

水素結合系超分子化学アプローチによる有機分子性磁性体の構造と磁性

(阪市大院理¹・科技団さがけ²) ○塩見大輔^{1,2}・伊瀬智章^{1,2}・佐藤和信¹・工位武治¹

有機磁性体の結晶中での分子配列を制御する方法のひとつに、水素結合を利用する超分子化学アプローチがある。単一成分の有機ラジカル結晶では、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水素結合が活用され結晶構造まで確定した例はない。本研究では、2種のラジカル分子からなる有機フェリ磁性体の構築を念頭において、シトシンやグアニンなどの核酸塩基にニトロニルニトロキシドラジカルを導入した“nucleobase radical” (図1) を新たに考案・設計した。核酸塩基間の選択的・相補的な多重点水素結合と、核酸塩基と π ラジカルの π - π スタッキングにより、図2に示したようなフェリ磁性二重鎖が構築できる可能性がある。なお本研究では、合成上の理由から、シトシンの1(N)位とグアニンの9(N)位にそれぞれラジカルを導入するが、最終目標は、天然の核酸に見られるリン酸ジエステルポリマーの二重らせんに、らせんピッチをも考慮して安定ラジカルを配置し、biomimetic molecule-based magnet 或いはスピンの自由度を併せ持つ molecular computing device を開発することにある。本研究では、そのプロトタイプとなる分子集合(non-polymeric)系の building block を開発した。

シトシンまたはグアニンに、アルキル置換また

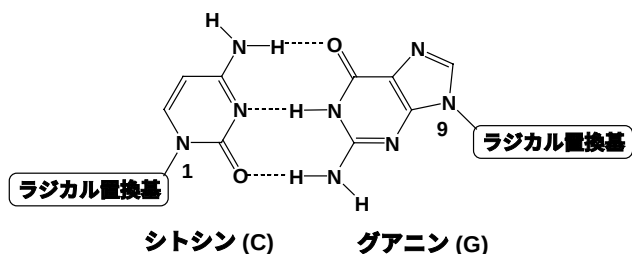


図1 nucleobase radical の水素結合ペア。

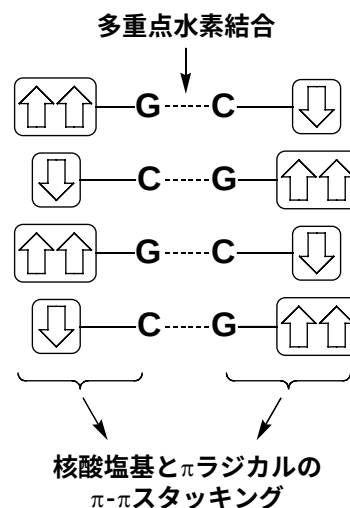


図2 フェリ磁性二重鎖モデル。

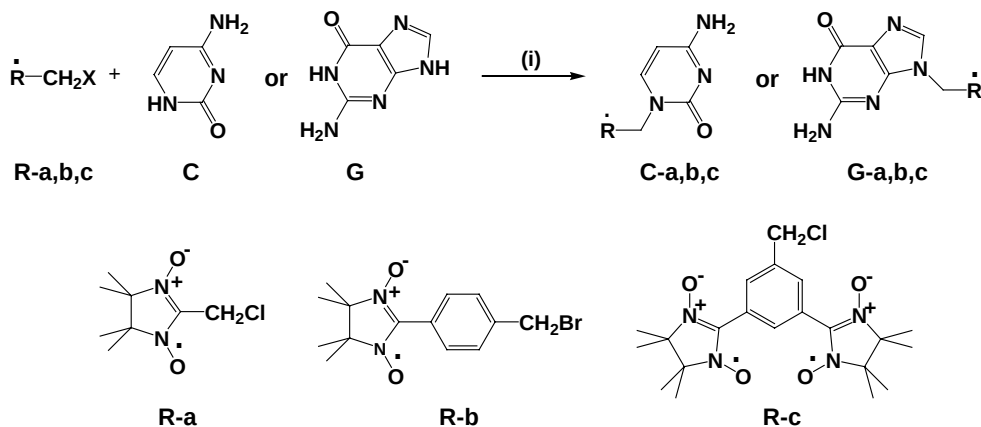


図3 nucleobase radical のニトロニルニトロキシド誘導体。

(i) K_2CO_3 , KI / acetonitrile または NaH / DMF.

