

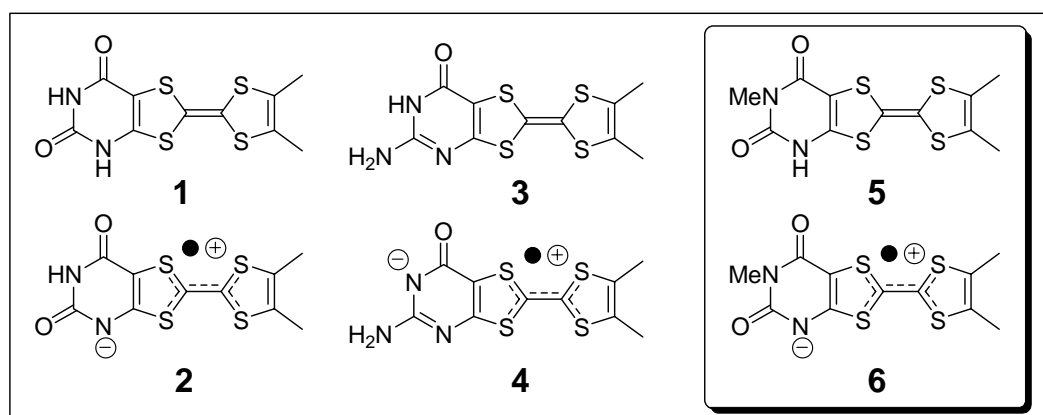
6-メチル置換ジオキソピリミド縮環型 TTF 誘導体を用いた 導電性中性ベタインラジカルの合成と物性

(京大院理*, Riga Technical University**, 京大低温物質センター***)

村田剛志*, Karlis Balodis**, 矢持秀起***, 斎藤軍治*

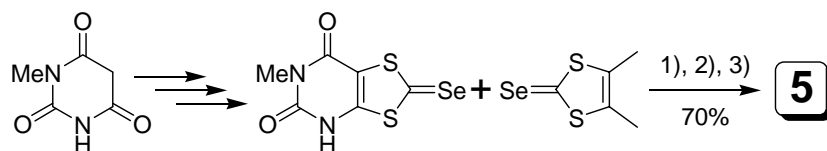
【序】 電荷移動錯体や電荷移動塩など、複数成分からなる有機導電体の研究は広く行われ、その構成成分として様々な電子ドナー・アクセプター分子が設計、合成されてきた。しかし、それに比べると単成分からなる有機導電体についての研究例は少なく、またその構成成分となる化合物種もいまだ少ない。

ピリミド縮環型 TTF 誘導体 **1**, **3** は、それぞれ TTF から核酸塩基の類縁体であるウラシル環、イソシトシン環を縮環させた電子ドナー分子であり、固体中で分子間に強い水素結合を形成する [1,2]。また、これらを塩基の存在下で酸化することによって合成した中性ベタインラジカル種 **2**, **4** は、正電荷を TTF 骨格上に、負電荷をピリミド環上に持ち、高度に分極した電子構造を有する。そのため、これらにおいては電子相関が抑制されることによって分子間の電子移動が容易になると考えられる。実際に、**2**, **4** はそれぞれ $\sigma_{\text{rt}} \sim 10^{-3}, 10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$ という中性ラジカル種としては高い電気伝導性を示した [1]。しかし、これらは固体中において核酸塩基類に特徴的な相補的水素結合によって、金属的な性質の発現に不利な二量体を形成していることが予想される。そこで本研究では、中性ベタインラジカルの二量体形成を防ぐことと溶解性の向上を目的として、ウラシル環の N-H 基をメチル基で保護した 6-メチル置換ジオキソピリミド縮環型 TTF **5** 及びそれを用いた中性ベタインラジカル **6** の合成を検討した。今回は、**5** 及び **6** の合成、**5** のテトラブチルアンモニウム塩の構造解析、中性ベタインラジカル **6** の物性測定を行ったので報告する。



