3P015

# 天然型核酸塩基と相補的塩基対を形成する新奇開殻分子の構造と磁性

(阪市大院理) ○田中啓之，塩見大輔，佐藤和信，岡田惠次，工位武治

【序論】

純有機開殻分子種からフェリ磁性体を構築することは，分子性・有機磁性において長年にわたる課題である．我々はこれまで，ヘテロスピン分子種(例えば $S$ = 1 と $S$ = 1/2)の分子配列を制御するために，核酸塩基の相補的・選択的な水素結合能を活用した Bio-inspired molecule-based アプローチ(図 1)を新たに考案し，フェリ磁性スピン整列を形成することを目標として研究を進めてきた[1-6]．Bio-inspired molecule-based アプローチは主に３つの過程から成る：①核酸塩基の相補的・選択的な水素結合能により，ヘテロスピン分子種を連結する(ヘテロスピン塩基対の形成)，②ヘテロスピン塩基対内での 2 種のスピンの自由度を保持する，③塩基部位およびラジカル部位間の π - π スタッキングにより，ヘテロスピン塩基対を交互配列させる．①から③の達成により、フェリ磁性スピン整列が実現できると考えられる．現在までに，安定な基底多重項種($S$ = 1)を有する Watson-Crick 型塩基対として，シトシン置換ビラジカル(**1**)と閉殻のアルキル置換グアニン(**2**)との水素結合錯体を単離・構造決定することに成功し(図 2)，上述の過程①および②に関しては達成することができた[7]．しかし，過程②を考慮した分子設計として，塩基部位とラジカル部位との間にメチレン基を挿入したため，分子骨格の平面性が著しく低下し，図 2(下)に見られるように塩基対間のパッキングおよび交互配列という点で課題が残った．分子のパッキングをさらに制御してフェリ磁性スピン整列を実現するためには，結晶固体中での分子集積化を促進させるためにラジカル分子骨格の平面性を向上させるなど，分子構造の改良・fine tuning が必要である．

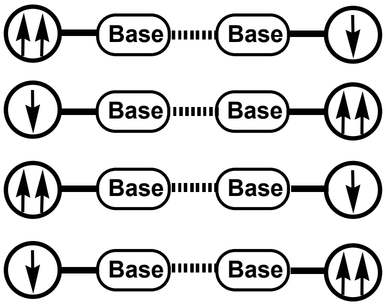



図 1　フェリ磁性二重鎖

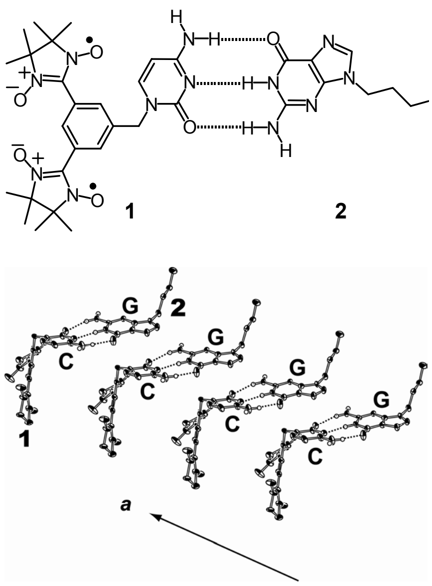
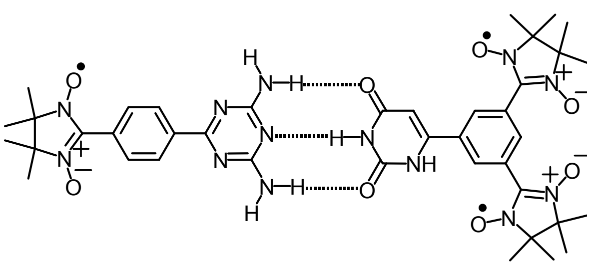



図 2　**1** と **2** の分子構造(上)と結晶中でのスタッキング(下)

本研究での分子設計上の留意点は，(i)分子骨格の平面性向上に伴う塩基部位へのスピン密度の流れ込みを最小限に抑えること，(ii)水素結合錯体分子の形状が head-to-tail 型分子配列を形成しやすいことで知られる[8]二等辺三角形型になるようにすることである．(i)と(ii)より，Scheme 1 に示すジアミノトリアジン（DAT）とウラシル（U）をそれぞれ構造成分として有するヘテロスピン塩基対を設計した．ジアミノトリアジン DAT は天然型核酸塩基であるウラシル U と相補的塩基対を形成すると考えられる．本発表では，安定ラジカルであるニトロニルニトロキシドラジカルを導入した DAT-NN(**3**)の合成と結晶構造について報告する．

