

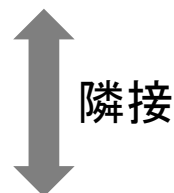
2026/2/19

電子効果の異なる置換基を有する TTPトリマーの合成

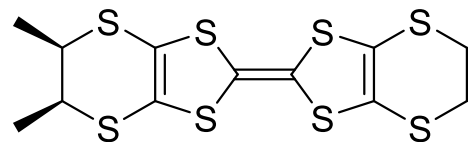
構造有機化学研究室 B4

藤田 蒼志

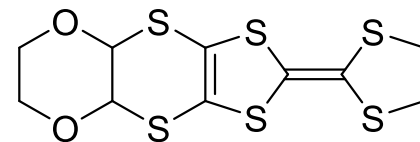
電荷秩序相



超伝導相

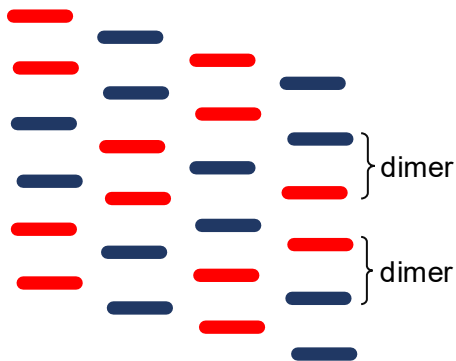


β -(meso-DMBEDT-TTF)₂X^[1]
(X = PF₆, AsF₆)



β'' -(DODHT)₂X^[2]
(X = PF₆, AsF₆, BF₄·H₂O)

[1] (a) S. Kimura, H. Mori, *et al.*, *Chem. Commun.* **2004**, 2454; (b) S. Kimura, H. Mori, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 1456; (c) T. Shikama, H. Mori, *et al.*, *Crystals* **2012**, 2, 1502.
[2] H. Nishikawa, K. Kikuchi, J.-i. Yamada, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 730; (b) H. Nishikawa, K. Kikuchi, J.-i. Yamada, *et al.*, *Chem. Commun.* **2003**, 494; (c) H. Nishikawa *et al.* *Phys. Rev. B* **2005**, 72, 052510.



— : charge-rich (mol. A)

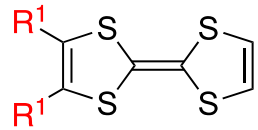
— : charge-poor (mol. B)

β -(meso-DMBEDT-TTF)₂PF₆の
電荷秩序様式の模式図

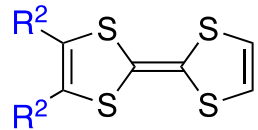
✓ 常圧の絶縁状態において分子間で電荷が不均化した電荷秩序状態を示す。

✓ 加圧によって超伝導発現

先行研究 | 分子内電荷秩序を目指したTTF-Oligomer 2

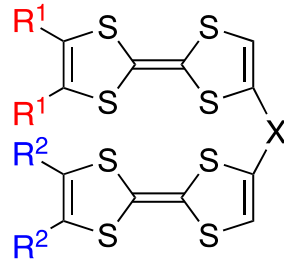


Molecule A



Molecule B

オリゴマー化



TTF-Oligomer
(X: 架橋鎖)

R¹: 電子求引性基

R²: 電子供与性基

Molecule A

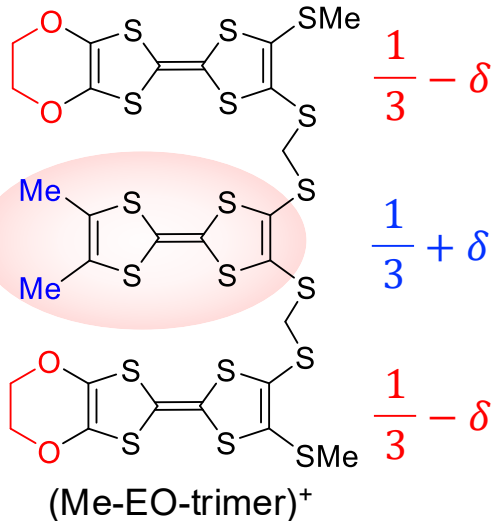
Molecule B

Molecule B

Molecule A

オリゴマー化による利点、興味点

- ✓ 通常は得られにくい混晶の制御
- ✓ 分子内での正電荷の不均化

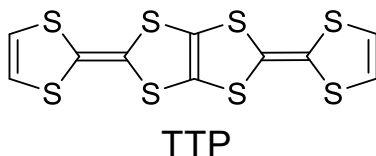


電荷不均化を示したが、
低伝導性で半導体的な伝導挙動
Mott絶縁体と示唆 (狭いバンド幅による絶縁状態)