【実験】 ドナー **5** の合成は、**1** 及び **3** のものに従って行った (Scheme 1)。テトラブチルアンモニウム塩は **5** に水酸化テトラブチルアンモニウムを作用させることによって合成し、その単

結晶は DMF から再結晶することにより fine orange crystal として得られた。中性ベタインラジカル **6** は、テトラブチルアンモニウム



Scheme 1. **5** の合成スキーム
1) bis(trimethylsilyl)acetamide, 2) PPh₃, 3) EtOH

塩をアセトニトリル中、過塩素酸テトラブチルアンモニウムを支持電解質として用いて電解酸化することによって deep green の微結晶として得られた。

【結果と考察】 図 1 にテトラブチルアンモニウム塩の結晶構造を示す。結晶中では **5** のアニオン種はメチル基を導入した結果相補的水素結合を形成できなくなり、核酸塩基類に特徴的な二量体の形成が妨げられていた。また、**5** のアニオン種間に有効な分子間接触は観測されなかった。

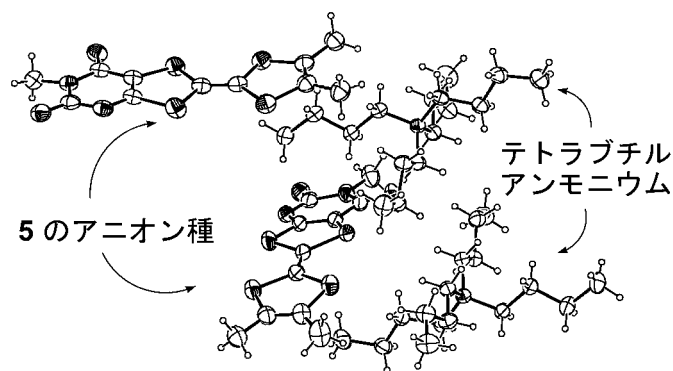


図 1. **5** のテトラブチルアンモニウム塩の結晶構造

中性ベタインラジカル **6** は UV-vis-NIR スペクトルにおいて、TTF のラジカルカチオン間の分子間遷移に帰属される吸収を 7600 cm⁻¹ 付近に示した (図 2)。この測定と元素分析の結果から、**6** は目的とする単成分の中性ベタインラジカル種であることが示された。また、固体赤外吸収スペクトルにおいて強い分子間水素結合を形成するアミノ基に特徴的な 2500-~3500 cm⁻¹ の幅広い吸収を示してい

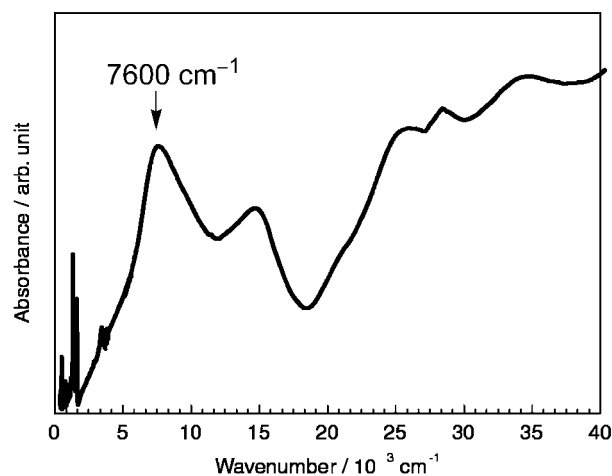


図 2. **6** の固体 UV-vis-NIR スペクトル

ないことから、分子間水素結合を形成していないことが示唆された。この **6** は圧縮ペレットを用いた電気伝導度測定の結果、 $\sigma_{rt} = \sim 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ 程度の電導性を示した。

参考文献

- [1] O. Neilands, V. Tilika, I. Sudmale, I. Grigorjeva, A. Edzina, E. Fonavs, and I. Muzikante, *Adv. Mater. Opt. Electron.*, **7**, 39 (1997). [2] K. Balodis, S. Khasanov, C. Chong, M. Maesato, H. Yamochi, G. Saito, and O. Neilands, *Synth. Met.*, **133–134**, 353 (2003).