

3P025 ウラシルやチミンを導入した新奇ニトロニルニトロキシドラジカル合成と磁性

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

【序】

核酸は生物学的に重要な水素結合を持つ分子である。我々はその核酸塩基間の相補的多重点水素結合(図1)を利用した分子配列制御により、純有機フェリ磁性体(図2)を構築することを目標としてきた。これまでに、シトシンやグアニンなどの核酸塩基をニトロニルニトロキシドなどの安定ラジカルに導入し、核酸塩基置換基間の相補的多重点水素結合と分子配列の関係性を調べてきた[1]。本研究では、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合成し、溶液中での会合状態の同定と、錯体の結晶単離・X線結晶構造解析を行った。また、より多様な分子配列の探索を目的として、チミンやウラシルに基底3重項が予想されるメタフェニレン型ビラジカルやモノラジカルを置換基として導入した新奇ラジカル**3**、**4**を合成し、それらの磁気的性質を調べた。

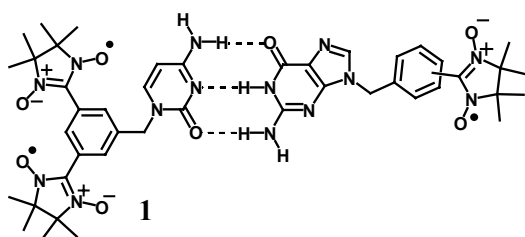


図1. 核酸塩基置換ラジカルの水素結合対.

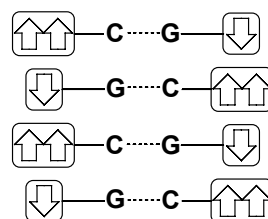


図2. フェリ磁性二重鎖モデル.

【結果と考察】

1. 溶液中でのシトシン-グアニン系の水素結合対

9位を*n*-ブチル基で置換したグアニン誘導体**2**は、文献の方法[2]に従って合成した。図2に、シトシン置換ビラジカル**1**と**2**のクロロホルム/メタノール溶液で測定した Electrospray Ionization Mass Spectrum (ESI-MS)を示す。最も強度の大きい m/z 719.5 のピークが水素結合対**1+2**に対応する。また、次に強度の大きい m/z 512.4 のピークはシトシン置換ビラジカル**1**に、 m/z 208.1 のピークはブチル置換グアニン**2**にそれぞれ対応する。ESI-MS から、**1**と**2**が非水溶媒(クロロホルム/メタノール)中で、1:1の会合体を形成していることがわかった。

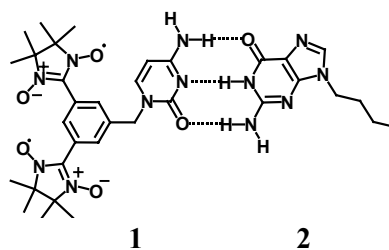
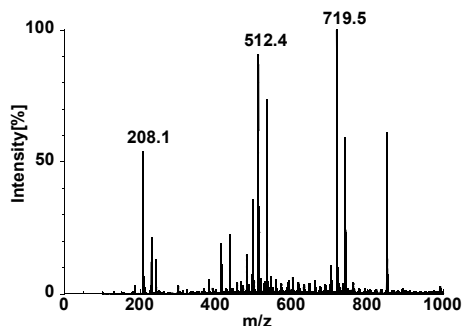


図2. 水素結合錯体**1+2**のESI-MS.

2. X線結晶構造解析

クロロホルム/エタノール/ジエチルエーテル溶液から **1** と **2** の共結晶の単結晶が得られた。共結晶は、室温・空气中で安定な青色単結晶であり、結晶溶媒としてエタノールを含んでいる。単結晶 X線結晶構造解析を行った結果 (triclinic、 $P-1$ 、 $z=2$ 、 $a=7.596(6)$ Å、 $b=12.98(1)$ Å、 $c=20.90(2)$ Å、 $\alpha=100.89(1)^\circ$ 、 $\beta=95.40(1)^\circ$ 、 $\gamma=95.522(1)^\circ$)、**1** と **2** は図 3 に示すように、予想通り Watson-Crick 型の 3 重点水素結合を形成していた。ピラジカル **1** は基底 3 重項 ($S=1$) であることがわかっている[1]。錯体 **1+2** は、核酸塩基系に $S=1$ の開殻分子種が置換基として導入され、結晶構造解析で Watson-Crick 型塩基対の形成が確認された初めての例 (WC-Base-Pairing Triplet) である。

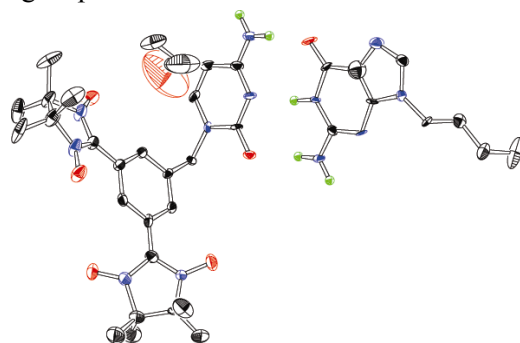
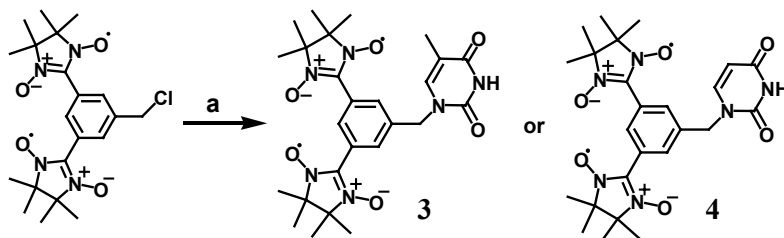


図 3. **1** と **2** の 3 重点水素結合対. 水素結合部位以外の水素原子は省略した.

3. ウラシル・チミン系ピラジカルの合成

チミンとウラシルに **1** と同様のニトロニルニトロキシドピラジカルを置換基として導入した新奇ラジカル **3**、**4** を Scheme 1 にしたがって合成した。結晶構造解析と、磁化率の測定による基底 3 重項の確認を現在行なっている。



Scheme 1. (a) thymine or uracil (1 equiv), K_2CO_3 (1 equiv), and KI (1 equiv) in acetonitrile.

【まとめ】

シトシン置換ピラジカルと閉殻のグアニン誘導体との共結晶を得て、その X線結晶構造解析を行った。DNA 中の核酸塩基間に見られるような、Watson-Crick 型の 3 重点水素結合を形成していることがわかった。ニトロニルニトロキシドのような安定 π ラジカルを導入した核酸塩基が、非水溶媒中および結晶固体中ともに、安定な Watson-Crick 型分子間水素結合を形成することが明らかになった。核酸塩基間の相補的水素結合による分子配列制御 (biology-inspired molecule-based ferrimagnet の構築) が可能であることが示された。

【参考文献】

- [1] 田中啓之, 塩見大輔, 伊瀬智章, 佐藤和信, 工位武治, 本討論会, 2004 年, 4P012.
- [2] N. Ramzaeva, E. Alksnis, Yu. Goldberg, M. Lidaks, *Synthetic Communications*, **19**, 3121 (1989).