

## グアニン・シトシン置換ニトロニルニトロキシドラジカルの構造と磁性

(<sup>1</sup>阪市大院理・<sup>2</sup>科学技術振興機構さきがけ) ○前川健典<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>

以前我々は、二重項モノラジカル( $S = 1/2$ )と基底一重項ビラジカル( $S = 0$ )からなる反強磁性交互1次元鎖(図1)について、Heisenbergモデルを用いた理論的考察を報告している[1]。この理論計算から、交互1次元鎖は分子内( $J_1$ )および分子間交換相互作用( $J_2$ 、 $J_3$ )の相対的な大きさにより三種の基底状態を取り得ることを指摘した。一つは非磁性(反磁性)、他の二つはフェリ磁性(一般化フェリ磁性)状態である[1]。一方、現実の分子系において結晶固体中でのスピン整列制御、すなわちスピン源となるラジカル分子の人為的配列制御を達成するために様々なアプローチが試みられている[2]。目的とするヘテロスピン分子系構築に向けての必要条件となる“異種スピンを有するラジカル分子の共結晶化”を達成するアプローチの一つとして、我々は“核酸塩基へのラジカル分子の導入”を提案してきた。これは、シトシン、グアニンなど、核酸塩基部位の特質である多重点水素結合能による選択的分子認識を利用することで、結晶固体中で分子配列を制御しようというものである[3]。本研究では、モノラジカル及び基底一重項ビラジカルを導入する核酸塩基置換部位として、シトシン及びグアニンを選択した。これらは、天然に存在する核酸塩基の中で、水素結合による塩基対形成に際しての安定化エネルギーの利得が最も大きいことが知られている[4]。グアニン、シトシンにそれぞれ、ニトロニルニトロキシドモノラジカル、ビラジカルを導入した**1**と**2**(図1)を合成し、それらの磁気的性質を調べた。

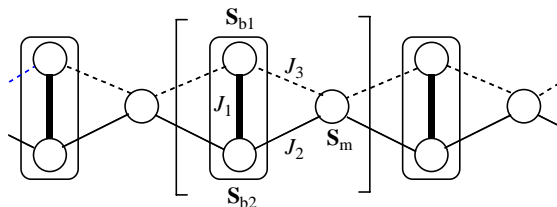


図1 基底一重項( $S = 0$ )ビラジカルと二重項( $S = 1/2$ )モノラジカルの交互1次元鎖モデル

合成スキームを図1に示す。グアニン置換モノラジカル**1**の合成には、出発原料として2-amino-6-chloropurineを用いた。シトシン置換基底一重項ビラジカル**2**の合成にはフェノール置換ビラジカル**7**を用いた。このビラジカルは以前の報告から基底状態が一重項であることが知られている[5]。モノラジカル**1**の結晶構造を図3に示す。逆Hoogsteen型の水素結合により、 $b$ 軸方向にグ

合成スキームを図1に示す。グアニン置換モノラジカル**1**の合成には、出発原料として2-amino-6-chloropurineを用いた。シトシン置換基底一重項ビラジカル**2**の合成にはフェノール置換ビラジカル**7**を用いた。このビラジカルは以前の報告から基底状態が一重項であることが知られている[5]。