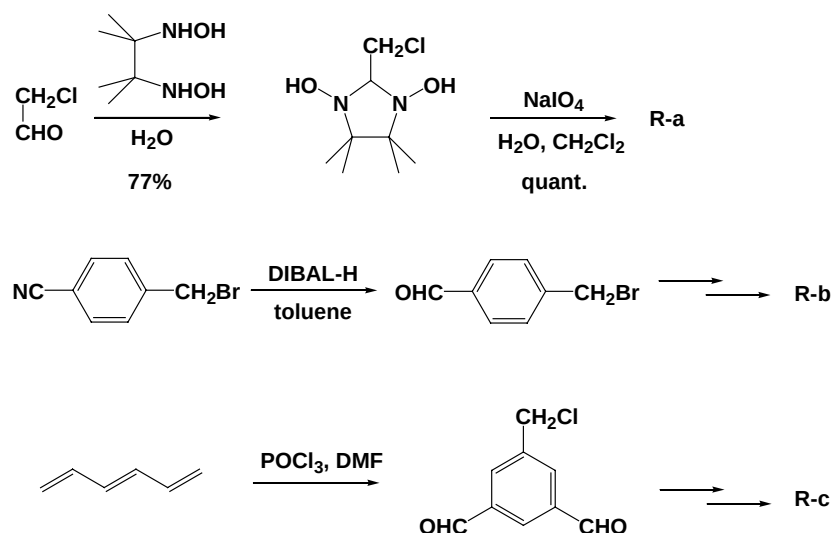


図4 アルキルおよびベンジル置換ニトロニルニトロキシドの合成.

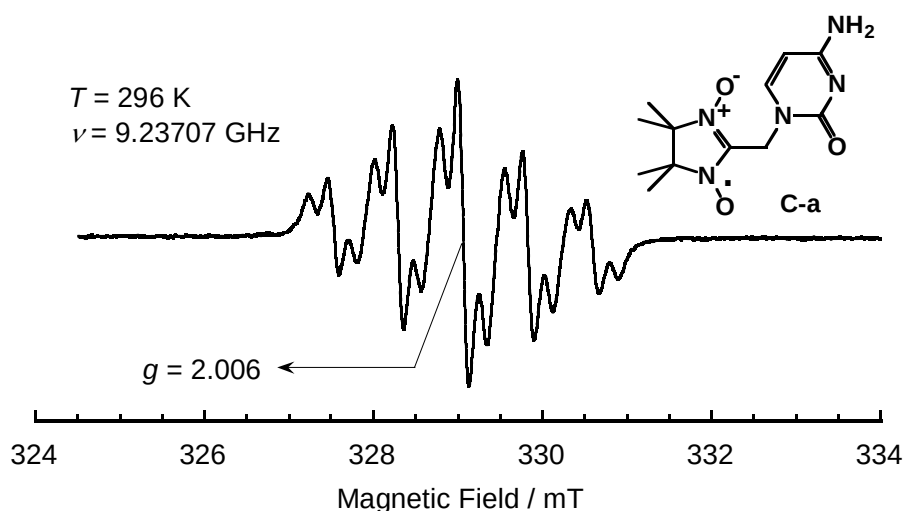


図5 モノラジカル **C-a** の ESR スペクトル (CH_2Cl_2 溶液) .

はベンジル置換のニトロニルニトロキシド (**R-a, b, c**) を導入した”nucleobase radical”とその合成法を図3に示す. アルキル置換のモノラジカル **R-a** を chloroacetaldehyde から文献の方法[1]で合成した(図4). **R-a** とシトシンを直接反応させることにより, モノラジカル **C-a** を 28%の収率で赤紫色固体として単離した. 図5に **C-a** の溶液 ESR スペクトルを示す. スペクトルの分裂は, ニトロニルニトロキシドの窒素核 ($|A_N| = 0.74 \text{ mT}$) と, メチレン部位の2つのプロトン ($|A_H| = 0.22 \text{ mT}$) の超微細結合でほぼ再現できる. 現在, X線構造解析用の単結晶の作成と磁化率の測定を行なっている.

ベンジル置換のモノラジカル **R-b** とビラジカル **R-c** については, ラジカルの原料となるアルデヒドの合成(図4)を, 既報の方法[2,3]で進めている.

<文献>

- [1] G. Ulrich, P. Turek, R. Ziessel, *Tetrahedron Lett.*, **37**, 2129(1996).
- [2] (a)市村剛幸・鈴木由香里・石田尚行・野上隆, 第79春季年会, 講演概要集 p.609(2001).
(b)野上隆・伊瀬智章・市村剛幸・石田尚行, 分子構造総合討論会, 要旨集 p.503(2001).
- [3] P.S. Traas, H.J. Takken, H. Boelens, *Tetrahedron Lett.*, **1977**, 2129.