バンド幅を増大させることで
電荷秩序型の絶縁相に隣接した超伝導相が狙える

TTP系導体

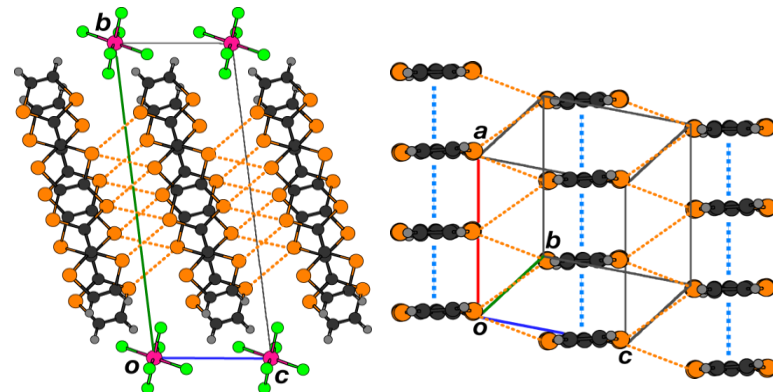


- 幅広いバンド幅 W

積層カラム内及び積層カラム間の強い分子間相互作用

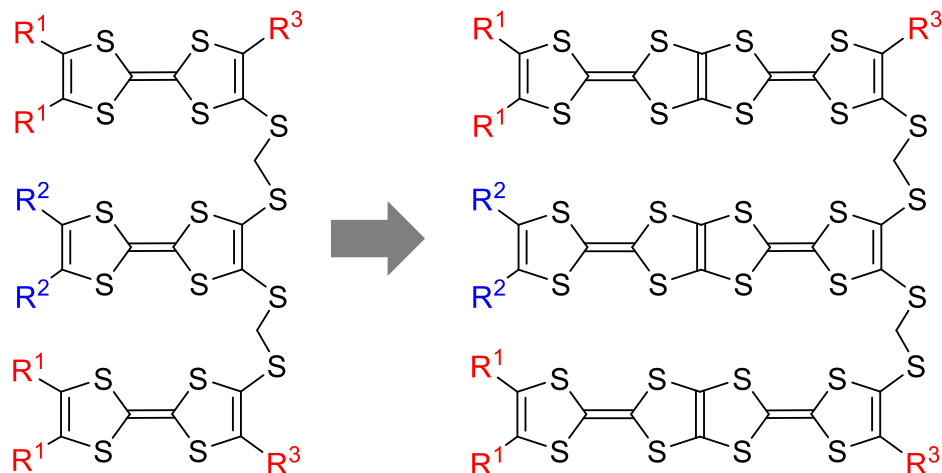


- 対イオンの大きさ、形状に関係なく、
低温まで安定した**金属的な伝導挙動**



(TTP)₂SbF₆の結晶構造とドナー分子配列

Y. Misaki, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2009**, 2, 024301.



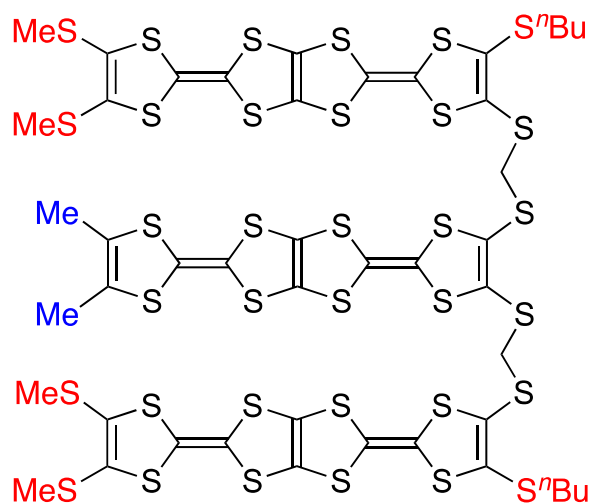
R^1, R^3 : 電子求引基

R^2 : 電子供与基

- ✓ 電子効果に差がある置換基の導入
- ✓ TTP-Oligomerを用いる
→ 幅広いバンド幅を獲得

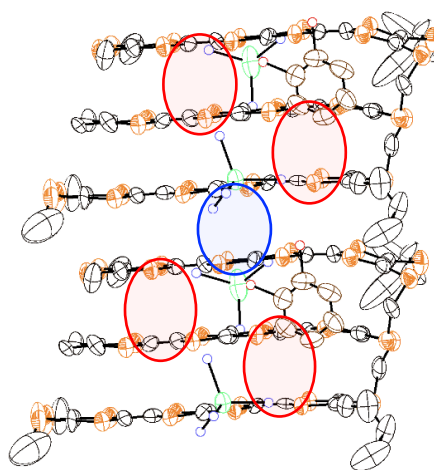


超伝導の発現が期待

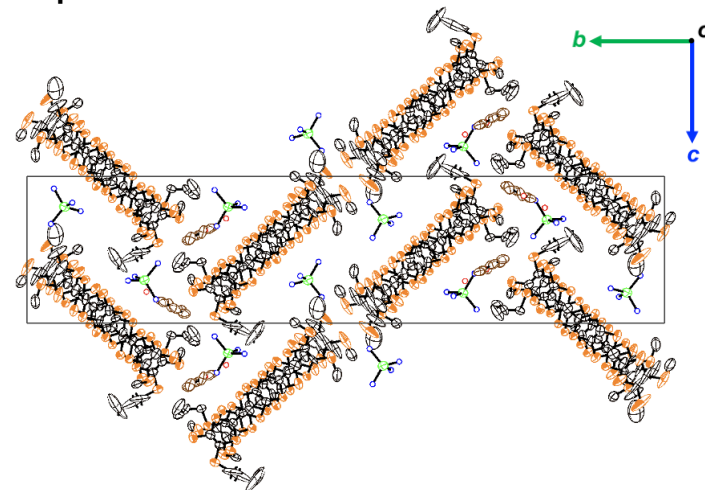


DTMDM-trimer

side view



top view



Crystal data for **(1a)**(FeCl₄)₂(*o*-C₆H₄Cl₂)_{2.5}


T = 166 K, monoclinic, *P*2₁/*n*,
a = 10.512(5), *b* = 62.224(2),
c = 14.267(7) Å, β = 92.401(5)°,
V = 9324.0(7) Å³, *Z* = 4,

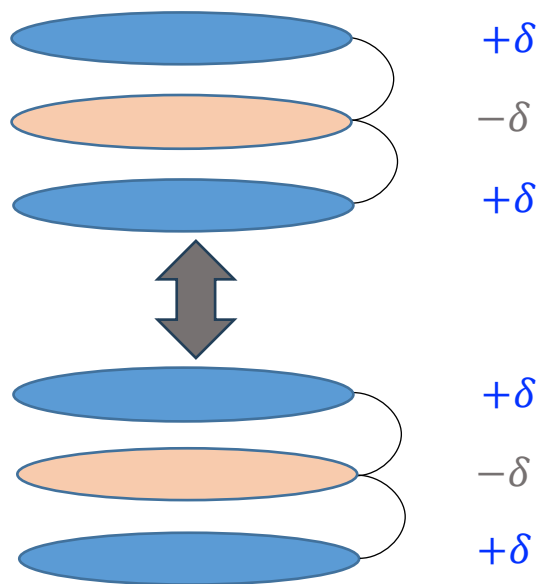
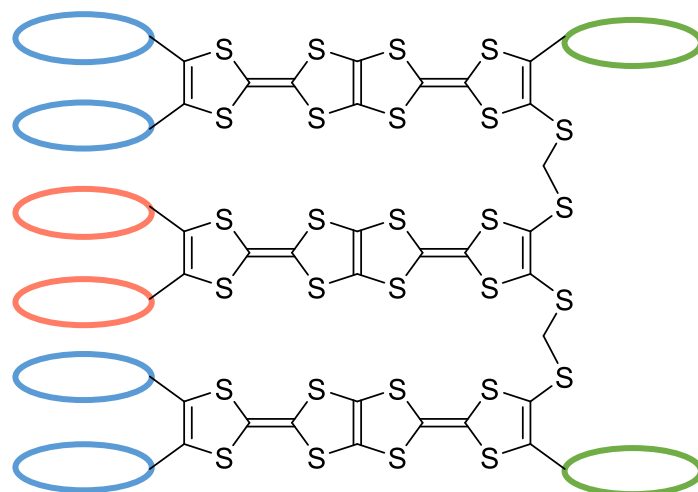
*R*1 = 0.1516, *wR*2 = 0.1286

