

新奇人工核酸塩基を置換基として有するニトロニルニトロキシドラジカルの構造と磁氣的性質

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

DNA 2 重鎖中の核酸塩基間に生じる選択的・相補的な多重点水素結合は、その分子配列を高度に制御するものである。分子磁性体の構造制御の観点から見ても、このような生体物質中に見られる相補的水素結合の利用は非常に魅力的である。本研究では、結晶および溶液中での有機ラジカル分子の配列制御に核酸塩基の水素結合を利用する bio-inspired アプローチを考案した。このアプローチでは、シトシンやグアニンなどの核酸塩基に安定ラジカルを導入することにより、2 種類の開殻分子を選択的に最近接配列させることができる(図1)。さらに、スピン量子数 S の異なる 2 種のラジカル種(例えば $S=1/2$ と $S=1$)を相補的塩基に導入することによって、有機フェリ磁性体が構築できる可能性がある。

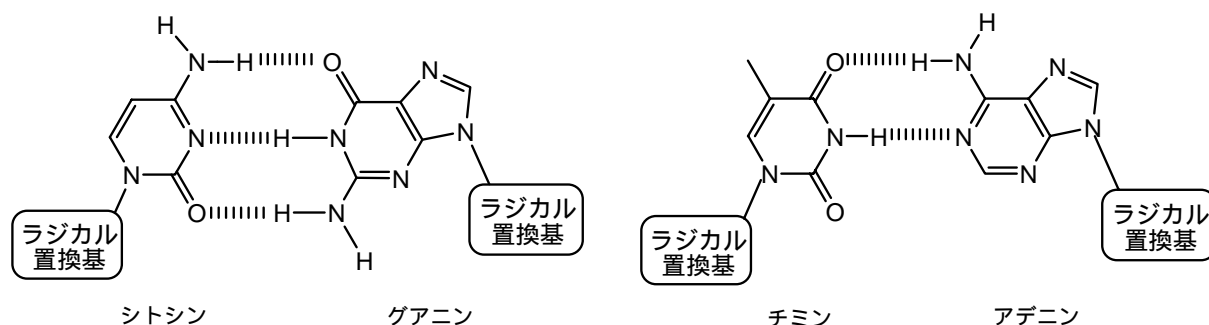
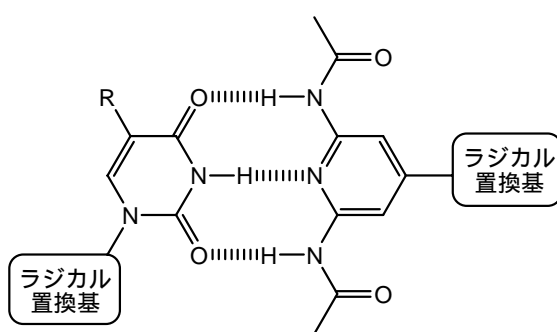


図1 核酸塩基置換ラジカルの水素結合錯体。

我々はこれまでに、シトシンに安定ニトロニルニトロキシドを導入したラジカルを合成し、シトシン置換基間の相補的多重点水素結合と分子配列や固体の磁性との関係を調べてきた[1]。本研究では、bio-inspired molecule-based ferrimagnet の building block として、ジアミノピリジン (DAP)を母骨格とする人工核酸塩基を置換基として有する新奇ニトロニルニトロキシドラジカル 1 を設計・合成した。この人工核酸塩基は、チミン (T) およびウラシル (U) 誘導体との間に多重点水素結合対を形成することが期待される(図2)。



U(R=H), T(R=Me) DAP

図2 ウラシル (U), チミン (T) 置換ラジカルとジアミノピリジン (DAP) 置換ラジカルの水素結合錯体。

ラジカル **1** は、既報の方法[2]を参考にして図 3 に示した方法で合成した。現在、ウラシルおよびチミンで置換したピラジカル **2,3,4** (図 4) の合成も併せて進めている。発表では、**1** の構造と磁性とともに、**2,3,4** との錯形成についても報告する。

