

3P011

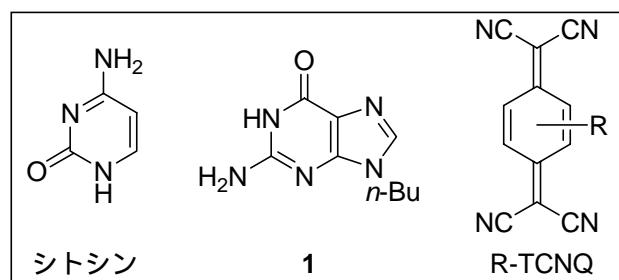
## 自己集合能を有するグアニン誘導体と TCNQ 類からなる アニオンラジカル塩の構造と物性

(京大院理\*, 京大低物セ\*\*) ○中村 健二\*, 村田 剛志\*, 齋藤 軍治\*\*\*

### 【序】

核酸塩基類は相補的水素結合によって選択的に塩基対を形成し、且つ一次元的な $\pi$ -スタッキングを形成することで、DNA の二重らせん構造形成における重要な役割を果たしている。核酸塩基類はプロトン授受能を有し、また電荷移動錯体の電子ドナー分子としても働きうる。当研究室では、これまで核酸塩基の一つであるシトシンと TCNQ 誘導体を用いた電荷移動錯体について研究を行ってきた [1, 2]。その結果、電荷移動錯体中ではシトシンは一部プロトン化した陽イオンとして存在し、シトシンが形成する相補的水素結合と TCNQ 類との水素結合によって、錯体中の分子配列が制御されることが明らかになった。

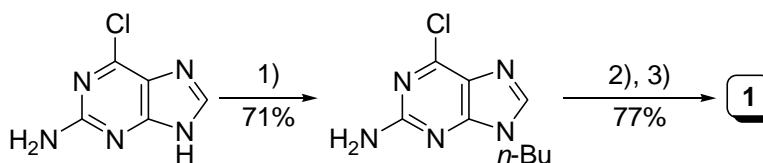
本研究では、核酸塩基の中で最も電子ドナー性が高く、且つシトシンと同様に水素結合による構造制御が期待できるグアニンに注目した。我々はグアニンの溶解性を上げるためにブチル基を導入した誘導体 **1** を用い、様々な



TCNQ 類との電荷移動錯体を作製した。今回は、その中で F-TCNQ との電荷移動錯体 **2** について、単結晶構造解析に成功し、各種物性について調べたので報告する。

### 【実験】

グアニン誘導体 **1** は Scheme 1 に示したように、



2-アミノ-6-クロロプリンから3ステップで合成した。電

Scheme 1. **1**の合成スキーム

1)  $n\text{-BuBr}$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , DMF, r.t., 2 d, 2)  $\text{HCl}_{\text{aq}}$ , reflux 1 h, 3) neutralization with  $\text{NaOH}_{\text{aq}}$

荷移動錯体は、**1** の MeOH 溶液と等量の TCNQ 誘導体の MeCN 溶液を混合することにより合成した。**2** の単結晶は、反応溶液を濃縮し、 $-20^\circ\text{C}$  で静置することにより暗青色板状晶として得られた。

### 【結果と考察】

**1** の結晶中では、中性の 2 分子が二重の相補的水素結合 (破線) によって連結され、zig-zag に並んだりボン構造を形成していた (図 1)。

錯体 **2** は、元素分析、結晶構造解析、及び分光測定の結果、中性の **1** とプロトン化した **1**•H<sup>+</sup>、F-TCNQのアニオンラジカルからなる完全電荷移動型の塩であることが示唆された。

**2** の結晶中では、F-TCNQは孤立したダイマーを形成していた。また、プロトン化した **1**•H<sup>+</sup> と中性の **1** が二重の相補的水素結合によって交互に連結されることによってリボン構造を形成していた。さらに、

F-TCNQダイマーはこのリボン構造との水素結合によって架橋構造を構築していた (図2)。F-TCNQ

ダイマー間には **1** のブチル基が挿入されており、ダイマー間の相互作用は妨げられていた。

UV-vis-NIRスペクトルでは、**2** はF-TCNQアニオンラジカルのダイマー内の遷移に帰属される吸収を 9500 cm<sup>-1</sup>付近に示した (図3)。