(1a)(FeCl₄)₂(*o*-C₆H₄Cl₂)_{2.5}のドナーの分子配列

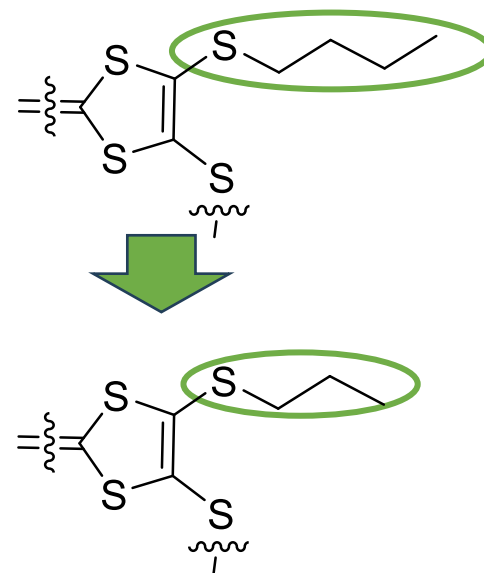
- face-to-faceの相互作用の存在
- 分子内、分子間共にTTPユニットが積層
- head-to-head様式で*a*軸方向に沿って積層

- 結晶の質が悪くX線の精度が低い。
- 固体状態における電荷不均化の知見は得られなかった。

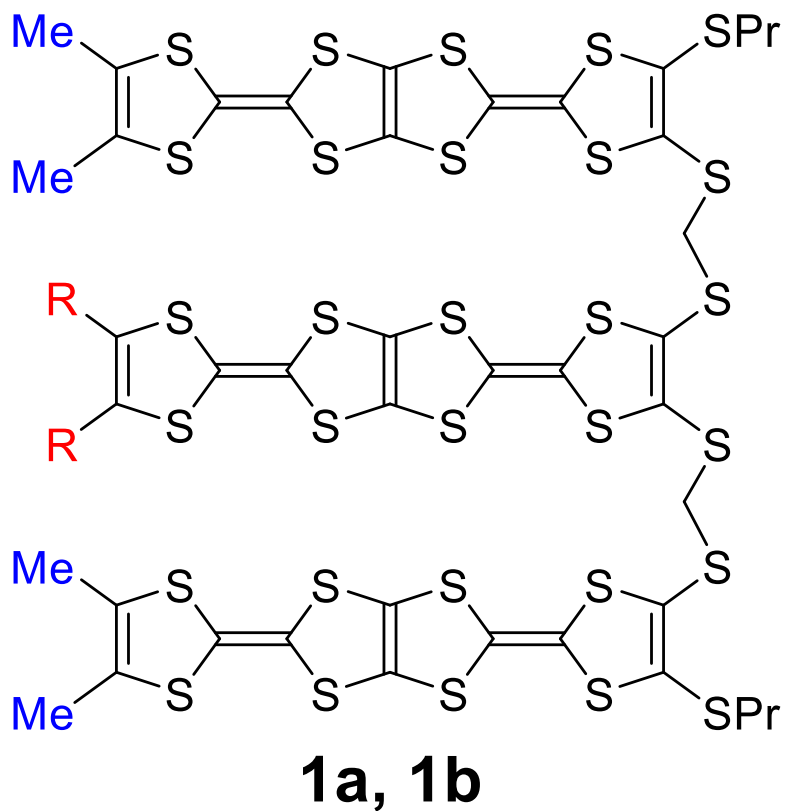
 ...EDG
 ...EWG



✓ 外側のユニット同士で正電荷が非局在化



✓ 側鎖を短くし、結晶性の向上を図る



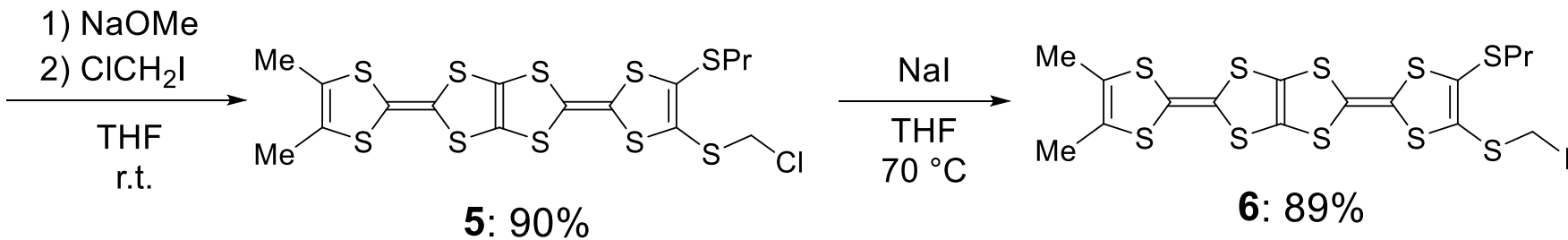
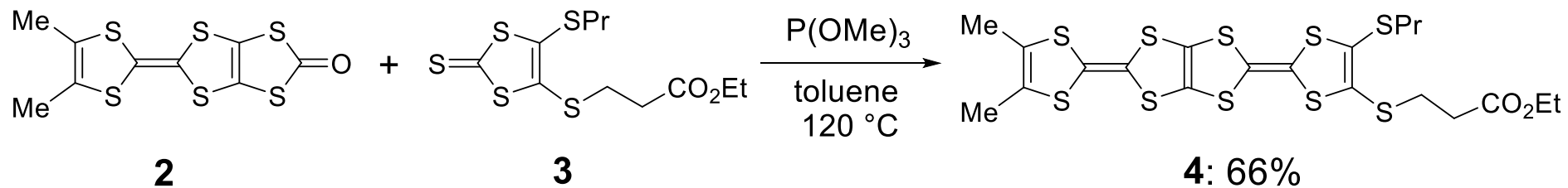
a: R = SMe