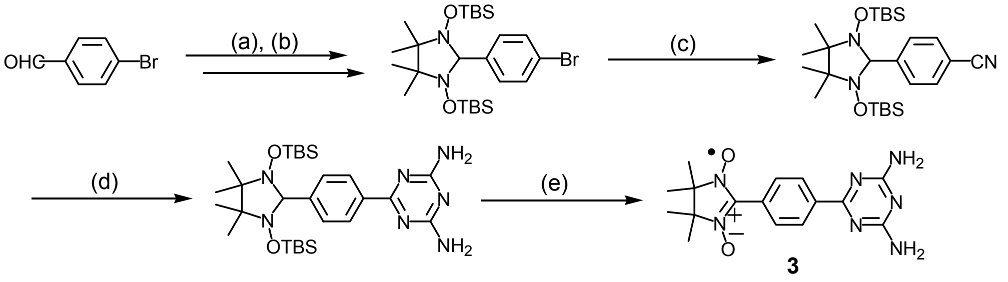
【合成・ESR】

Scheme 2 に DAT-NN(**3**)の合成法を示す．**3** の ESR スペクトル（ジクロロメタン溶液）では，ニトロニルニトロキシドラジカルに典型的な 5 本線の超微細分裂（$A_N/g\beta_e$ = 0.75 mT，線幅$\Delta B$ = 0.22 mT）が得られた．この分裂は，ニトロニルニトロキシド部位の等価な２つの窒素核に帰属でき，スペクトルシミュレーションから，ベンゼン環のプロトンまたはトリアジン環の窒素の超微細分裂は 0.06 mT 以下であると予想で



**DAT-NN (3)**　　**U-bisNN (4)**

Scheme 1　ヘテロスピン塩基対




(a) 2,3-dihydroxylamino-2,3-dimethylbutane, MeOH; 98%(b)TBS-Cl, imidazole, DMF; 69%(c) CuCN, DMF; 39%(d) dicyanodiamide, KOH, 2-OMeEtOH; 42%(e) TBAF, THF, $NaIO_4$ aq; 38%

Scheme 2　**3** の合成スキーム

きる．このことから，トリアジン環へのスピン密度の流れ込みはきわめて小さく，水素結合を介した分子間交換相互作用は小さく抑えられると考えられる．よって，Scheme 1 のヘテロスピン塩基対を構成する **3** と U-bisNN(**4**)のスピン自由度は塩基対形成後も保たれると期待される．

【X線結晶構造解析】

ジクロロメタンとメタノールの混合溶媒からの再結晶化より，**3** の単結晶が得られた (orthorhombic, $P_{ccn}$, Z = 8, *a* = 16.448(3) Å, *b* = 13.055(3) Å, *c* = 15.329(3) Å, *R* = 0.070, GOF = 1.004)．構造解析の結果，トリアジン環とフェニル基との二面角は 16° と小さく，分子設計の狙い通り，高い平面性を有することが確認できた．また，図 3 に示すようにニトロニルニトロキシドの NO 基が分子間で互いに接近しており，*b* 軸に沿った反強磁性一次元鎖を形成していると考えられる．現在，磁化率測定を行い，解析を行っている．

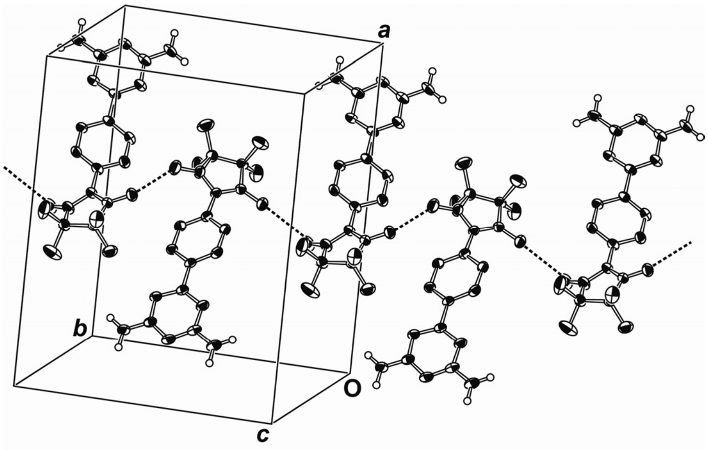



図 3　**3** の NO 基の近接(along *b* axis)

【まとめ】

天然型核酸塩基と相補的塩基対を形成すると予想できるトリアジン誘導体 DAT-NN(**3**)を設計・合成した．トリアジン環へのスピン密度の流れ込みは小さく，ラジカル分子骨格全体として高い平面性を有することを確認した．現在，*S* = 1 を担う開殻分子として U-bisNN(**4**)を合成中である．討論会当日は，**3** と **4** との水素結合錯体の構造と磁性について議論する予定である．

[1] D. Shiomi, M. Nozaki, T. Ise, K. Sato and T. Takui, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 16606(2004).
[2] H. Tanaka, T. Ise, D. Shiomi, K. Sato and T. Takui, *J. Low Temp. Phys.*,**142**, 601(2006).
[3] T. Ise, D. Shiomi, K. Sato and T. Takui, *Chem. Commun.,* 4832(2006).
[4] K. Maekawa, D. Shiomi, T. Ise, K. Sato and T. Takui, *Org. Biomol. Chem.*, **5**, 1641(2007).
[5] H. Tanaka, D. Shiomi, T. Ise, K. Sato and T. Takui, *Polyhedron*, **26**, 2230(2007).
[6] K. Maekawa, T. Ise, D. Shiomi, K. Sato and T. Takui, *Polyhedron*, **26**, 2347(2007).
[7] H. Tanaka, D. Shiomi, T. Ise, K. Sato and T. Takui, *CrystEngComm*, in press.
[8] Y. Kanzaki, D. Shiomi, C. Kaneda, T. Ise, K. Sato and T. Takui, *J. Mater. Chem.*, **16**, 2064(2006).