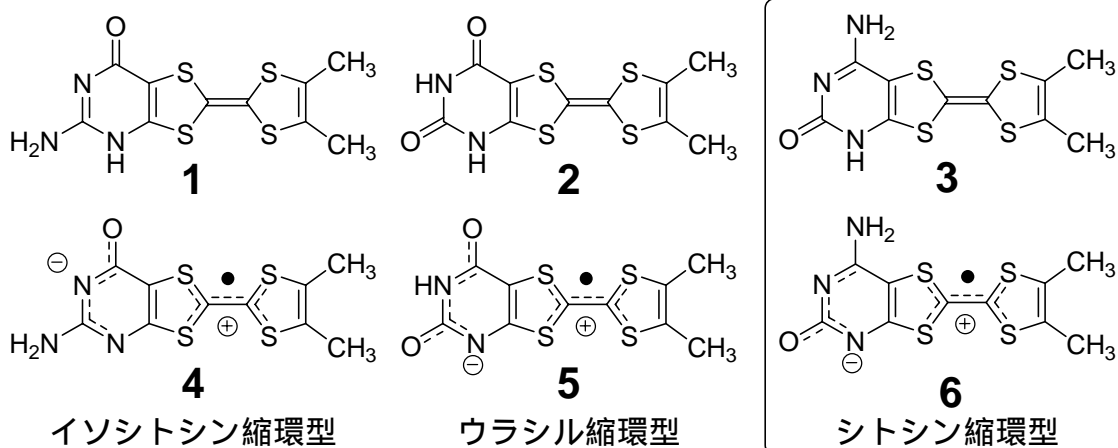


### 3P021

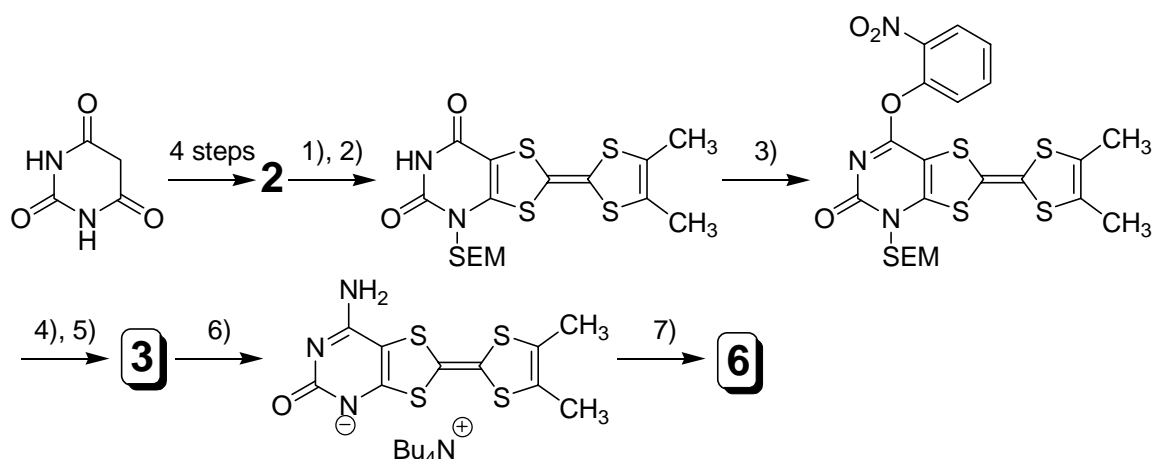
## シトシン縮環型 TTF 誘導体を用いた中性ベタインラジカルの合成と物性

(京大院理<sup>\*</sup>, 京大低物セ<sup>\*\*</sup>) 松井 翔吾<sup>\*</sup>, 村田 剛志<sup>\*</sup>, 齋藤 軍治<sup>\*,\*\*</sup>

【序】当研究室では単一成分からなる有機導電体の開発を目的として、DNAの構成成分であるイソシトシン及びウラシル環を縮環させたTTF誘導体 (1 及び 2) [1, 2] について研究を行っている。それらから得られる中性ベタインラジカル 4 は単一成分系としては高い導電性 ( $\sigma_{\text{rt}} = \sim 10^{-1} \text{ Scm}^{-1}$ ) を示す [1, 2]。さらに、これらはプロトン授受能やDNAに見られるような相補的水素結合形成能などの機能を持つドナー分子である。本研究では、新たな核酸塩基縮環型TTFとして、シトシン環を縮環した誘導体を設計した。我々はこれまでにN-H基をブチル基で置換した誘導体を合成した。また、X線結晶構造解析を行い、その分子が核酸塩基に特有な相補的水素結合による自己集合能を有することを明らかにした。今回は、シトシン縮環型TTFを用いた中性ベタインラジカルを合成するため、N-H基に置換基を持たない誘導体 3 を合成した。また、3 とそのテトラブチルアンモニウム塩の電気化学的測定を行い、さらに中性ベタインラジカル 6 の合成も行なったのでその物性もあわせて報告する。