b: R = CF₃

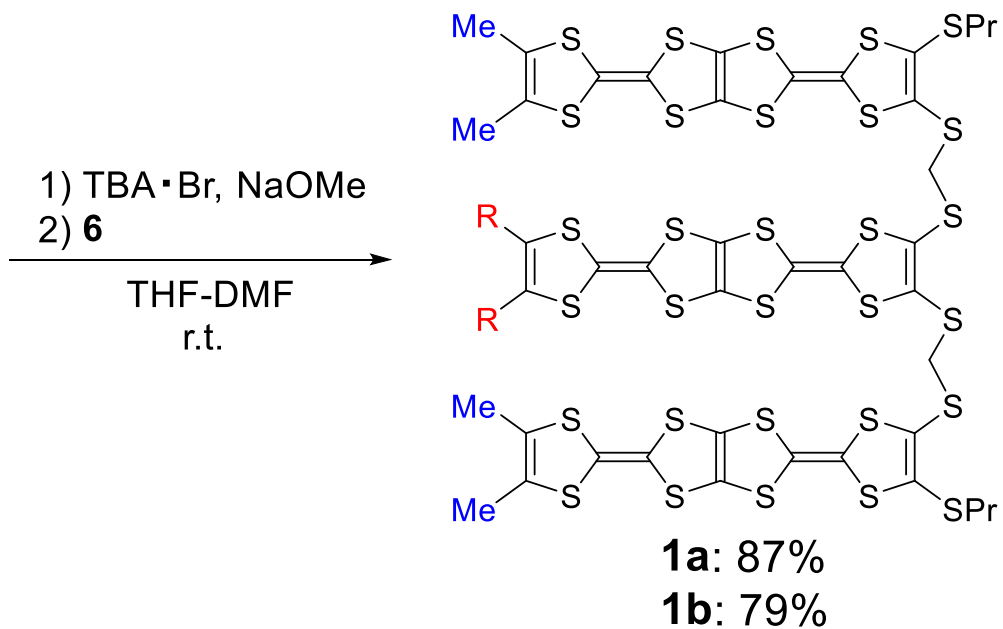
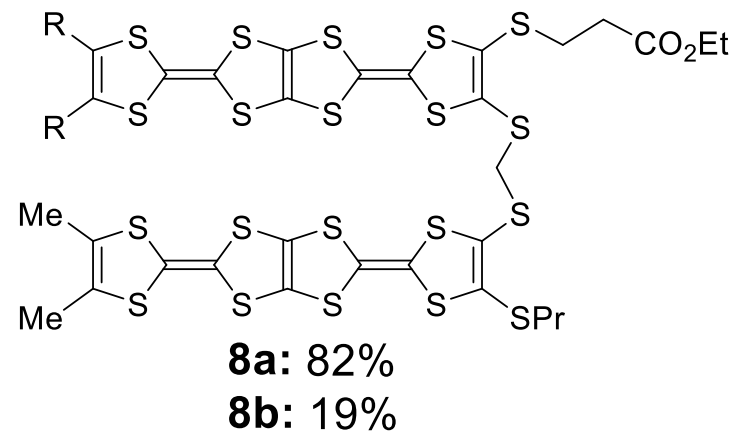
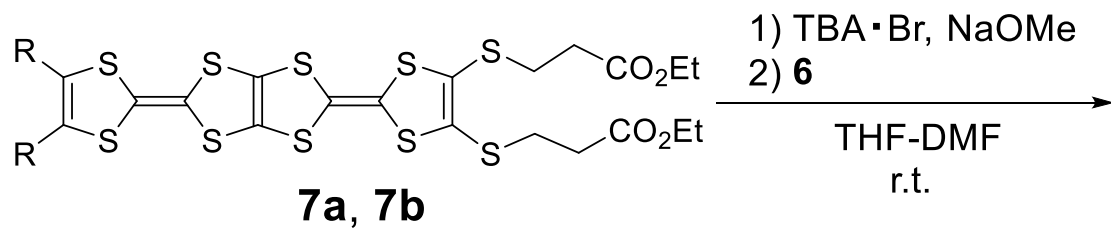
発表内容

