

3E11

アデニン及びチミンの相補的多重点水素結合を利用した有機フェリ磁性体の構築

(阪市大院理¹・科学技術振興機構さきがけ²) ○伊瀬 智章^{1,2}・野崎 幹人¹・田中 啓之¹・竹中 宏紀¹・塩見 大輔^{1,2}・佐藤 和信¹・工位武治¹

純有機フェリ磁性体を構築するためには結晶中における分子配列・スピン配列の制御が重要な鍵となる．我々は以前より核酸塩基が持つ相補的・選択的な多重点水素結合に注目し，有機フェリ磁性体構築の構成要素として核酸塩基導入型安定ラジカル分子を提案している (bio-inspired approach)．水素結合連結系有機ラジカルは，今までにいくつかの研究例があるが，スピン多重度の異なる2種の安定有機ラジカルの共結晶化に核酸塩基の水素結合が導入され，結晶構造が確定した例はない．本研究では相補的塩基対を形成するアデニン(A)及びチミン(T)にニトロニルニトロキシドラジカル(NN)を導入したモノラジカル A-NN(1)と T-NN(2)，及びビラジカル A-bisNN(3)と T-bisNN(4)の四種類をフェリ磁性体構築の構成要素として設計・合成した(Fig.1)．

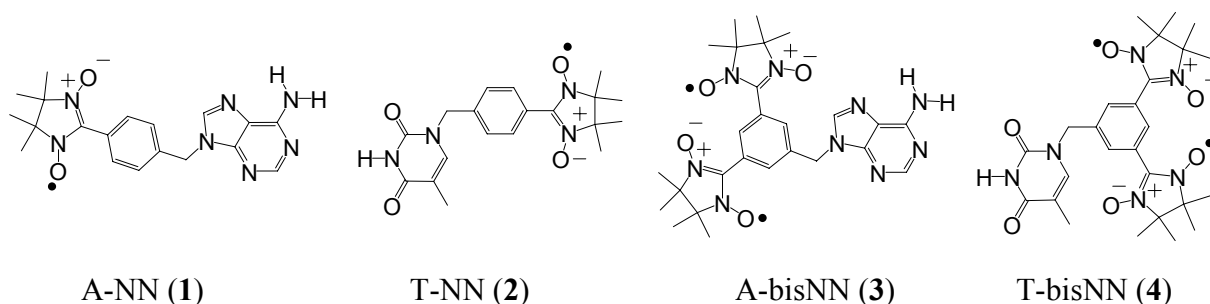


Fig. 1. 核酸塩基導入型安定ラジカル

結晶中で例えば 1 と 4 が Fig. 2 に示すような水素結合塩基対を形成し，head-to-tail 型に配列することで Fig. 3 に示すようなスピン量子数 $S = 1/2$ と $S = 1$ の交互二重鎖を形成することが期待できる．ただし，塩基対内における水素結合を通じた交換相互作用は極力小さくする必要がある．そこで，1 から 4 では核酸塩基部位のスピン密度分布を抑えるために，ラジカル部位と核酸塩基部位をメチレン鎖で結合した．

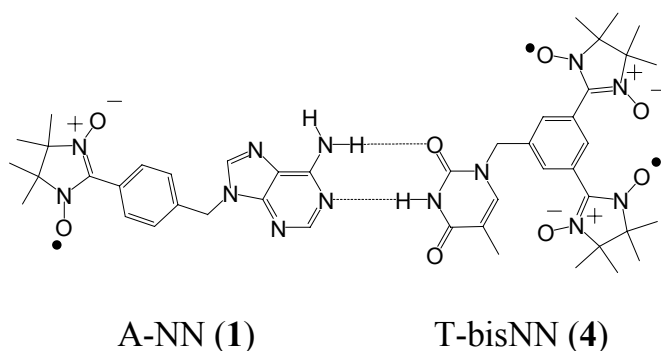


Fig. 2. 水素結合塩基対

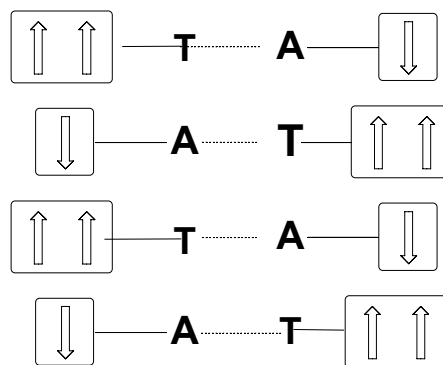


Fig. 3. フェリ磁性二重鎖

今回、**1** 及び **2** の単結晶 X 線結晶構造解析，ESR 測定及び DFT 計算を行った．これらの結果より，**1** と **2** の核酸塩基部位におけるスピン密度(Fig.4)が小さいため，A 及び T 部位は結晶構造 (分子配列) の決定要因のみとして働いていることを見出した．

