

核酸塩基の相補的な塩基対形成を利用した
溶液中および気水界面での分子スピン集合体の構築

(北大電子研¹, 阪市大院理²) ○田中啓之¹, 塩見大輔², 松尾保孝¹, 新倉謙一¹, 居城邦治¹,
佐藤和信², 工位武治²

【序】

有機開殻分子種の配列を制御し、望みの磁氣的性質を示す分子スピン集積系を構築することは、分子性・有機磁性研究において長年にわたる課題である。我々はこれまで、核酸塩基の相補的な水素結合の形成により開殻分子種を分子集積化することにより、フェリ磁性スピン系をはじめとする多成分分子スピン集合体を構築することを目標に研究を進めてきた。これまで結晶性固体を分子集積場としてきたが、より人為的な分子配列制御を目指し、核酸を鋳型として利用する溶液中および気水界面での分子スピン集合体の構築を進めている。本研究では、アデニン-チミン塩基対形成に基づく溶液中での分子会合および磁気結合の検証と、シトシン-グアニン塩基対形成に基づく気水界面での水面単分子膜の作製および分子膜構造解析を行った。

【溶液中での分子スピン集合体の構築】

一本鎖オリゴヌクレオチド(ss-ODN)を鋳型分子として用いると、2種あるいはそれ以上の開殻分子種の配列パターンを自在に制御・プログラム化できる可能性がある。このアプローチのため、 $S = 1/2$ と $S = 1$ を担うラジカル種としてジアミノトリアジン置換ニトロニルニトロキシドラジカル dAt-NN (**1**)とイソシトシン置換ニトロキシドピラジカル iC-bisIN (**2**)をそれぞれ合成した(図1)。**1**はシアノベンズアルデヒドから5段階で、**2**は3,5-ジメチル安息香酸から11段階で合成した。また、スピン導入型核酸塩基と ss-ODN との錯形成および磁気結合を最小の分子系で調べるために、ウラシル置換ニトロニルニトロキシドラジカル(**3**) [1]を用いた2スピンモデル系(図2)を設計・構築した。**3**の集積場として、塩基数が12(5'-GTTACGACCCGA-3'および5'-ATCTCGGCTGCG-3')と26(5'-TCGGGTCGTAACAACGCAGCCGAGAT-3')のss-ODNから構成される3鎖系オリゴヌクレオチド(Duplex (AA))を設計した。まず、Duplex (AA)が二重らせん構造を形成しているかを調

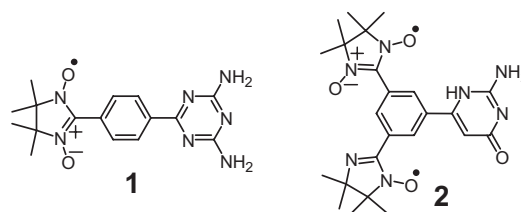


図1. dAt-NN (**1**)と iC-bisIN (**2**).

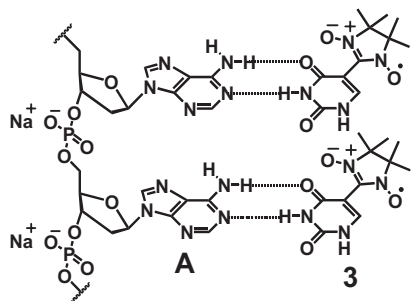


図2. 3鎖系オリゴヌクレオチド(AA)中の**3**の二量体形成の模式図。

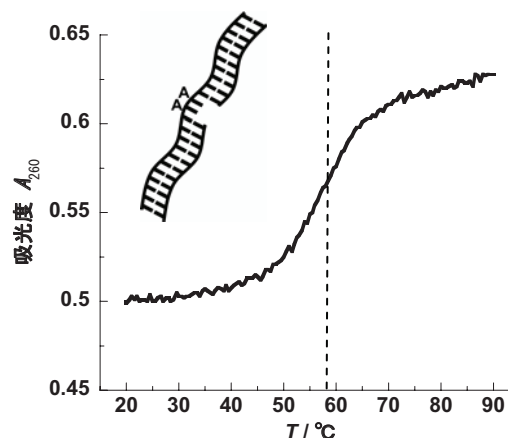


図3. 3鎖系オリゴヌクレオチド (AA)の融解温度測定。

べるために融解温度の測定を行った. 核酸塩基部位の吸収スペクトル(260 nm)の温度変化より, Duplex (AA)が室温よりも十分に高い融解温度(58~60 °C)を示すことを確認した(図 3). また, ESR スペクトルの測定より, **3** の分子会合・磁気結合を示唆する熱励起 3 重項由来の ESR 禁制遷移を観測した. 現在, **1** と **2** を用いて, 一本鎖オリゴヌクレオチドとの集積化を進めている.