- ・1a, 1bの合成
- ・1a, 1bの電気化学的性質
- ・1aのCT錯体の作成検討
- ・1aのCT錯体の電気伝導度測定

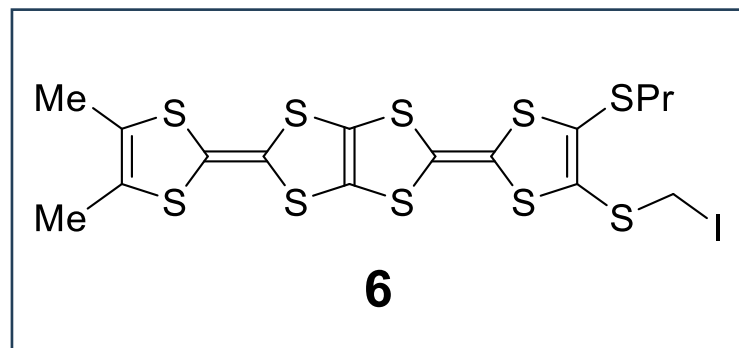
1a, 1bの合成



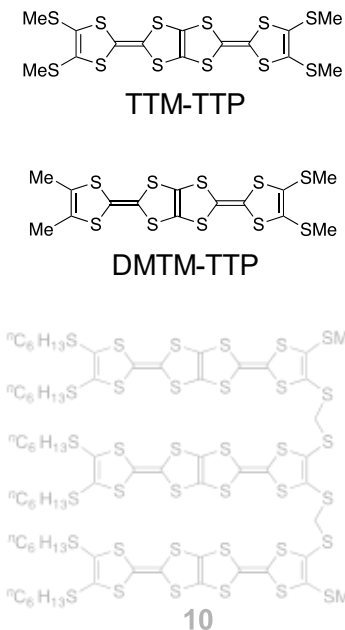
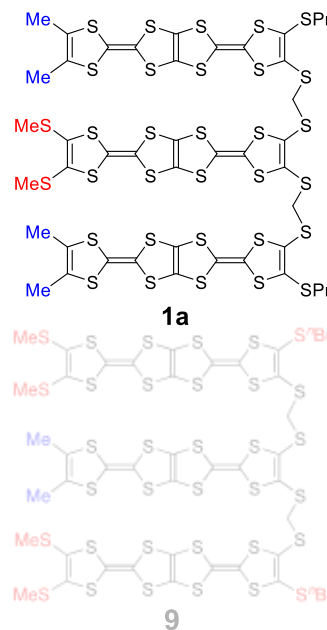
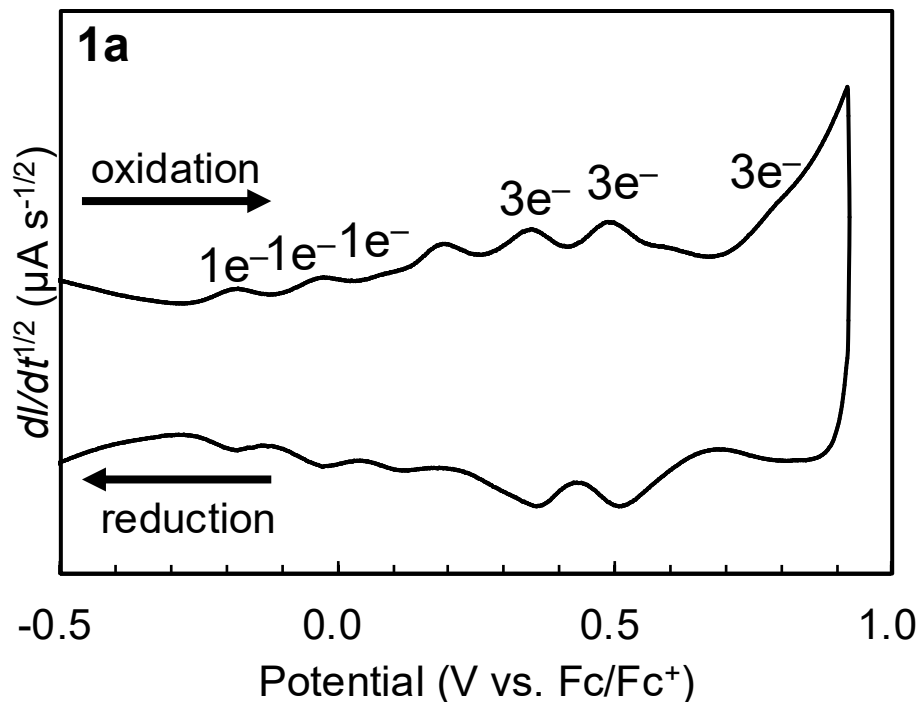
1a, 1bの合成



a: R = SMe
b: R = CF₃



1aの電気化学的性質

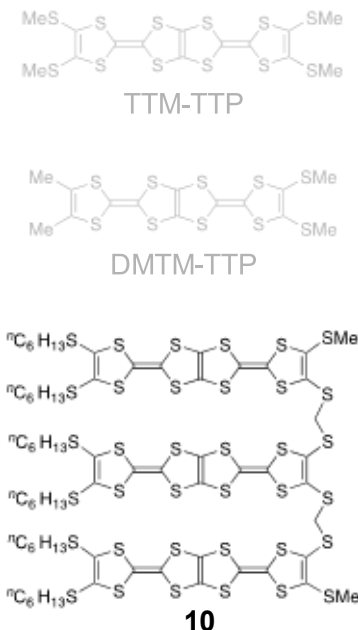
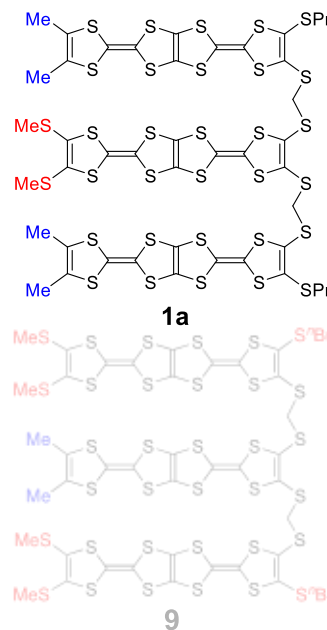
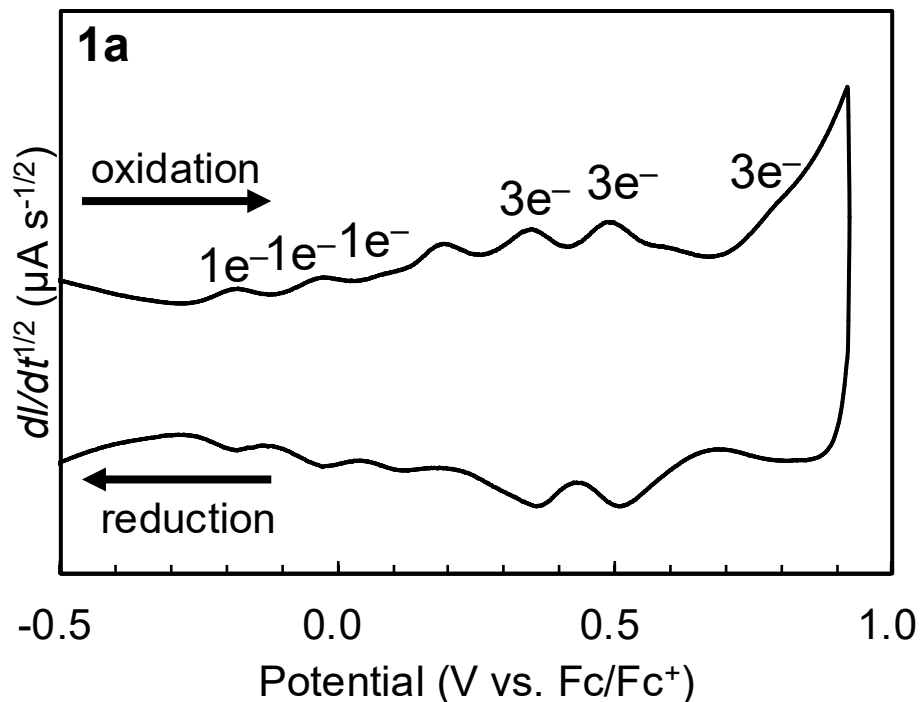


分子全体で正電荷を非局在化し安定化

Table 1. Redox Potentials (V vs. Fc/Fc⁺) in PhCN : o-C₆H₄Cl₂ = 1 : 1

Compound	$E_{(TTP)^{\bullet+}}$	$E_{(TTP)^{2+}}$	$E_{(TTP)^{3+}}$	$E_{(TTP)^{4+}}$
1a	-0.18 (1e ⁻)	-0.03 (1e ⁻)	+0.13 (1e ⁻)	+0.35 (3e ⁻)
9	-0.17 (1e ⁻)	-0.03 (1e ⁻)	+0.20 (1e ⁻)	+0.39 (3e ⁻)
10	-0.09 (1e ⁻)	+0.00 (1e ⁻)	+0.20 (1e ⁻)	+0.39 (3e ⁻)
TTM-TTP		+0.07 (1e ⁻)	+0.28 (1e ⁻)	+0.56 (1e ⁻)
DMTM-TTP		+0.00 (1e ⁻)	+0.27 (1e ⁻)	+0.60 (1e ⁻)