**2** は絶縁体 ( $\sigma_{tt} < 10^{-8}$  Scm<sup>-1</sup>, 圧縮ペレット) であり、また磁化率測定の結果、F-TCNQのダイマー内で強い反強磁性的相互作用をしていることが示唆された。

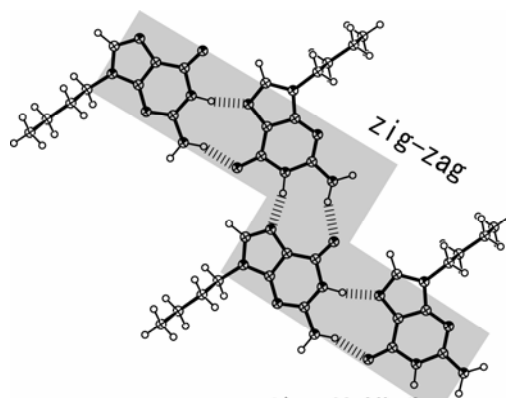


図1. **1** のリボン状構造

**2**

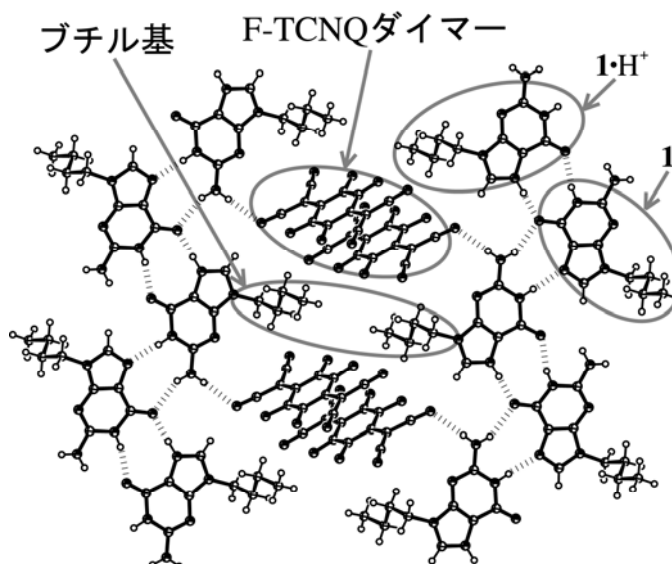
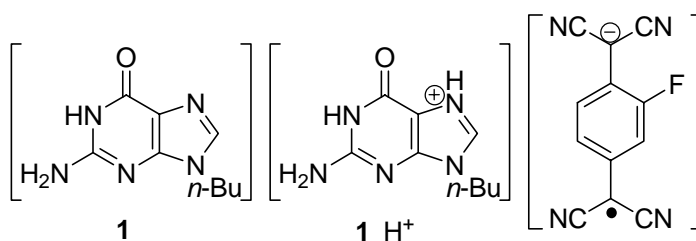


図2. **2** の結晶構造

#### 参考文献

- [1] T. Murata, K. Nishimura and G. Saito, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **2007**, 466, 101.  
 [2] T. Murata and G. Saito, *Chem. Lett.*, **2006**, 35, 1342.

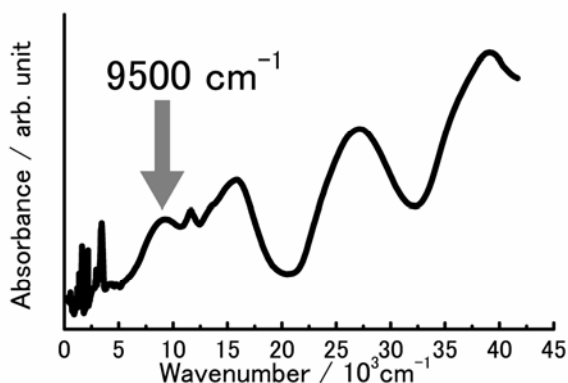


図3. **2** のUV-vis-NIRスペクトル