

# プロトン化核酸塩基を用いた $\text{Ni(dmit)}_2$ 分子の配列制御

(名城大総研<sup>1</sup>, 京大院理<sup>2</sup>, 京大低物セ<sup>3</sup>)

○吉田幸大<sup>1</sup>, 前里光彦<sup>2</sup>, 西村一国<sup>2</sup>, 平松孝章<sup>3</sup>, 矢持秀起<sup>3</sup>, 齋藤軍治<sup>1</sup>

【序】水素結合は生体分子設計において最も重要な分子間相互作用であり、例えば二重鎖 DNA は対向核酸塩基間の相補的水素結合により安定化されている[1]。水素結合による核酸塩基ならびにそのプロトン化体の配列制御を利用した金属錯陰イオンの配列制御は数例報告されている[2]が、錯陰イオンの電子物性（磁性、導電性、光特性など）制御を試みた例はない。本研究では、cytosinium ( $\text{Hcyt}^+$ ; 図 1) ならびに 1-methylcytosinium ( $\text{Me-Hcyt}^+$ ; 図 1) を用いて 2 種類の新規 1:1  $\text{Ni(dmit)}_2$  錯体( $\text{Hcyt}[\text{Ni(dmit)}_2] \cdot (\text{MeCN})$  (**1**), ( $\text{Me-Hcyt}[\text{Ni(dmit)}_2]$  (**2**))を作製し、 $\text{Ni(dmit)}_2^-$  の構造配列と電子物性の相関について検討した。

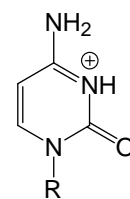


図 1  $\text{Hcyt}^+$  ( $\text{R} = \text{H}$ ) ならびに  $\text{Me-Hcyt}^+$  ( $\text{R} = \text{Me}$ ) の分子構造

【実験】錯体 **1,2** の単結晶は、 $\text{Hcyt} \cdot \text{BF}_4$  もしくは  $\text{Me-Hcyt} \cdot \text{BF}_4$  と  $\text{TBA} \cdot \text{Ni(dmit)}_2$  を用いて、 $\text{MeCN}$  中での拡散法により作製した。室温 X 線回折測定は CCD 型回折計を用いて行った。電気伝導度は直流四端子法により、静磁化率は SQUID 磁束計（印加磁場：5 kOe）を用いて測定した。

【結果と考察】錯体 **1** の結晶構造を図 2 に示す（三斜晶系  $P1$ ）。結晶学的に独立な分子は  $\text{Hcyt}^+$ 、 $\text{Ni(dmit)}_2^-$ 、 $\text{MeCN}$  各々 1 分子であり、 $\text{Hcyt}^+$  は 2 本の  $\text{N-H} \cdots \text{O}$  水素結合を介して二量体を形成している。  
(a)  $\text{Ni(dmit)}_2^-$  は、短い  $\text{C-H} \cdots \text{S}$ 、 $\text{N-H} \cdots \text{S}$ 、 $\text{O} \cdots \text{S}$  原子間接触を介して、 $(\text{Hcyt}^+)_2(\text{MeCN})_2$  1 次元鎖に挟まれて  $a$ - $c$  軸方向に 2 本の二本足梯子を形成している（重なり積分  $s_1 = 3.77 \times 10^{-3}$ ,  $s_2 = -0.67 \times 10^{-3}$ ,  $s_3 = 0.12 \times 10^{-3}$ ,  $s_4 = -3.47 \times 10^{-3}$ ,  $s_6 = 0.32 \times 10^{-3}$ ）。交換相互作用  $J \sim s^2$  と仮定すると、rung