低電位シフト



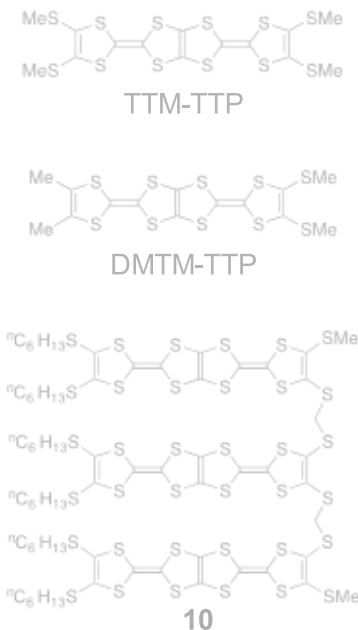
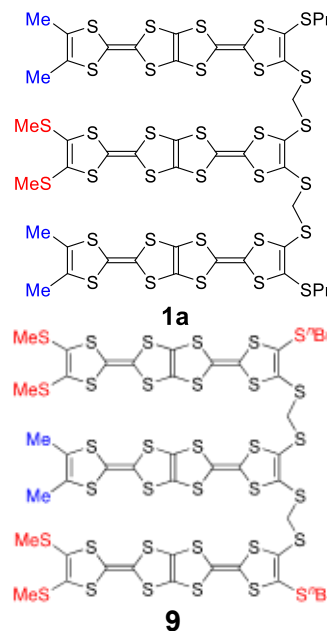
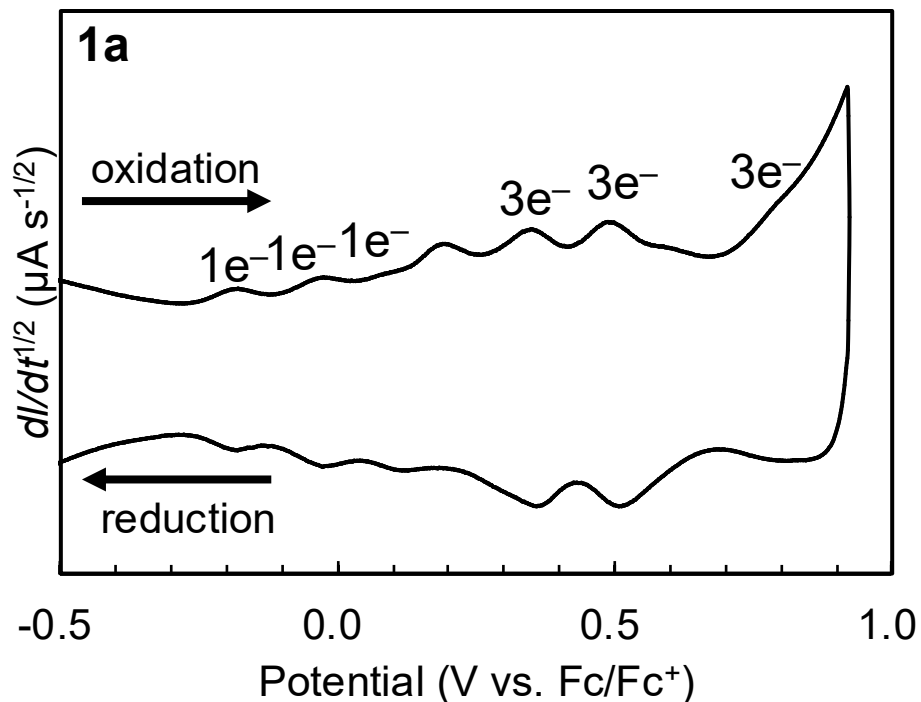
電子供与性基のメチル基により安定化

Table 1. Redox Potentials (V vs. Fc/Fc⁺) in PhCN : o-C₆H₄Cl₂ = 1 : 1

Compound	$E_{(TTP)^{\bullet+}}$	$E_{(TTP)_2^+}$	$E_{(TTP)_3^+}$	$E_{(TTP)_4^+}$
1a	-0.18(1e ⁻) -0.03 (1e ⁻)	+0.13 (1e ⁻)	+0.35 (3e ⁻)	+0.49 (3e ⁻) +0.78 (3e ⁻)
9	-0.17 (1e ⁻) ↑ -0.03 (1e ⁻)	+0.20 (1e ⁻)	+0.39 (3e ⁻)	+0.63 (3e ⁻) +0.79 (3e ⁻)
10	-0.09 (1e ⁻) +0.00 (1e ⁻)	+0.20 (1e ⁻)	+0.39 (3e ⁻)	+0.61 (3e ⁻) +0.76 (3e ⁻)
TTM-TTP		+0.07 (1e ⁻)	+0.28 (1e ⁻)	+0.56 (1e ⁻) +0.70 (1e ⁻)
DMTM-TTP		+0.00 (1e ⁻)	+0.27 (1e ⁻)	+0.60 (1e ⁻) +0.75 (1e ⁻)