【実験】ウラシル縮環型 TTF 2 の合成は文献 [1] の方法に従い、バルビツール酸から行なった。2 のウラシル環上の N-H 基を SEM 基で保護した後、*o*-ニトロフェノール部位を導入した。この分子にアンモニアを作用させ、次いで SEM 基の脱保護反応を行い、シトシン縮環型 TTF 3 を合成した。3 に水酸化テトラブチルアンモニウムを作用させることでテトラブチルアンモニウム塩とし、次いで TCNQ を用いて一電子酸化することによって、中性ベタインラジカル 6 を黒色の粉末として得た。



Scheme 1. シトシン縮環型 TTF **3** と中性ベタインラジカル **6** の合成

1)  $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{OH}^-$ , 2) SEMCl, 3) a)  $\text{Et}_3\text{N}$ , DMAP, 2-mesitylenesulfonyl chloride, b) *o*-nitrophenol, DABCO

4)  $\text{NH}_3\text{aq}$ , 5)  $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{F}^-$ , 6)  $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{OH}^-$ , 7) TCNQ

SEM: 2-(Trimethylsilyl)ethoxymethyl

【結果と考察】表 1 に **1** と **3** 及びそれらのテトラブチルアンモニウム塩の酸化電位を示した。**3** は二段階の酸化波を示し、そのドナー性は **1** と同程度であることが示された。また、中性ドナー **3** と比較して、テトラブチルアンモニウム塩では第一酸化電位は低電位シフトしていた。第二酸化電位については、中性ベタインラジカル種の析出のため確認できなかった。

**3** とその中性ベタインラジカル **6** のUV-vis-NIRスペクトルを図 1 に示した。**6** は  $4500\text{ cm}^{-1}$  付近に分子間遷移に帰属される吸収を示した。これは、**4** に見られる吸収と同程度であり、通常のラジカルカチオン塩に見られるものより  $6000\text{ cm}^{-1}$  程度低エネルギーシフトしていた。**6** は圧縮ペレットを用いた伝導度測定の結果、 $\sigma_{\text{rt}} = \sim 10^{-4}\text{ Scm}^{-1}$  程度の導電性を示した。

表 1. 中性ドナーと $\text{Bu}_4\text{N}^+$ 塩の酸化電位

	$E^{\text{ox1}}/\text{V}$	$E^{\text{ox2}}/\text{V}$
<b>1</b>	+0.47	+0.71
<b>3</b>	+0.55	+0.77
$\text{Bu}_4\text{N}^+\mathbf{1}^-$	+0.24	—*
$\text{Bu}_4\text{N}^+\mathbf{3}^-$	+0.27	—*

DPV in DMF ( $0.1\text{ M Bu}_4\text{N}^+\text{BF}_4^-$ ), V vs SCE

\*第一酸化波が非可逆であったため確認できず

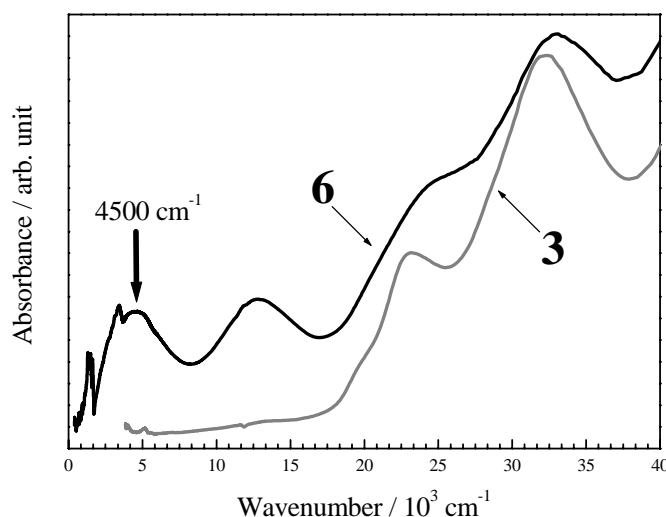


図 1. **3** と **6** の固体 UV-vis-NIR スペクトル

## 参考文献

[1] O. Neilands, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **335**, 331 (2001).

[2] K. Balodis, G. Saito, et al. *Synth. Met.*, **133-134**, 353 (2003).