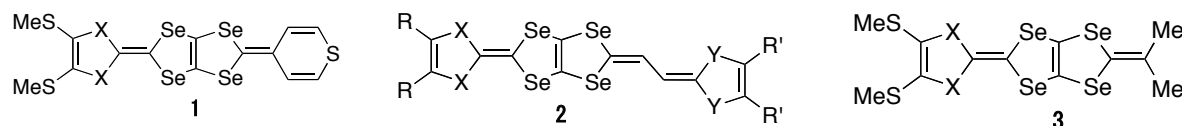
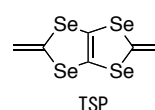
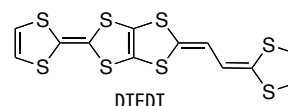
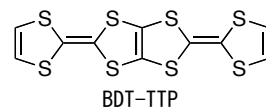


## テトラセレナペンタレン(TSP)系ドナーの合成に関する研究

(愛媛大院・理工) 古田圭介, 白旗 崇, 御崎洋二

Studies on the development of tetraselenapentalene-based electron donors  
(Ehime University) Keisuke Furuta, Takashi Shirahata, Yohji Misaki

【序】当研究室では二分子の TTF が融合した 2,5-ビス(1,3-ジチオール-2-イリデン)-1,3,4,6-テトラチアペンタレン(BDT-TTP)をはじめとする BDT-TTP 系ドナーのラジカルカチオン塩が対イオンの大きさに関係なく二次元的な分子配列をとり低温まで安定な金属を与える事を明らかにしてきた<sup>[1]</sup>。しかしながら金属状態が安定化されすぎるため、超伝導体はビニログ骨格で拡張した DTEDT 塩で唯一得られているだけである<sup>[2]</sup>。また、BDT-TTP の HOMO はテトラチアペンタレン(TTP)部位の硫黄原子の係数の方が両末端のジチオール環の硫黄原子よりも大きくなる事が知られている。TTP 骨格の硫黄原子を全てセレン原子に変えたテトラセレナペンタレン(TSP)系ドナーは分子性導体成分分子として極めて有望であるが、その合成難易度の高さからこれまで報告例がなかった。そこで、TSP 骨格を持つ **1-3** の合成を検討してきたので、報告する。



【結果と考察】 TSP 骨格をするドナー**1-3** 合成に向けて鍵となる中間体である化合物 **4** の合成を行った。

化合物 **4** の合成は dry THF 中において Scheme 1 に従って行った。-78°C で LDA 中に 1,3-ジセレノール-2-セロンを加え、Se (2.1 当量) を作用させジセレナートを発生させた。-30°C でジクロロメチルエーテルとトリエチルアミンを加えることにより収率 38% で化合物 **4** が得られた。化合物 **4** は X 線構造解析により、構造は決定された (Figure 1)。化合物 **4** は結晶学的に二分子独立で  $P4_2$  (#77) の空間群に属する。また、Figure 1 で示すように 1,3-ジセレノール-2-セロンは平面で、メトキシが置換したジセレノール環は封筒型に折れ曲がりメトキシ基はアキシアル位に存在する。

そして、化合物 **4** を出発物質として、Scheme 2 で示すようなアプローチで **1-3** の合成を試みた。まずリン酸エステル **5a, b** の合成を行った。NMR より **5a** は低収率だが、比較的純度は高く、**5b** は収率は高いが純度がよくなかった。

Scheme 3 の合成ルートにおいて、リン酸エステル **5a, b** と対応するケトン体を Wittig-Horner 反応を行うことにより、リン酸エステルの反応性を検討した。

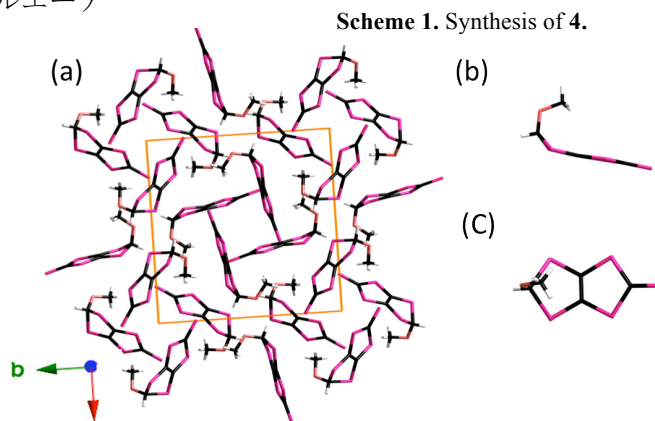
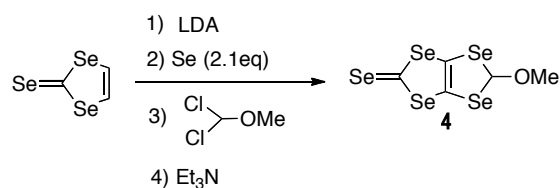
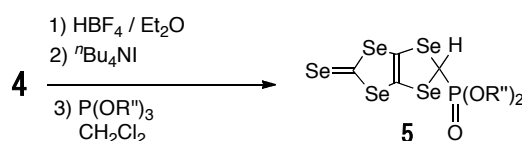
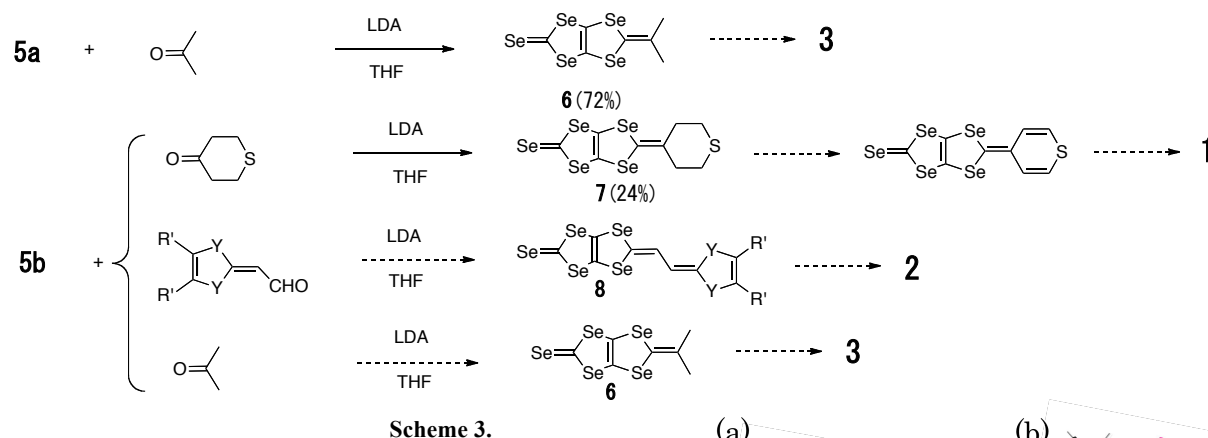