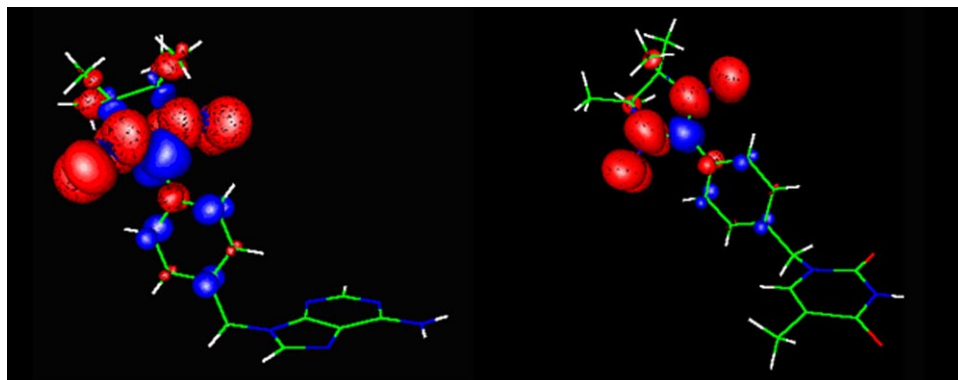


Fig. 4. DFT 分子軌道計算による **1**(左)と **2**(右)のスピン密度(UB3LYP/ 6-31+G(d,p), X 線結晶構造解析による原子座標を用いて計算した.)

クロロホルム-ヘキサン中で結晶化することにより **1** と **2** からなる分子錯体結晶が得られた．X 線結晶構造解析の結果(Fig. 5)より AT 間で逆 Watson-Crick 型の水素結合を形成していることがわかった(水素結合距離：O5-H45N8 = 2.05 Å, N5-H21N12 = 1.867 Å)．今回，相補的な多重点水素結合の利用が結晶中での分子配列制御に有効であることを明らかにした．この AT 分子錯体は，相補的核酸塩基に安定ラジカル部位を持つ塩基対を，分子錯体結晶として単離し構造が確定できた初めての例である．発表では，それぞれの化合物の磁気的性質，及び相補的な水素結合を利用した AT 分子錯体の結晶中におけるフェリ磁性的スピン配列実現の可能性について議論する．

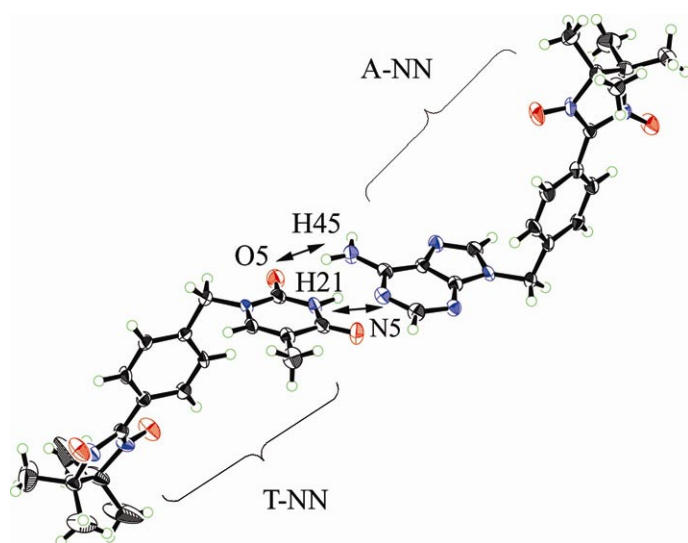


Fig. 5. AT 錯体 (**1+2**) の構造解析結果(ORTEP 図)

Compound	AT-complex(1+2)
Crystal system	triclinic
Space group	<i>P</i> - 1
<i>a</i> / Å	11.949(1)
<i>b</i> / Å	12.850(1)
<i>c</i> / Å	14.821(2)
α / degree	69.34(2)
β / degree	77.56(2)
γ / degree	61.72(1)
<i>V</i> / Å ³	1872.0(3)
<i>Z</i>	2
<i>T</i> / K	128
<i>R</i> w	0.090
<i>R</i> 1(<i>I</i> >3 σ (<i>I</i>))	0.056