低電位シフト

1aの電気化学的性質

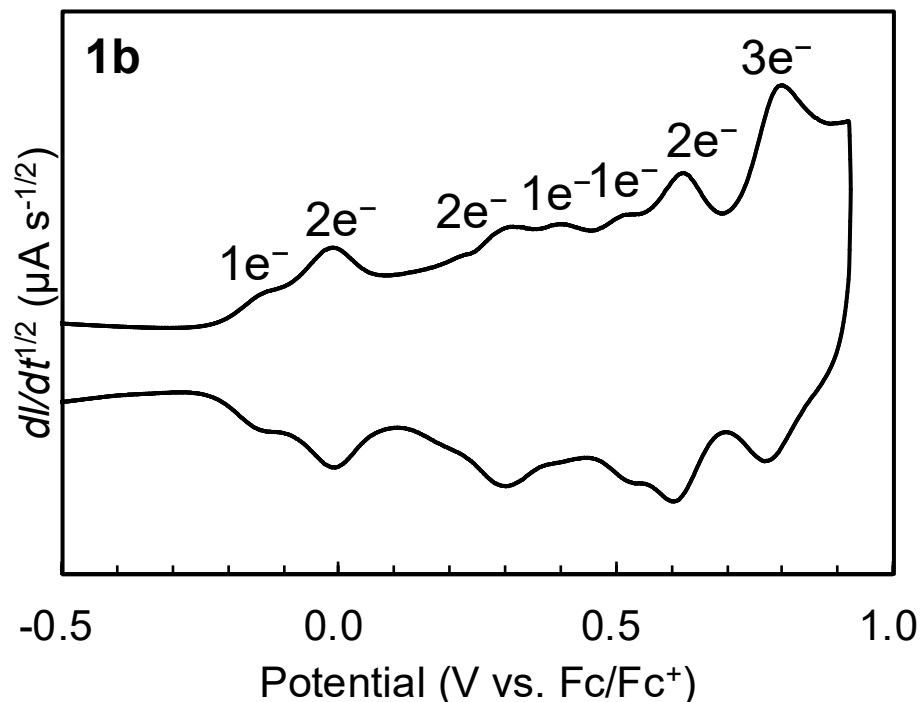


メチル基の数が多いため、より安定化

Table 1. Redox Potentials (V vs. Fc/Fc⁺) in PhCN : o-C₆H₄Cl₂ = 1 : 1

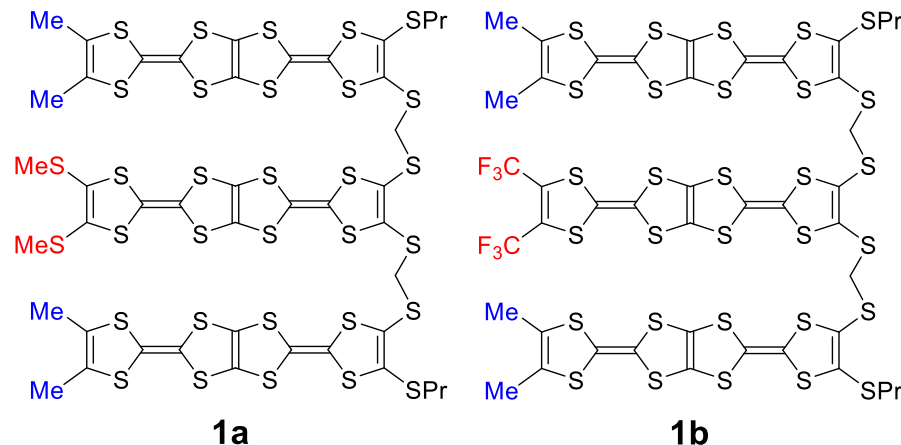
Compound	$E_{(TTP)^{\bullet+}}$	$E_{(TTP)^{2+}}$	$E_{(TTP)^{3+}}$	$E_{(TTP)^{4+}}$
1a	-0.18 (1e ⁻)	-0.03 (1e ⁻)	+0.13 (1e ⁻)	+0.35 (3e ⁻)
9	-0.17 (1e ⁻)	-0.03 (1e ⁻)	+0.20 (1e ⁻)	+0.39 (3e ⁻)
10	-0.09 (1e ⁻)	+0.00 (1e ⁻)	+0.20 (1e ⁻)	+0.39 (3e ⁻)
TTM-TTP			+0.07 (1e ⁻)	+0.28 (1e ⁻)
DMTM-TTP			+0.00 (1e ⁻)	+0.27 (1e ⁻)

低電位シフト



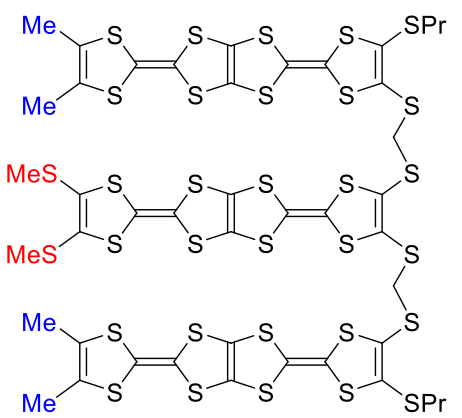
50 mV/s, 0.1 M ⁿBu₄NPF₆ in PhCN : *o*-C₆H₄Cl₂ = 1 : 1 at 25 °C

- ・12電子分の7段階の酸化還元波を観測
- ・ピーク電流値の比較より低電位側から 1, 2, 2, 1, 1, 2, 3電子移動



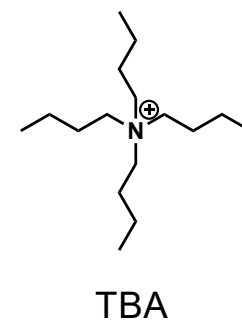
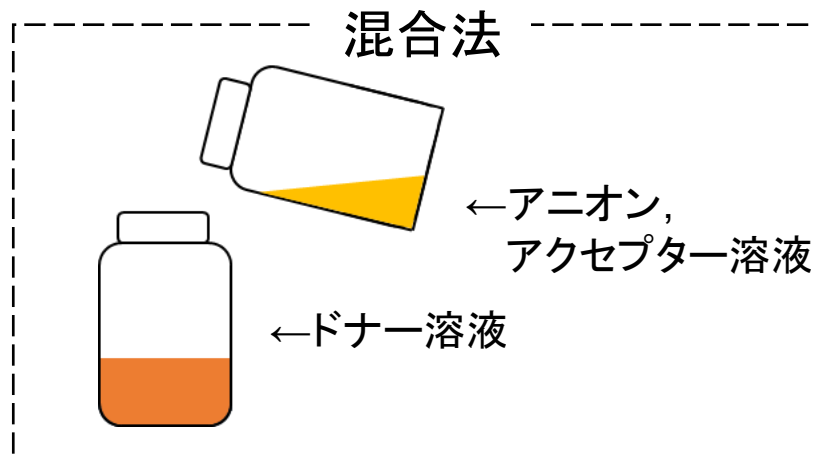
Compound	$E_{(\text{TTP})\cdot+}$	$E_{(\text{TTP})2+}$	$E_{(\text{TTP})3+}$	$E_{(\text{TTP})4+}$			
1b	-0.12 (1e ⁻)	-0.01 (2e ⁻)	+0.31 (2e ⁻)	+0.40 (1e ⁻)	+0.54 (1e ⁻)	+0.64 (2e ⁻)	+0.81 (3e ⁻)