Figure 1. (a) Crystal structure of **4** viewed along the c axis. (b) Side view of **4**. (c) Top view of **4**.

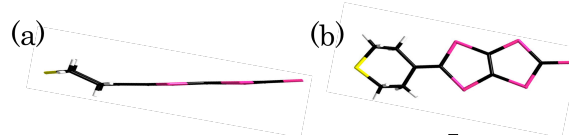
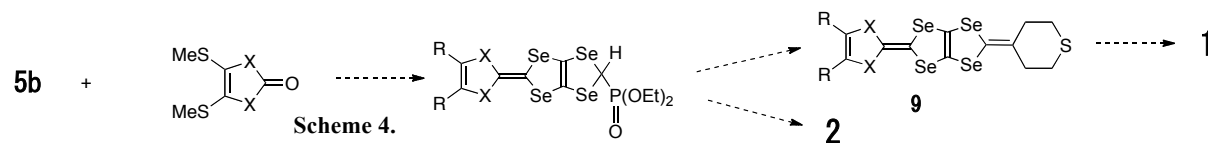


**5a** (R'' = Me) (crude yield. ~100%)  
**5b** (R'' = Et) (crude yield. 20%)

まず、**5a** をアセトンと反応させると、**6** が収率 72% で得られた。一方で、**5b** とテトラヒドロチオピラン-4-オンを用いて Wittig-Horner 反応させると、**7** が 24% の収率で得られた。しかしながら、同様の反応を行っても化合物 **6**, **8** は得られなかった。よって、**5b** よりも **5a** の方が反応性はよく、純度が高いといえる。**7** の構造は X 線構造解析により決定された (Figure 2)。

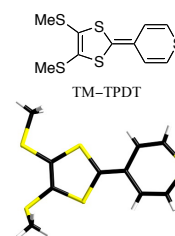


続いて、Scheme 4 で示すように始めにホスファイトを用いたクロスカップリング反応を行い、Wittig-Horner 反応を行った。NMR による同定の結果、当初は **9** ができていると考えられた。次に、DDQ を用いた脱水素反応を行い、得られた生成物の CV 測定を行った結果、TTP 系ドナーと異なり、2 対の酸化還元電位が観測された。そこで、この生成物を X 線構造解析により構造決定すると、Figure 3 で示すように、真ん中の TSP 骨格がみられず TM-TPDT であった。



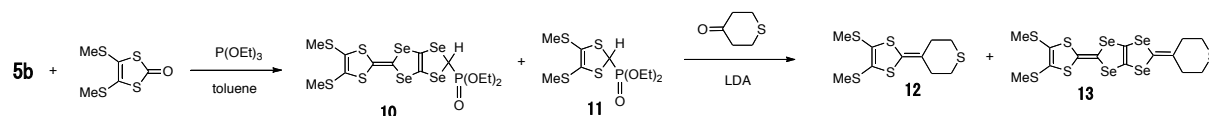
**Figure 2.** Molecular structure of **7**.  
(a) side view. (b) top view.

これは、Scheme 5 で示すような反応が起こっているのではないかと考えられる。ホスファイトを用いたクロスカップリング反応を行うと **10** と **11** の化合物が混ざった状態で得られ、**10** が主生成物として得られた。このとき、**10** と **11** では、NMR での区別がつかない。そこで、化合物 **10** と **11** が混ざった状態で Wittig-Horner 反応を行い、**12** と **13** の混合物で得られ、**12** が主生成物として、得られたのではないかと考えられる。次に DDQ を用いた脱水素反応を行ったため、TM-TPDT が主生成物として得られたのではないかと考えられる。質量スペクトルにおいて、**1** のピークも小さいながらも見えるため、TM-TPDT が主生成物で少量の **1** もできているのではないかと考えられる。そして、単結晶化の際に主生成物である TM-TPDT の単結晶のみ生成したと考えられる。



**Figure 3.** Molecular structure of TM-TPDT.

当日は、TSP 骨格を持つ **1-3** の合成に向けて行った条件検討した結果を併せて報告する。



#### 参考文献

- [1] Y. Misaki, *Sci. Tech. Adv. Mater.* **2009**, *10*, 024301. [2] Y. Misaki et al., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1222. [3] Y. Misaki, et al., *Chem. Lett.*, **2000**, 1274. [4] Y. Misaki et al *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 1565.