1Pa132 核酸塩基導入型 TTF および DTPY 誘導体: 水素結合型電荷移動錯体の合成とその性質

(阪大院理) 〇宮碕栄吾・森田 靖・槙 優・梅本欽一・大元 誠・中筋一弘

【序論】ヒドロキノンとベンゾキノンからなる水素結合型電荷移動錯体であるキンヒドロン は、高圧下で水素結合と電荷移動(CT)が連動した状態(PET 状態)に相転移する¹⁰。この ような特異な性質を示すキンヒドロンに着目し、より穏和な条件で PET 状態を示す水素結 合型電荷移動錯体の開発を目的として研究を行っている。我々はその構成成分として、相補 的水素結合が可能な核酸塩基に TTF, EDT-TTF を導入した分子を設計し、これまでにウラシ ル、シトシン、アデノシン誘導体 TTF-U,²¹ EDT-TTF-U,³¹ TTF-C,⁴¹ TTF-A,⁵¹ の合成・結晶構造 解析を行い、その水素結合様式を明らかにしてきた。また、TTF-U, TTF-A の CT 錯体につい ては、その水素結合様式および伝導挙動等を報告してきた^{25,60}。さらに、核酸塩基に当研究 室で分子設計・合成された 1,6-ジチアピレン (DTPY)を導入した分子も設計し、ウラシル、 シトシンを導入した誘導体 DTPY-U, DTPY-C を合成してきた⁴⁰。今回、新たにグアノシン に TTF を導入した誘導体 TTF-G を合成し、全ての核酸塩基に TTF を導入することに成功し た。さらに、難溶性であった EDT-TTF-U の溶解度の向上を目的としてブチルウラシルに EDT-TTF を導入した誘導体 EDT-TTF-U(Bu) を合成し、核酸塩基に EDT-TTF を導入した誘 導体としては初めてその結晶構造を明らかにした。また、TTF-C, DTPY-C の CT 錯体の合成 ならびにその分光学的性質も明らかにしたので合わせて報告する。



【合成】EDT-TTF-U(Bu) は EDT-TTF のトリブチルスズ体と 1-ブチル-5-ヨードウラシルとの Stille カップリング反応を行うことにより合成した (Scheme 1)。EDT-TTF-U(Bu) の赤色粉末 を DMF-水で蒸気拡散させることにより得られた赤色結晶を X 線結晶構造解析に用いた。 TTF-G の合成についてもグアノシンのリボースの水酸基を保護したヨウ素体と TTF のトリ ブチルスズ体とを用いて EDT-TTF-U(Bu) と同様の方法にて合成した。また、TTF-C の TCNQ 錯体はそれぞれの THF 溶液を混合することにより、シアナニル酸錯体は THF-CH₂Cl₂ 溶液を 混合することにより粉末固体として得た。



Scheme 1. EDT-TTF-U (Bu) の合成

【結果と考察】EDT-TTF-U(Bu) は X 線 結晶構造解析よりウラシルの 3,4 位で相 補的水素結合を形成していることが明 らかとなった (Fig. 1)。この結果はすで に報告している TTF-U(Bu) の水素結合 様式と同じである^{2c)}。

TTF-C の TCNQ 錯体は赤外スペクト ルより TCNQ のイオン化度は 0.73 であ り、電子スペクトルでは電荷移動吸収 が 7000 cm⁻¹付近に見られた (Fig. 2)。 また室温の伝導度は 0.01 Scm⁻¹であった。



Figure 1. EDT-TTF-U(Bu) のウラシル部位の相補的水素結合

シアナニル酸錯体はイオン化度が2であり、元素分析および赤外スペクトルからシトシン部 位がプロトン化していることが示唆された。当日は TTF-G の合成ならびに TTF-C, DTPY-C, EDT-TTF-U(Bu) の CT 錯体の性質を報告する予定である。



Figure 2. TTF-CのTCNQ, シアナニル酸 (H₂CNAL) 錯体について 固体の赤外スペクトル (左) および電子スペクトル (右) (KBr)

【参考文献】

1) Nakasuji, K.; Sugiura, K.; Kitagawa, T.; Toyoda, J.; Okamoto, H.; Okaniwa, K.; Mitani, T.; Yamamoto, H.; Murata, I.; Kawamoto, A.; Tanaka, J. J. Am. Chem. Soc. **1991**, 113, 1862–1864.

2) (a) Maki, S.; Morita, Y.; Kitagawa, H.; Mitani, T.; Nakasuji, K. *Synth. Met.* **2001**, *120*, 741–742. (b) 大元 誠 他, 第 31 回構造有機化学討論会講演要旨集, 2P12, p273 (2001). (c) Morita, Y.; Maki, S.; Ohmoto, M.; Kitagawa, H.; Okubo, T.; Mitani, T.; Nakasuji, K. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 2185–2188. (d) 梅本欽一 他, 第 83 回春季年会講演予稿集, vol.II, 3PA-60, p1450 (2003).

3) 槙 優 他, 第76回春季年会講演予稿集, vol.II, 3PA-152, p1413 (1999).

4) 宮碕栄吾 他, 第 83 回春季年会講演予稿集, vol.II, 2C8-25, p888 (2003).

5) (a) 槙 優 他, 第 81 回春季年会講演予稿集, vol.II, 4H1-04, p1274 (2002). (b) 槙 優 他, 第 81 回有機合成シンポ ジウム, 2-4, p89 (2002). (c) Morita, Y.; Maki, S.; Ohmoto, M.; Kitagawa, H.; Okubo, T.; Mitani, T.; Nakasuji, K. *Synth. Met.* **2003**, *135–136*, 541–542.

6) 槙 優 他, 第83 回春季年会講演予稿集, vol.II, 2C8-27, p888 (2003).