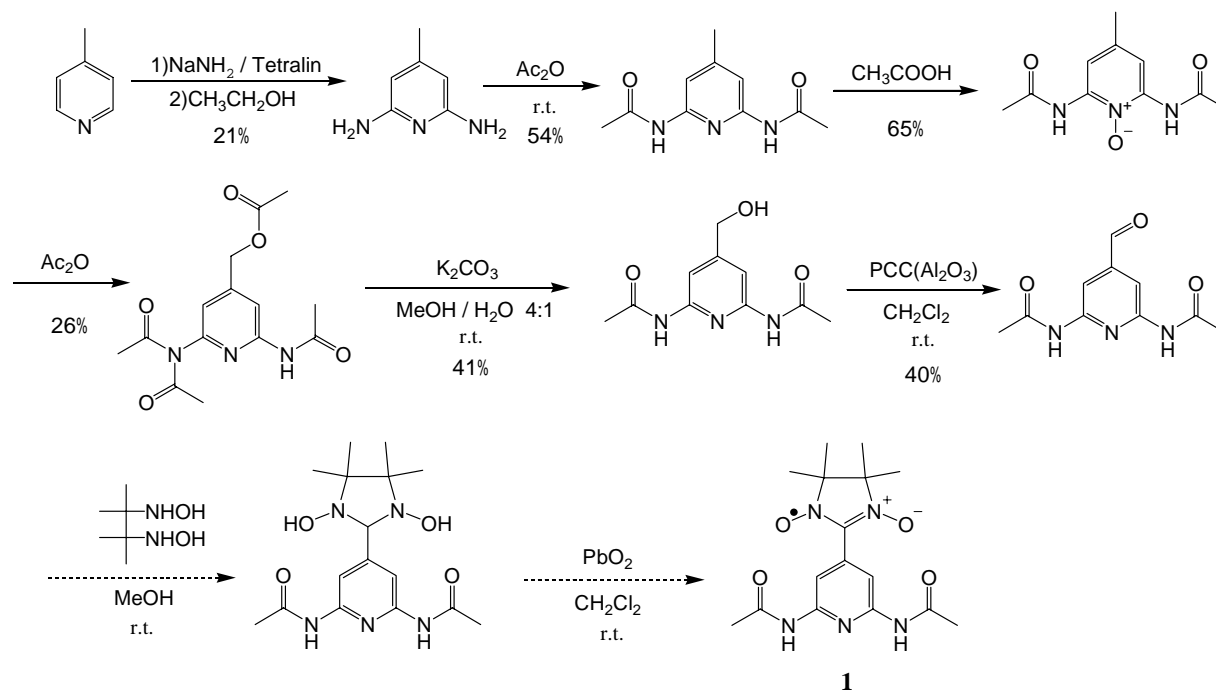


図 3 人工核酸塩基置換ニトロニルニトロキシドモノラジカル **1** の合成。

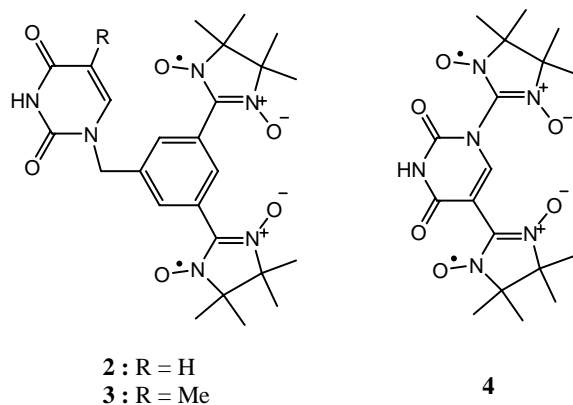


図 4 ウラシル置換ピラジカル (**2,4**) および、チミン置換ピラジカル (**3**)。

- [1] (a)塩見大輔・伊瀬智章・佐藤和信・工位武治, 分子構造討論会, 2003 .
 (b)野崎幹人・伊瀬智章・塩見大輔・佐藤和信・工位武治, 第 84 春季年会, 2004.
 (c)D. Shiomi, M. Nozaki, T. Ise, K. Sato, and T. Takui, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 16606 (2004).
 (d)野崎幹人・伊瀬智章・塩見大輔・佐藤和信・工位武治, 第 85 春季年会, 2005.
 [2] X. Shi, K. M. Barkigia, J. Fajer, and C. M. Drain, *J. Org. Chem.*, **66**, 6513 (2001).