モノラジカル**1**の結晶構造を図3に示す。逆Hoogsteen型の水素結合により、 $b$ 軸方向にグ

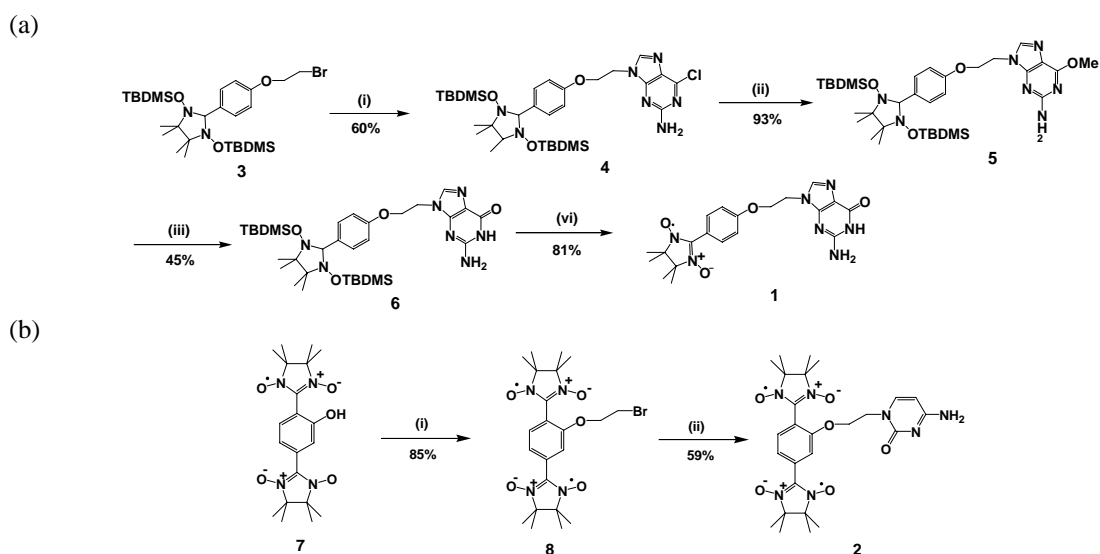


図2 合成スキーム (a)グアニン置換モノラジカル**1**: (i) 2-amino-6-chloropurine,  $K_2CO_3$ , KI, DMF, 60 °C, 25 h; (ii) 28% NaOMe in MeOH,  $CH_2Cl_2$ , MeOH, rt, 35 min; (iii) TMSI, DMF, MeCN, rt, 23 h; (vi) 1.0 M TBAF in THF solution, THF, DMF, rt, 14 h. (b) シトシン置換基底一重項ビラジカル**2**: (i) 1, 2-dibromoethane,  $K_2CO_3$ , DMF; (ii) cytosine,  $t$ -BuOK, DMF.

アニン部位の一次元鎖を形成している。一方、ニトロニルニトロキシド部位による $S = 1/2$  スピンの一次元鎖が $a$ 軸方向に形成されており、その近接様式から鎖内の交換相互作用は強磁性的であると考えられる。モノラジカル **1** の常磁性磁化率の温度依存性を図 4(a)に示す。室温での $\chi_p T$ 値は $S = 1/2$  スピン 1 mol分の値を示している。室温から 30 K付近までこの値をとり、その後 $\chi_p T$ 値の増加を示した。この挙動は結晶構造解析から示唆される強磁性相互作用の存在と一致する。強磁性鎖モデルを用いたフィッティングの結果、相互作用は $J = 0.1$  K程度であることがわかった。

ビラジカル **2** の $\chi_p-T$ プロットを図 4(b)に示す。 $\chi_p$ 値は温度の減少に伴い増加した後、 $T_{\max} = 6.5$  K で極大をとり減少に転じた。これは、一次元反強磁性ハイゼンベルグモデル、反強磁性ダイマーモデルなどの反強磁性系に特有な振る舞いである。ビラジカル内の交換相互作用を見積もるために、singlet-triplet (S-T) modelを仮定しフィッティングを試みた。しかし実測の再現には至らなかった。そこで、 $\chi_p$ 値が極大をとる温度 $T_{\max}$ を再現するように計算曲線を描いた( $J = -5.2$  K)。その結果、 $T_{\max}$ での実測の $\chi_p$ 値は計算のそれと較べて小さいことがわかった。これはS-Tモデルにおけるパラメータ $J$ 以外にも反強磁性的な相互作用が存在していることを示す。より詳細な議論を行うために、現在X線結晶構造解析をおこなっている。

