

3P012

核酸塩基を導入したニトロニルニトロキシドラジカルの合成と磁性

(¹阪市大院理・²科学技術振興機構さきがけ) ○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

純有機フェリ磁性体を構築するためには、結晶固体中で大きさの異なるスピン(たとえば, $S = 1$ と $S = 1/2$)を交互に整列させる必要がある. そのためには、開殻分子を高度に配列制御させる結晶工学的なアプローチが不可欠である. 我々はこれまでに、核酸塩基の相補的・選択的な水素結合能に着目した bio-inspired molecule-based アプローチ(図 1)による研究を行ってきた. 現在までに、シトシン置換ビラジカル(**1**)を設計・合成し、ESR 測定および分子軌道計算の結果から、シトシン部位へのスピン密度の流れ込みは非常に小さいことを確認してきた. これは、核酸塩基部位とフェニルニトロニルニトロキシドラジカル部位間にメチレン基を挿入したことによるものであり、分子設計の狙い通り、核酸塩基部位は分子配列制御のみに参与すると考えられる. また、磁化率測定より、**1** は基底三重項状態($S = 1$)をとり、bio-inspired molecule-based アプローチにおいて $S = 1$ を担う building block になり得ることがわかった.

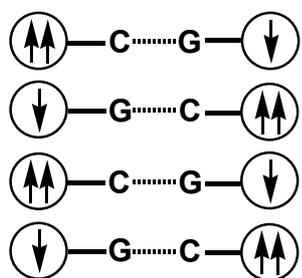


図 1. フェリ磁性二重鎖モデル.

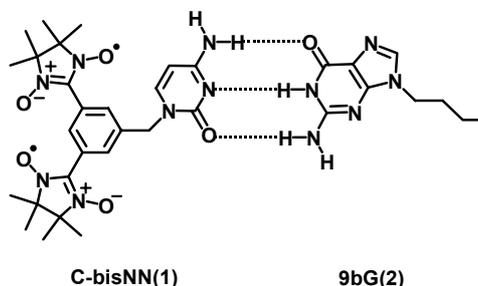


図 2. **1** と **2** の水素結合対.

結晶固体中でのラジカル置換核酸塩基の分子間水素結合と分子配列の関係を調べるために、**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た(図 2). エタノールとクロロホルムの混合溶液の再結晶により、結晶溶媒としてエタノールを 1 モル含む、1:1 比の錯体の単結晶が得られた (triclinic, $P-1$, $Z = 2$, $a = 7.596(6) \text{ \AA}$, $b = 12.988(1) \text{ \AA}$, $c = 20.897(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 100.891(1)^\circ$, $\beta = 95.406(1)^\circ$, $\gamma = 95.522(1)^\circ$, $R = 0.090$, $\text{GOF} = 1.002$). **1** と **2** は Watson-Crick 型多重点水素結合に加え、 $a+b$ 軸に沿ってシトシン(C)とグアニン(G)が交互に配列した水素結合ネットワークを形成することがわかった (図 3(a)). このような水素結合ネットワークは、大きさの異なるスピンを交互に整列させる必要があるフェリ磁性体において重要な分子配列制御の決定要因になり得ると考えられる. また、核酸塩基の分子面に垂直な方向のスタッキング

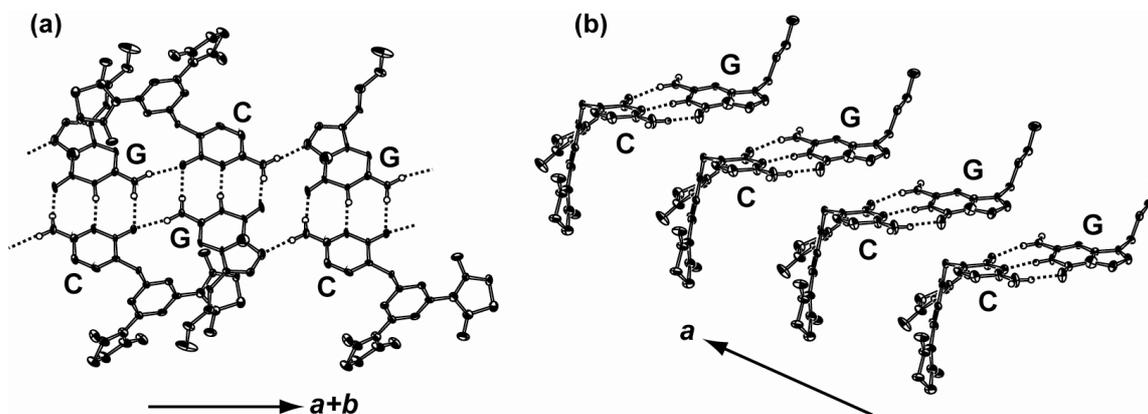


図 3. C-G 間の(a)水素結合ネットワークと(b)スタッキング.

