

4P010 核酸塩基を置換基として有する基底 3 重項ビラジカルの合成と磁性  
 (阪市大院理<sup>1</sup>・科学技術振興機構さきがけ<sup>2</sup>) 田中啓之<sup>1</sup>, ○塩見大輔<sup>1,2</sup>,  
 伊瀬智章<sup>1,2</sup>, 佐藤和信<sup>1</sup>, 工位武治<sup>1</sup>

【序】

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すると、核酸塩基間の相補的多重点水素結合により、分子配列を高度に制御することが可能となり、biology-inspired molecule-based magnet (bio-inspired molecular magnetism)を構築できると考えられる。例えば、基底 3 重項 ( $S=1$ ) の $\pi$ ビラジカルと  $S=1/2$  のモノラジカルをそれぞれシトシン (C) とグアニン (G) に導入すると、C-G 間の選択的・相補的な多重点水素結合 (図 1) と、核酸塩基と $\pi$ ラジカルの $\pi$ - $\pi$ 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。本研究では、biology-inspired molecule-based ferrimagnet の building block として、基底 3 重項 ( $S=1$ ) が予想されるメタフェニレン型ビラジカルにシトシンを置換基として導入したニトロニルニトロキシド誘導体 (1) を新たに設計・合成し、その磁気的性質を調べた。

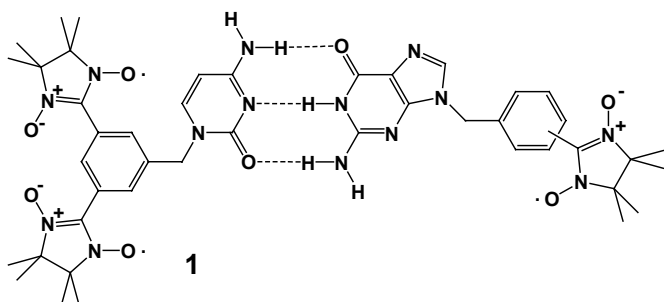


図 1. 核酸塩基置換ラジカルの水素結合対。

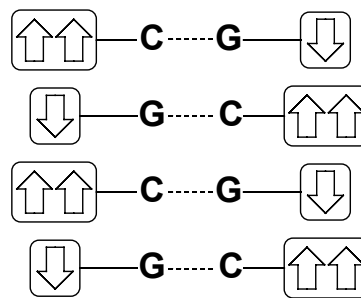


図 2. フェリ磁性二重鎖モデル。

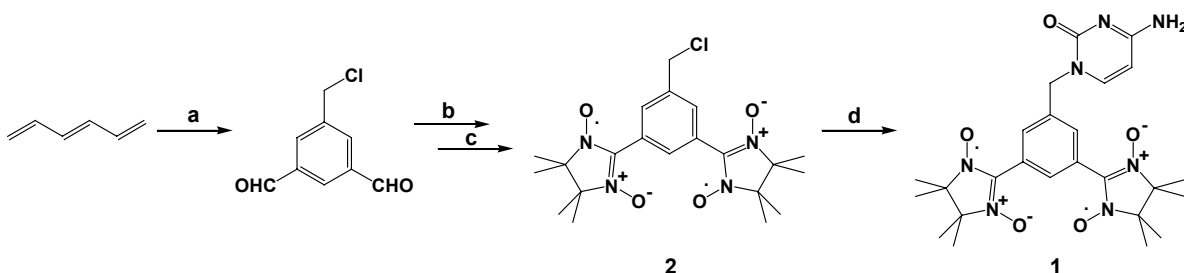
【結果と考察】

1. 合成

シトシン置換ビラジカル 1 は、Scheme に示したように、ヘキサトリエンからクロロメチル体 (2) を経由して 4 段階で合成した。ビラジカル 1, 2 はともに、室温・空气中で安定な青色微結晶として得られた。

2. ESR スペクトル

図 3 にビラジカル 1 と 2 の溶液 ESR スペクトルを示す。1, 2 とともに、ほぼ等間隔の 9 本の分裂が見られる。これらは、ニトロニルニトロキシド部位の 4 つの等価な窒素核による超微細結合 ( $|A_N| = 0.38$  mT) で再現できる。



**Scheme.** ビラジカル 1 の合成. (a)  $\text{POCl}_3$ , DMF, 27% [文献 1]. (b) 2,3-bis(hydroxyl amino)-2,3-dimethylbutane (1 equiv) in benzene, 84%. (c)  $\text{NaIO}_4$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$ , 50%. (d) cytosine (1 equiv),  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (1 equiv), and KI (1 equiv) in acetonitrile, 33%.

