

3P017

グアニン・シトシン部位を有するニトロニルニトロキシドラジカルおよびそれらの共結晶固体の構造・磁性

(阪市大院理) ○前川健典、田中啓之、塩見大輔、佐藤和信、工位武治

以前我々は、基底一重項ビラジカル($S=0$)とモノラジカル($S=1/2$)からなる反強磁性交互一次元鎖モデル(図 1)についてハイゼンベルグモデルを用いた数値計算から、その基底スピン状態を議論した[1]。この理論的考察から、分子内、および分子間交換相互作用(J_1 、 J_2 、 J_3)の相対的な大きさに依存して、三種の基底状態を取

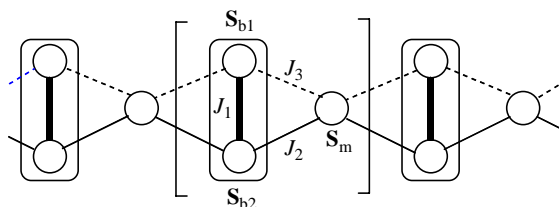


図 1 基底一重項($S=0$)ビラジカルと二重項($S=1/2$)モノラジカルの交互一次元鎖モデル

りうることを明らかにしている。基底状態の一つは非磁性(反磁性)相、他の二つはフェリ磁性相であり、これらの新たなフェリ磁性を一般化フェリ磁性と定義した[1]。

これまで有機フェリ磁性のようなヘテロスピ分子集合系の構築を目指し様々なアプローチが試みられてきた[2]。結晶固体中で目的のスピン整列を達成するためには、スピン源となるラジカル分子の人為的配列制御が必要であり、特に上記の一般化フェリ磁性では、“異種スピンを有するラジカル分子の共結晶化”が必須である。この点に関し、我々は“核酸塩基へのラジカル分子の導入”を提案してきた。これは、シトシン、グアニンなど、核酸塩基の特質である多重点水素結合能による選択的分子認識を利用することで、結晶固体中で分子配列を制御しようというものである[3]。本研究では、モノラジカル及び基底一重項ビラジカルを導入する核酸塩基として、シトシンとグアニンを選択した。これらは、天然に存在する核酸塩基の中で、水素結合による塩基対形成に際しての安定化エネルギーの利得が最も大きいことが知られている[4]。

基底一重項ビラジカルとしてはシトシン置換ニトロニルニトロキシドビラジカル **1** を、二重項モノラジカルとしてはグアニン置換ニトロニルニトロキシドモノラジカル **2**、**3** をそれぞれ合成した。ビラジカル **1** とモノラジカル **2** の単体としての磁気的性質はすでに報告している。ビラジカル **1** は基底一重項状態をとることを明らかにした[5]。モノラジカル **2** については、結晶固体中でグアニン部位のrobustな水素結合ネットワークにより、ラジカル部位の強磁

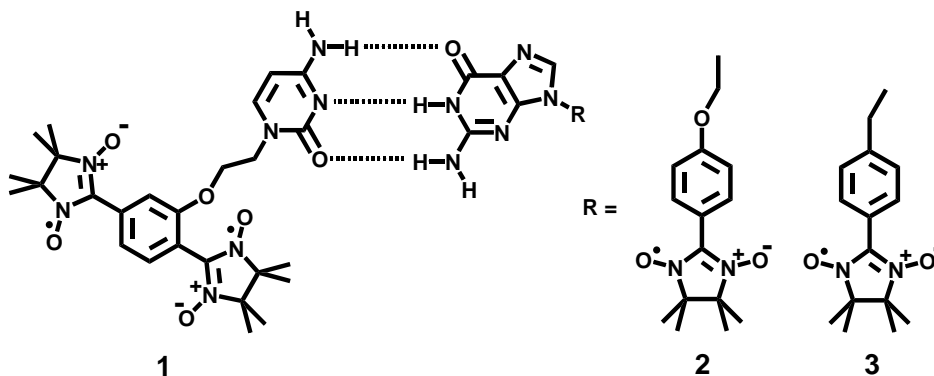


図 2 Watson-Crick 型ラジカル塩基対

性一次元鎖を形成していることを明らかにした[6]。これらの安定ラジカル分子をbuilding blockとし、Watson-Crick型のヘテロスピン分子水素結合錯体(1+2)および(1+3)を得た。元素分析結果から、(1+2)、(1+3)それぞれの化合物において、ビラジカルとモノラジカルが1:1の組成であることがわかった。また、質量分析(FAB)の結果、(1+2)および(1+3)の分子イオンピークが観測されたことから、溶液中でヘテロスピン水素結合対ができていることがわかる。図3(a)に水素結合錯体(1+3)のORTEP図を示す (triclinic、 $P-1$ 、 $R=0.127$)。シトシン-グアニン部位間のWatson-Crick型水素結合により、ビラジカル-モノラジカルラジカル塩基対を形成していることがわかった。ビラジカル**1**の2つのラジカル部位の片方とモノラジカル**3**のラジカル部位の熱振動因子が大きく、これがやや高めの R 因子の原因になっている