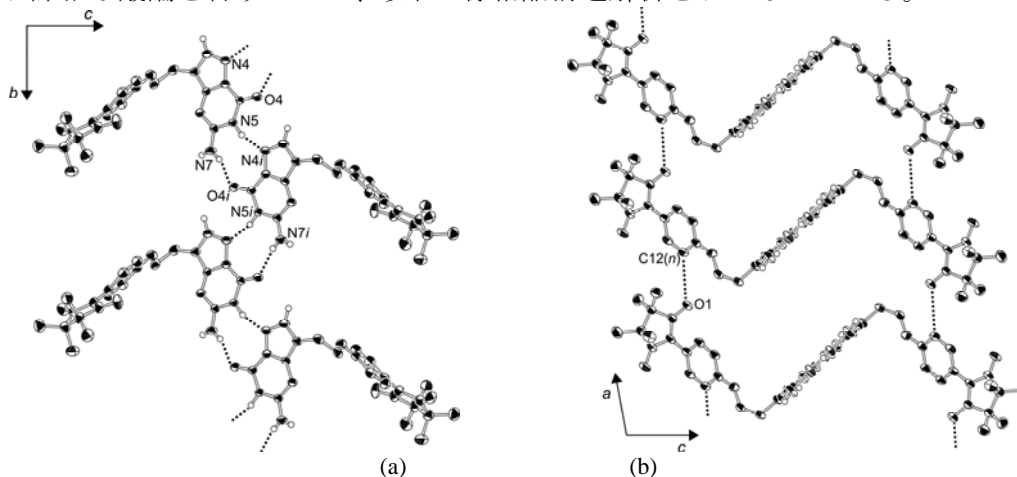


図 3 (a) グアニン部位による一次元鎖 (b) 強磁性一次元鎖

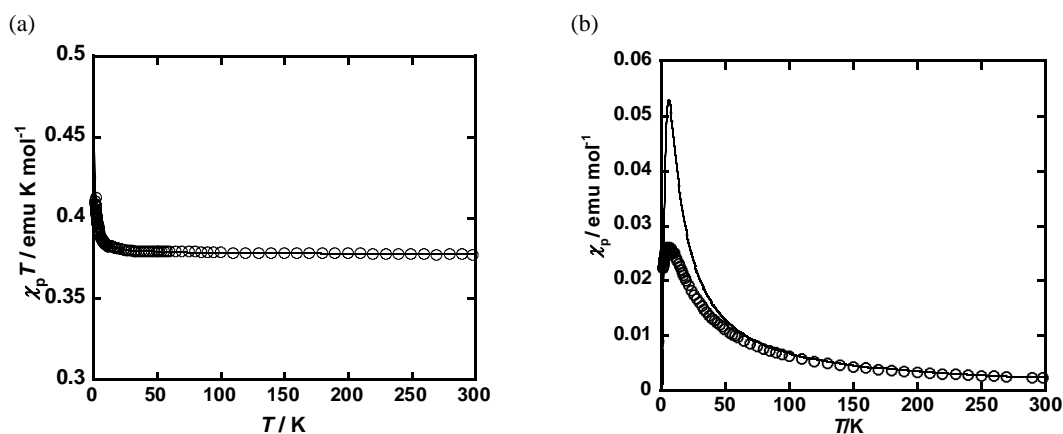


図 4 (a) モノラジカル **1** の $\chi_p T-T$ プロット (b) ビラジカル **2** の $\chi_p-T$ プロット

- [1] (a) D. Shiomi, K. Sato and T. Takui, *J. Phys. Chem. B.*, **105**, 2932(2001). (b) K. Maekawa, D. Shiomi, K. Sato and T. Takui, *J. Phys. Chem. B.*, **109**, 9299(2005).  
 [2] (a) D. Shiomi, T. Kanaya, K. Sato, M. Mito, K. Taked and T. Takui, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 11823(2001). (b) Y. Kanzaki, D. Shiomi, K. Sato and T. Takui, *Polyhedron*, **22**, 1817(2003). (c) K. Hayakawa, D. Shiomi, T. Ise, K. Sato and T. Takui, *J. Phys. Chem. B.*, **109**, 9195(2005).  
 [3] D. Shiomi, M. Nozaki, T. Ise, K. Sato and T. Takui, *J. Phys. Chem. B.*, **108**, 16606(2004).  
 [4] W. Saenger, *Principles of Nucleic Acid Structure*, Springer-Verlag, New York 1984, Chapter 6.  
 [5] T. Ise, D. Shiomi, K. Sato and T. Takui, *Chem. Mater.*, **17**, 4486(2005).