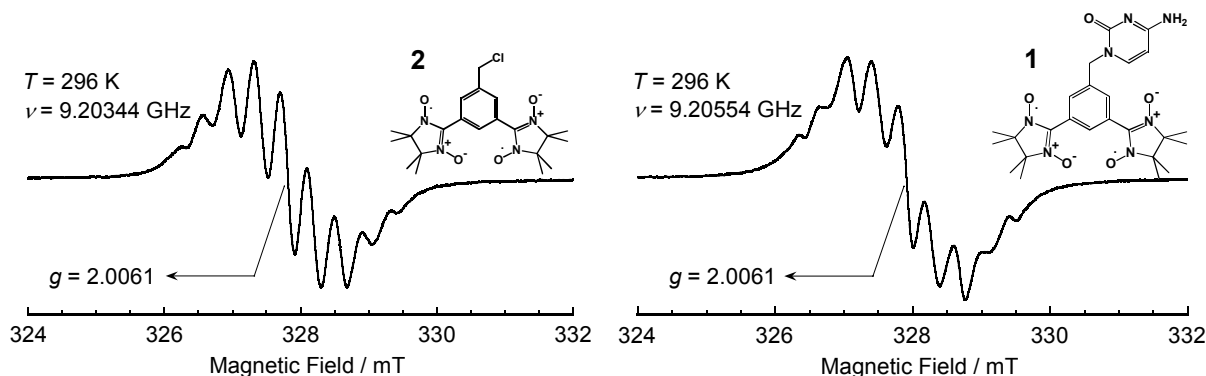


図3. ビラジカル 1 と 2 の溶液 ESR スペクトル.

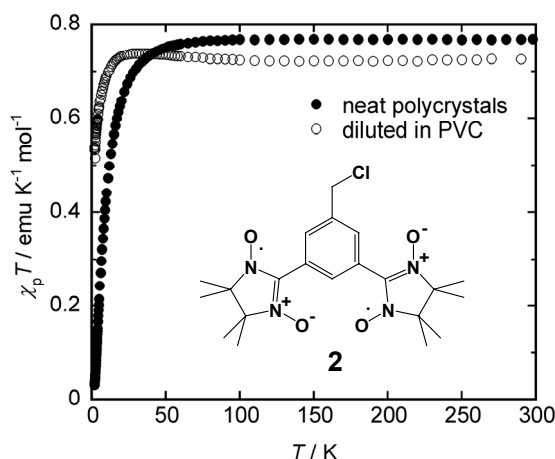


図4. ビラジカル 2 の磁化率  
( $\chi_p T$  vs.  $T$  プロット).

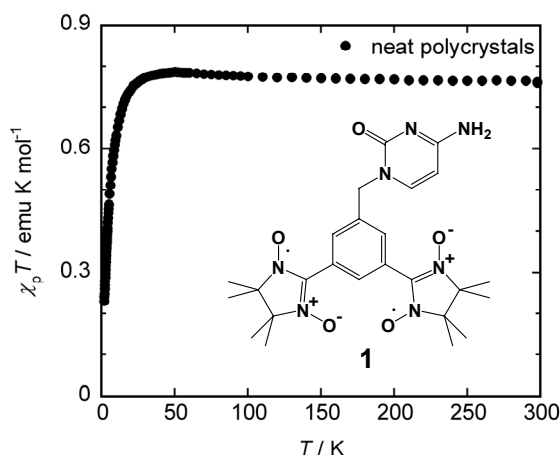


図5. ビラジカル 1 の磁化率  
( $\chi_p T$  vs.  $T$  プロット).

### 3. 磁化率

メタフェニレン型ビラジカルの分子内強磁性相互作用に対する、5位の置換基の効果を調べるために、ポリ塩化ビニル (PVC) フィルム中にビラジカルを分子分散させた固相希釈系で磁化率 $\chi_p$ の温度変化を測定した. 図4に2のPVC希釈系の $\chi_p T$  vs.  $T$ プロット(白丸)を示す. 低温部での $\chi_p T$ の減少は、フィルム中で分散が不十分な部分の分子間反強磁性相互作用によると考えられる. 部分的に分子間相互作用が残っているため、 $\chi_p T$ の温度変化を単純なSinglet-Tripletモデルでフィットすることはできなかったが、温度の低下とともに一旦 $\chi_p T$ が増大していることから、ビラジカル2の基底状態は3重項( $S=1$ )であることがわかった. 2のneat微結晶試料の $\chi_p T$ は、温度の低下とともに単調に減少するのみで(図4の黒丸)、結晶中では分子間に強い反強磁性相互作用が働いていると考えられる. 一方、シトシンを導入したビラジカル1では、neat微結晶試料でも、 $\chi_p T$ の増大が見られ(図5)、1の基底状態は3重項( $S=1$ )であると考えられる. 基底3重項状態を希釈系で確かめるために、PVCフィルムでの1の磁化率の測定を現在行なっている.

#### 【結論】

シトシンを置換基として有するニトロニルニトロキシドビラジカル1を合成した. 磁化率の測定から、分子内の交換相互作用は強磁性的で、基底状態は3重項であることを明らかにした. 1は、安定な基底3重項ビラジカルで天然型核酸塩基を置換基として有する最初の例である. 発表当日は、核酸塩基間の水素結合による分子配列制御と、構造-磁性相関について議論する.

【文献】[1] P.S. Traas, H.J. Takken, H. Boelens, *Tetrahedron Lett.*, **1977**, 2129.