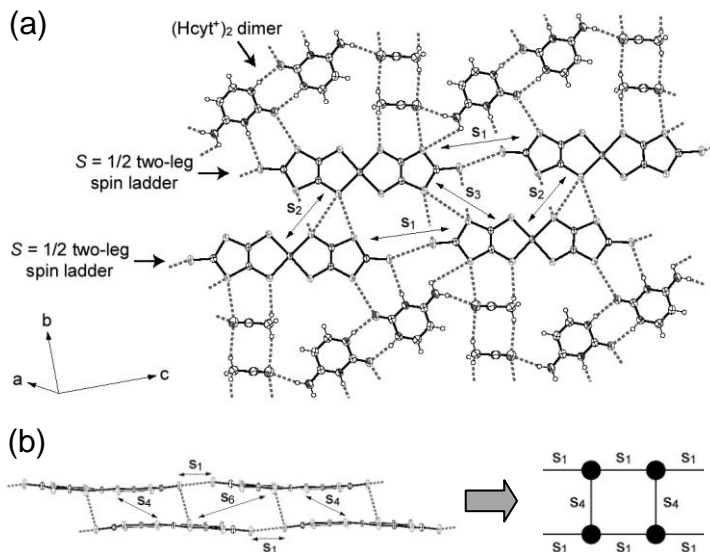


図 2 錯体 **1** の結晶構造。点線は短い原子間接触を示し、右下図は  $S = 1/2$  二本足スピン梯子格子の模式図を示す。

方向 ( $J_{\perp} \sim s_4^2$ ) と leg 方向 ( $J_{\parallel} \sim s_1^2$ ) の交換相互作用の比  $J_{\perp}/J_{\parallel}$  (図 2b) は 0.85 と見積もられ、また梯子間の  $J$  ( $\sim s_2^2$ ) は梯子内の値に比べ 1 桁以上小さく、錯体 **1** が理想的な  $S = 1/2$  二本足スピン梯子格子物質であることが分かった。予備的な静磁化率 ( $\chi$ ) 測定では、Troyer によって提唱された  $S = 1/2$  反強磁性 Heisenberg スピン梯子モデルと Curie-Weiss 則の和 ( $\chi = \alpha T^{-1/2} \exp(-\Delta/T) + C/(T-\Theta)$ ) で表わされる温度依存性が観測され、スピギャップ  $\Delta$  は約 350 K と見積もられた。Ni(dmit)<sub>2</sub><sup>-</sup> を  $S = 1/2$  ユニットとしたスピン梯子格子としては、(*p*-N-ethylpyridinium  $\alpha$ -nitronyl nitroxide)[Ni(dmit)<sub>2</sub>] ( $J_{\perp}/J_{\parallel} = 1.7 \times 10^4$ ) [3] や (PhNH<sub>3</sub>)(18-crown-6)[Ni(dmit)<sub>2</sub>] ( $J_{\perp}/J_{\parallel} = 8.1$ ) [4] が報告されている。Ni(dmit)<sub>2</sub><sup>-</sup> の配列様式と  $J_{\perp}/J_{\parallel}$  値の相関については当日報告する。また、錯体 **1** は室温伝導度  $\sigma_{RT} = 2.5 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 、活性化エネルギー  $E_a = 63 \text{ meV}$  の半導体的挙動を示した。

錯体 **2** の結晶構造を図 3 に示す (三斜晶系  $P1$ )。結晶学的に独立な分子は Me-Hcyt<sup>+</sup>、Ni(dmit)<sub>2</sub><sup>-</sup> 各々 1 分子であり、対称心上でディスオーダーした Me-Hcyt<sup>+</sup> が 2 本の N-H...O 水素結合を介して *a* 軸方向に 1 次元鎖を形成している (図 3a)。これまで水素結合を介した様々な cytosine/cytosinium 配列様式が報告されている [2] が、ディスオーダーした cytosine/cytosinium が 1 次元鎖を形成した例はない。各 Ni(dmit)<sub>2</sub><sup>-</sup> は末端チオケトン基を介して両隣 Me-Hcyt<sup>+</sup> と短い原子間接触 (C-H...S、N-H...S、O...S) をもち、同じく *a* 軸方向に side-by-side 型 1 次元鎖を形成する。鎖内の Ni(dmit)<sub>2</sub><sup>-</sup> 間重なり積分は小さい ( $s_1 = 0.84 \times 10^{-3}$ ) が、*c* 軸方向の最近接 Ni(dmit)<sub>2</sub><sup>-</sup> との間に大きな重なり積分 (図 3b;  $s_2 = -3.98 \times 10^{-3}$ ) をもつ。静磁化率の温度依存性は 1 次元  $S = 1/2$  反強磁性 Heisenberg モデルの理論曲線と一致する ( $J = -23.4 \text{ K}$ )。なお、錯体 **2** も  $\sigma_{RT} = 5.2 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 、 $E_a = 227 \text{ meV}$  の半導体的挙動を示した。以上の結果より、核酸塩基の構造配列が錯体の電子物性に与える影響を確認できた。

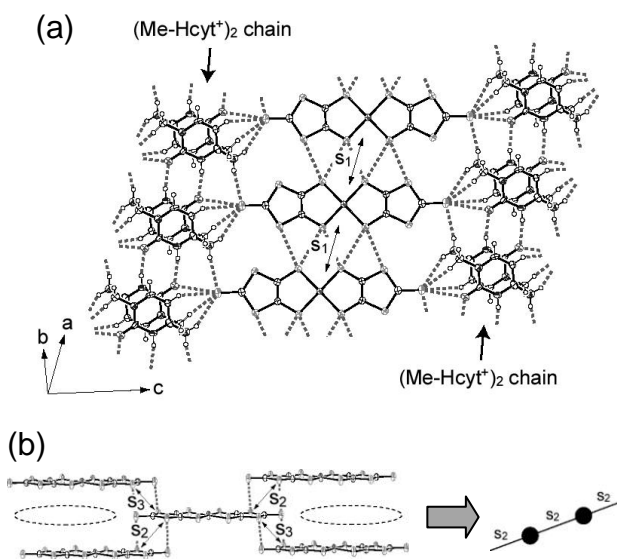


図 3 錯体 **2** の結晶構造。左下図では Me-Hcyt<sup>+</sup> の位置を楕円で表わしている。点線は短い原子間接触を示し、右下図は  $S = 1/2$  1 次元鎖の模式図を示す。

【参考文献】 [1] J. L. Sessler *et al.*, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 314. [2] 例えば、J. P. García-Terán *et al.*, *Cryst. Growth Des.* **2007**, 7, 2594. [3] H. Imai *et al.*, *Phys. Rev. B* **1996**, 54, 6838. [4] S. Nishihara *et al.*, *Chem. Commun.* **2002**, 408.