と考えられる。図3(b)に $(a+b)$ 方向の一次元鎖構造を示す。Watson-Crick型ラジカル塩基対からなる一次元鎖構造であり、ビラジカル部とモノラジカル部が交互に並んだ構造をとっている。また、その一次元鎖間にはグアニン-シトシン間の水素結合が存在するため、鎖間の交換相互作用は鎖内の相互作用と比べると無視できるほど弱いと考えられる。したがって今回の水素結合錯体においては、水素結合の果たす役割は“交換相互作用の伝達”ではなく“ラジカル分子配列への寄与”のみである。水素結合錯体(1+3)の磁化率測定から、室温での $\chi_p T$ 値は $S=1/2$ スピン 3mol分の値をとっていた。この結果は、結晶固体中でのビラジカル-モノラジカル塩基対形成を支持する。当日は、構造-磁性相関について詳細に議論する予定である。

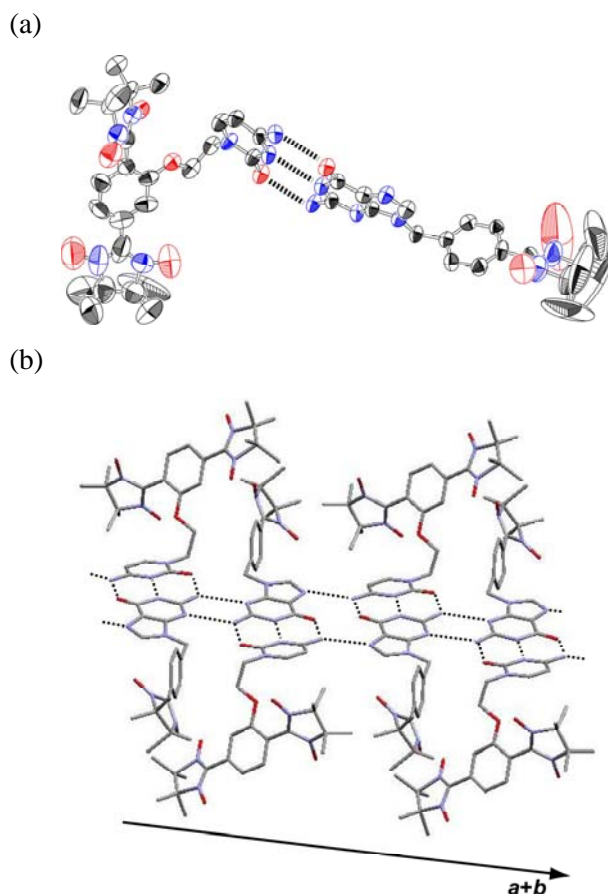


図3 (a) 水素結合錯体(1+3)の ORTEP 図
(b) ラジカル塩基対からなる一次元鎖

[1] (a)D. Shiomi, K. Sato and T. Takui, *J. Phys.*

Chem. B, **105**, 2932(2001). (b) K. Maekawa, D. Shiomi, T. Ise, K. Sato and T. Takui, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 9299(2005).

[2] (a) D. Shiomi, T. Kanaya, K. Sato, M. Mito, K. Takeda and T. Takui, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 11823(2001). (b) Y. Kanzaki, D. Shiomi, K. Sato and T. Takui, *Polyhedron*, **22**, 1817(2003). (c) K. Hayakawa, D. Shiomi, T. Ise, K. Sato and T. Takui, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 9195(2005).

[3] D. Shiomi, M. Nozaki, T. Ise, K. Sato and T. Takui, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 16606(2004).

[4] W. Saenger, *Principles of Nucleic Acid Structure*, Springer-Verlag, New York 1984, Chapter 6.

[5] K. Maekawa, D. Shiomi, T. Ise, K. Sato and T. Takui, *Polyhedron*, **26**, 2455(2007).

[6] K. Maekawa, D. Shiomi, T. Ise, K. Sato and T. Takui, *Org. Biomol. Chem.*, **5**, 1641(2007)