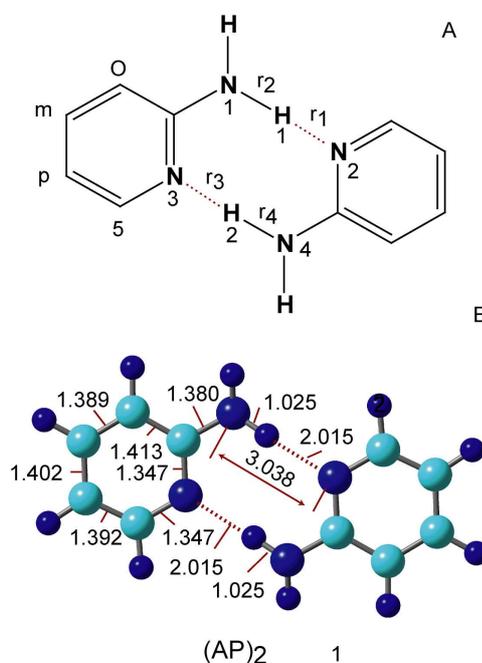


Figure 1. (A) Chemical structure of 2-aminopyridine dimer (AP)₂ and (B) optimized structure of (AP)₂ calculated at the MP2/6-311++G(d,p) level. Bond lengths are in Å.

ピリジン二量体(AP)₂を DNA 塩基対のモデルダイマー(Fig. 1)として使い、(AP)₂のイオン化状態における PT の速度に対するハロゲン置換の効果に注目した。[1]

【計算方法】 ハロゲンとしてフッ素を選び、片側 AP 中のオルソ、メタ、パラ、および5位の水素原子をフッ素置換したダイマーをモデル系とした。これらの構造を最適化し、垂直イオン化後の反応ダイナミクスを direct AIMD 法[1-5]により追尾し、プロトン移動速度を求めた。さらに、PT 速度への初期構造の影響を調べるため、中性(AP)₂を温度 10K で 1ps 走らせたのち、初期構造をサンプリングした。得られた構造より、垂直イオン化後の反応ダイナミクスを追尾した。構造最適化は、MP2/6-311++G(d,p)レベルで、direct AIMD 計算は、CAM-B3LYP/6-311++G(d,p)レベルで行った。

【結果・考察】 Fig. 2 に、ortho-F-(AP)₂のイオン化後のポテンシャルエネルギー (A)、および、原子間距離 (B)を示す。イオン化後、F-AP および AP は、徐々に接近し、エネルギーが低下した。73fs で、PT が起き、エネルギーの極小をむかえた。その後、構造緩和し反応が終了した。

計算したプロトン移動時間を Fig. 3 にまとめた。縦軸のプラスは、フッ素置換している AP (ここでは、F-AP とする) から、AP への移動を示し、マイナスは、逆方向の PT を意味する。フッ素置換してない (AP)₂ の場合、イオン化後、115fs で PT が終了した。オルソ位のフッ素置換したダイマーの場合、90fs でフッ素置換した F-AP から、AP へ移動した。これに対し、メタ位の F 化の場合、AP から F-AP への逆 PT が起こった。このことは、ハロゲンの置換位置によって、PT の方向を制御できることを示唆している。

【参考文献】

- [1] H. Tachikawa, H. Kawabata, *J. Phys. Chem. A.*, **120** (2016) 1529-1535.
- [2] H. Tachikawa, *J. Phys. Chem. A.*, 2016, **120** (2016) 7301-7310.
- [3] H. Tachikawa, H. Kawabata, *Chem. Phys. Lett.*, **462** (2008) 321-326.
- [4] H. Tachikawa, H. Kawabata, *J. Phys. Chem. B.*, **112** (2008) 7315-7319.
- [5] 田地川浩人, 川畑弘, 化学, **9** (2010) 74-75.

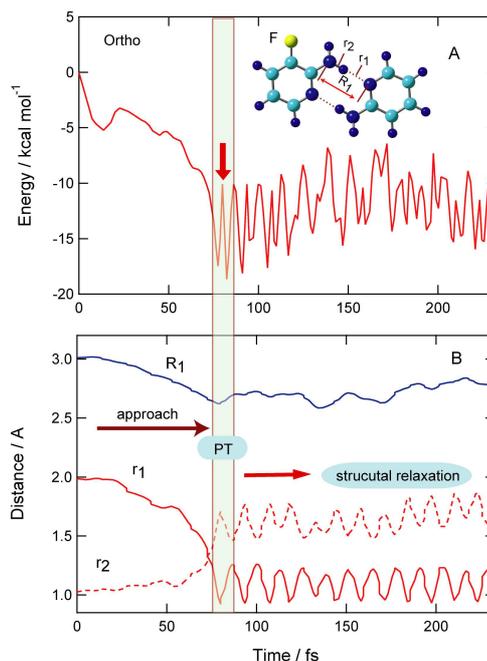


Figure 2. Time evolution of potential energy and bond distances of ortho-F-(AP)₂⁺ obtained by direct AIMD calculation.

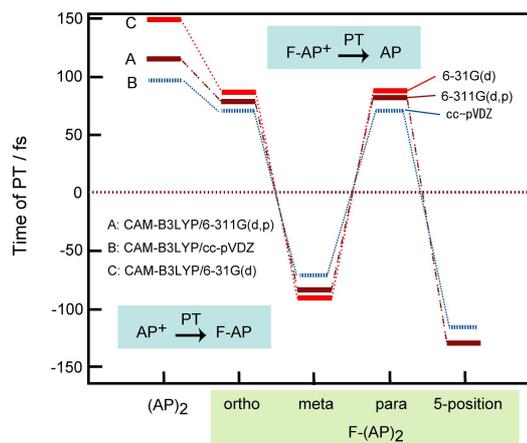


Figure 3. Time of PT in (AP)₂⁺ and F-(AP)₂⁺ after the ionization.