【気水界面での分子スピン集合体の構築】

開殻分子種の配列と配向の制御を目指し, 気水界面での核酸塩基間の相補的塩基対の形成に基づく分子認識を利用した分子スピン集合体の構築を進めている. 本研究では, 下水相にニトロニルニトロキシドラジカルを置換基として導入したグアニン誘導体 G-NN (**4**)[2]を, 成膜分子として長鎖アルキル基を有するアゾベンゼンを疎水性部位に, シトシンを親水性部位に有する両親媒性分子 (**5**)[3]を用いた(図 4). はじめに, 気水界面でのシトシン-グアニン間の分子間相互作用の有無を調べるために, 表面圧 (π)-分子占有面積 (A)等温線の測定を行った. 下水相に純水, グアノシン (500 μ M)または **5** (10 μ M)の 3 種を用いた測定結果を図 5 に示す. 下水相が純水の場合, 0.22 nm^2 付近に液体膜から固体膜への転移が見られた. 一方, 下水相にグアノシンまたは **4** の水溶液を用いると, 占有面積に増加が見られた. この増加は, 水面上の **5** と下水相中のグアニン誘導体との間に相互作用が働いていることを示唆している. これらの水面単分子膜を水平付着法によりガラス基板に累積することによりLangmuir-Blodgett (LB)膜を作製した. 現在, UV-vis RAS, FT-IR RASおよび小角散乱X線構造解析によるLB膜の構造解析と, ESRスペクトルの測定より, ラジカル部位間の磁氣的相互作用についての解析を行っている.

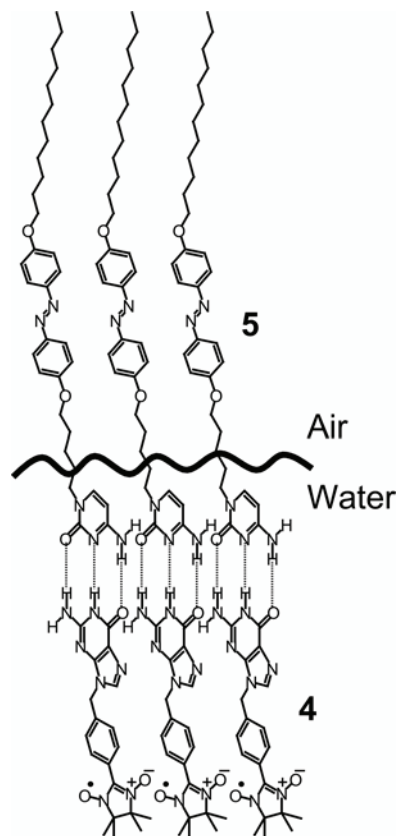


図 4. 気水界面でのシトシン-グアニン塩基対形成の模式図.

【まとめ】

開殻分子種のより高度な配列制御を目指し, 溶液中および気水界面での分子スピン集合体の構築を行なった. 溶液中での一本鎖オリゴヌクレオチドを鋳型として用いた**3**の集積化において, 分子会合・磁気結合を示唆する熱励起 3 重項由来の ESR 禁制遷移を観測した. また, 気水界面での分子認識を利用した集積化において, シトシン-グアニン間の相互作用を示唆する分子占有面積の増加が見られた. 討論会当日は, 作製した LB 膜の構造解析と磁氣的性質について議論する予定である.

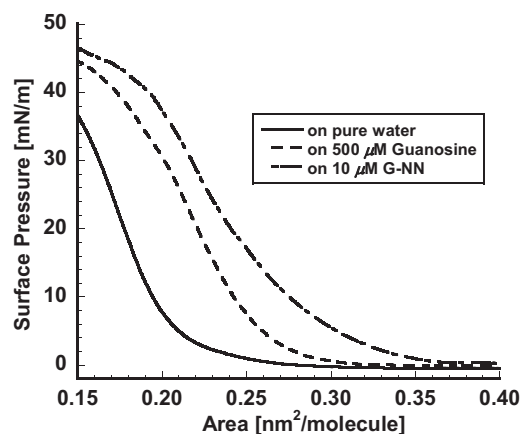


図 5. 各種下水相上での **5** の表面圧 (π)-占有面積 (A)等温線.

[1] R. Feher, D. B. Amabilino, K. Wurst, J. Veciana, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **334**, 333(1999).

[2] 田中啓之, 伊瀬智章, 塩見大輔, 佐藤和信, 工位武治, 分子構造総合討論会 2006.

[3] M. Morisue, H. Nakamura, K. Ijiro and M. Shimomura, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **337**, 457(1999).