の形成も確認された(図 3(b)). これらの結果は、核酸塩基間の相補的水素結合による分子配列制御(bio-inspired molecule-based magnet の構築)が可能であることを示している. **1** と相補的塩基対を形成すると期待されるグアニン置換モノラジカル **3**[1]と **4**(図 4)を合成した. 現在, これらと **1** との水素結合錯体の合成を進めている.

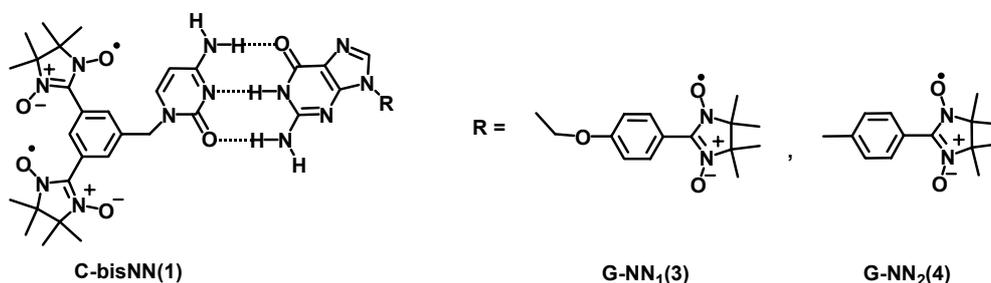


図 4. **1** とグアニン置換モノラジカル(**3,4**)の水素結合錯体.

シトシン - グアニンペアのほかに, チミン - アデニンペアにも注目し, 現在までにチミン置換ビラジカル(**6**) [2]及びアデニン置換モノラジカル(**7**) [3]の合成も行った.

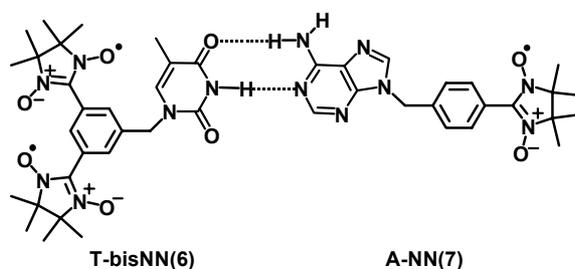


図 5. **6** と **7** の水素結合錯体.

6 の X 線結晶構造解析の結果 (triclinic, $P-1$, $Z = 2$, $a = 10.7859(2) \text{ \AA}$, $b = 12.118(3) \text{ \AA}$, $c = 12.522(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 78.150(2)^\circ$, $\beta = 69.167(2)^\circ$, $\gamma = 75.158(2)^\circ$, $R = 0.068$, $\text{GOF} = 1.001$), チミン部位間に水素結合の形成が確認された(図 6). この結果は, チミン部位が結晶固体中での分子配列制御に有効であることを示している. 磁化率測定および分子軌道計算の結果, **6** の基底状態は三重項であり, チミン部位へのスピン密度の流れ込みは非常に小さいことがわかった. これらのことから, **6** は **1** と同様に bio-inspired molecule-based アプローチのよい building block になり得ると考えられる. 現在, **7** との水素結合錯体の合成を進めている.

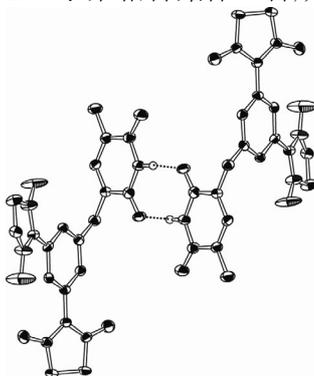


図 6. **6** の X 線結晶構造.

- [1] 前川健典, 伊瀬智章, 塩見大輔, 佐藤和信, 工位武治, 第 86 春季年会, 2006 年, 3E1-51.
- [2] 田中啓之, 伊瀬智章, 塩見大輔, 佐藤和信, 工位武治, 第 86 春季年会, 2006 年, 3E1-50.
- [3] 伊瀬智章, 田中啓之, 塩見大輔, 佐藤和信, 工位武治, 本討論会, 2005 年, 3E11.