

## 4P011 核酸塩基を導入したニトロニルニトロキシドモノラジカルの構造と磁性

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

### 【序】

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、結晶中での有機ラジカル分子の配列制御法として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(bio-inspired molecule-based ferrimagnets)が構築できる可能性がある。この新しいフェリ磁性体の building block になり得るニトロニルニトロキシドモノラジカル1-5を設計・合成した(Scheme 1)。今回の発表では、おもにラジカル3の合成と磁性について報告する。

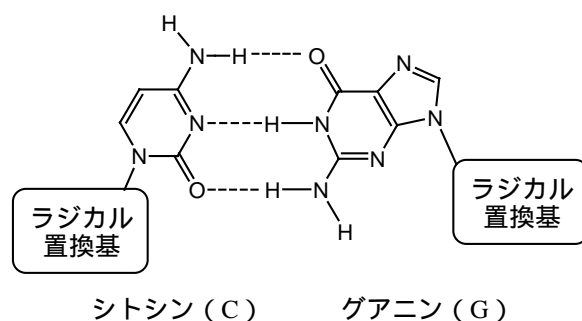
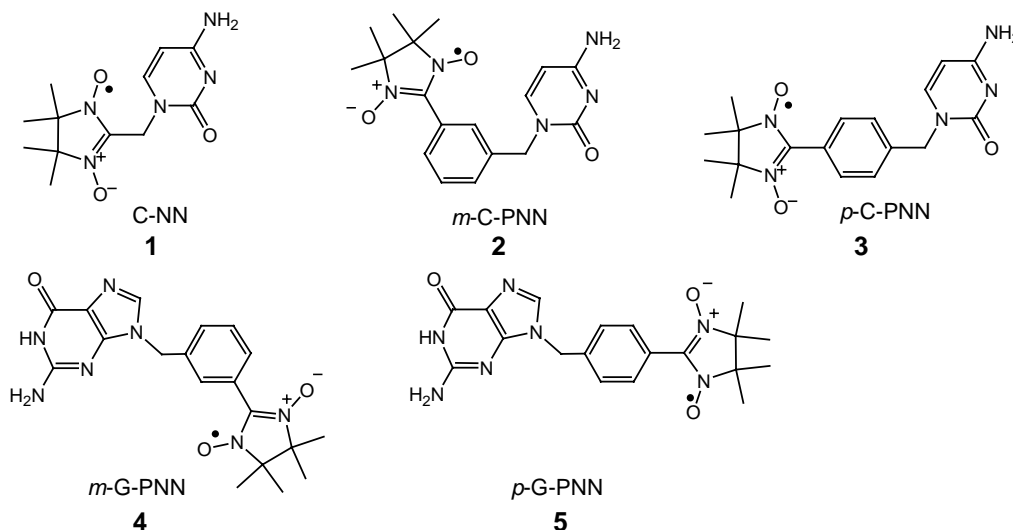


図1 シトシン置換ラジカルとグアニン置換ラジカルの水素結合対

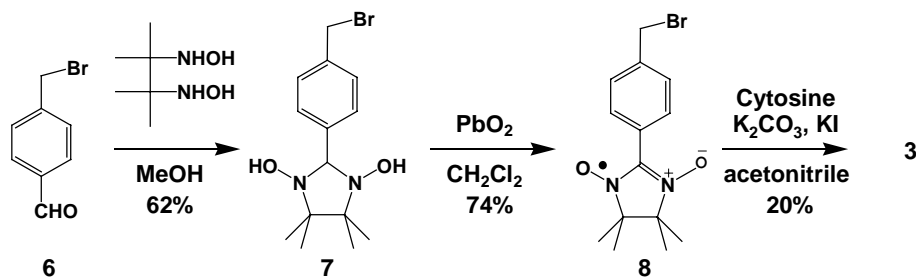


Scheme 1 核酸塩基置換ニトロニルニトロキシドモノラジカル  
(ラジカル1およびラジカル2の合成と磁性はすでに報告している[1])

### 【結果と考察】

#### 合成

ラジカル3の合成法を Scheme 2 に示す。ラジカル3の前駆体8は4-プロモメチルベンズアルデヒドから2段階で合成した。8とシトシンを塩基性条件下で直接反応させることにより青紫色の固体として



Scheme 2 ラジカル3の合成スキーム

ラジカル3を単離した。

### ESR スペクトル

ラジカル3の ESR スペクトルを図2に示す。スペクトルにはニトロニルニトロキシドの2つの窒素核による典型的な5本線の分裂のみが見られた。スピン密度は、大部分がニトロニルニトロキシド部に局在化し、フェニル基部やシトシン部にはスピン密度の非局在化は少ないことを示している。このことから、ラジカル3が相補的な塩基対を形成する場合、多重水素結合を介した交換相互作用は固体のバルクな磁性に寄与するほどの大きさにはならないと考えられる。

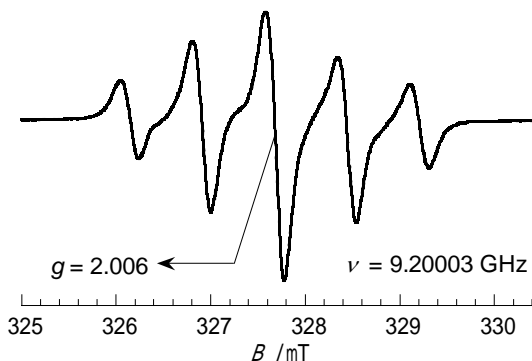


図2 ラジカル3のESR スペクトル(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>溶液,室温)

### 磁化率

ラジカル3の粉末試料で測定した磁化率 $\chi_p$ の温度変化を図3に示す。 $\chi_p T$ の値は分子間の反強磁性的な交換相互作用によって温度の低下とともに減少している。また、20 K付近で $\chi_p T$ の減少は一旦鈍って、停留値をとっている。これらの結果を説明するためには、分子のパッキングに基づく詳細な解析が必要とされる。現在、X線結晶構造解析を行っている。

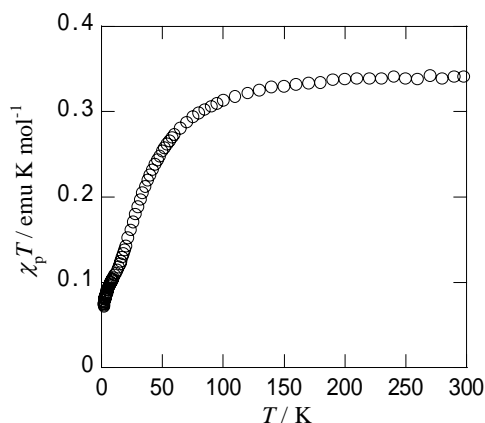


図3 ラジカル3の磁化率 ( $\chi_p T$  vs.  $T$  プロット)

### 【結論】

シトシン置換モノラジカル3を合成した。ESRの結果よりシトシン部分にはスピン密度の非局在化がわずかであることがわかった。当日は、モノラジカル3の結晶構造と磁気的挙動の相関関係について議論するとともに、グアニン置換モノラジカル4および5の合成と磁性についても報告する予定である。

### 【参考文献】

[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.