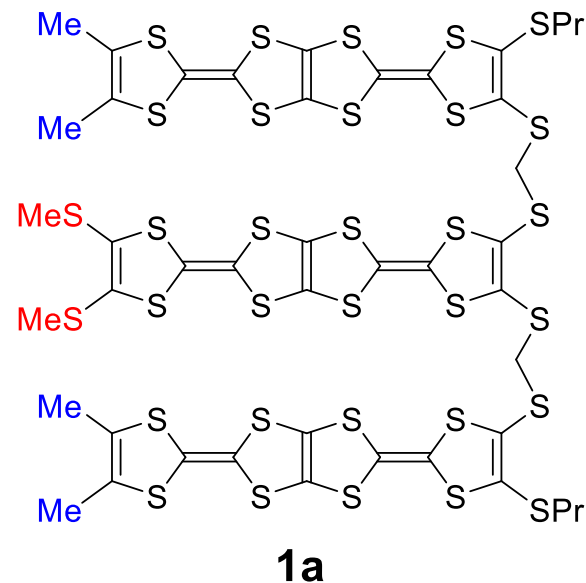
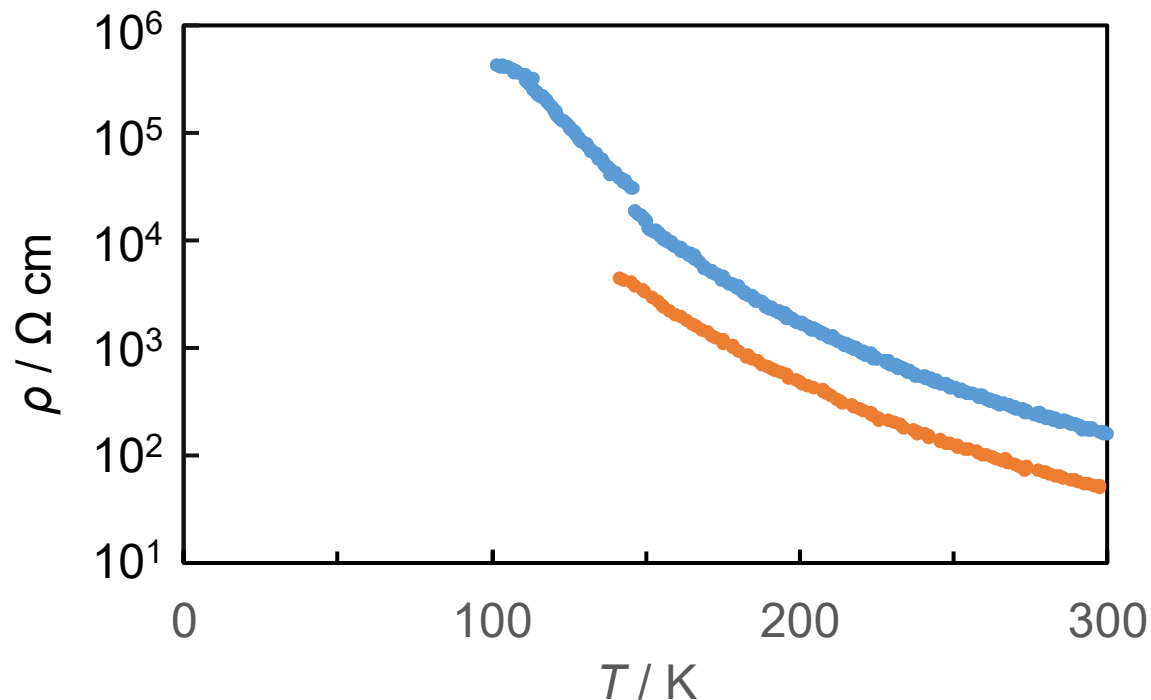
Compound	$E_{(\text{TTP})\cdot+}$	$E_{(\text{TTP})2+}$	$E_{(\text{TTP})3+}$	$E_{(\text{TTP})4+}$		
1a	-0.18 (1e ⁻)	-0.03 (1e ⁻)	+0.13 (1e ⁻)	+0.35 (3e ⁻)	+0.49 (3e ⁻)	+0.78 (3e ⁻)

Donor		Acceptor	Solvent	Donor : Acceptor	Form
 <p>1a</p>	10 mg	TCNQ	<i>o</i> -C ₆ H ₄ Cl ₂	1 : 1	-
	10 mg	I ₃ ^{- a)}	<i>o</i> -C ₆ H ₄ Cl ₂	1 : 1	-
	10 mg	TCNQ	<i>o</i> -C ₆ H ₄ Cl ₂	1 : 2	-
	10 mg	I ₃ ^{- a)}	<i>o</i> -C ₆ H ₄ Cl ₂	1 : 2	-
	10 mg	TCNQ	<i>o</i> -C ₆ H ₄ Cl ₂	1 : 3	powder
	10 mg	I ₃ ^{- a)}	<i>o</i> -C ₆ H ₄ Cl ₂	1 : 3	powder

a) TBA (tetra-*n*-butylammonium) salts were employed.

✓ CT錯体作成を検討
→加圧成型試料(ペレット)を作成





	$\sigma_{300\text{ K}} / \text{S cm}^{-1}$
● (1a) _x TCNQ	6.1×10^{-3}
● (1a) _y I ₃	2.0×10^{-2}

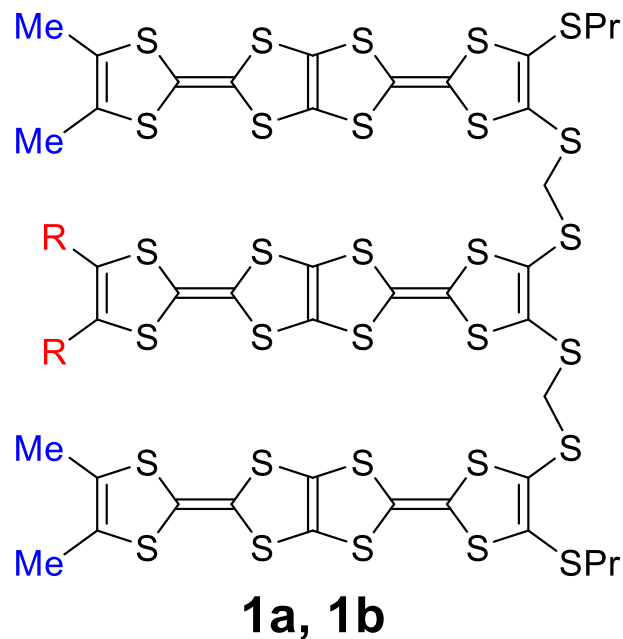
✓ 加圧成型試料を用いて測定
 → 室温から半導体的な伝導挙動

今回のまとめ

- ・1a, 1bの合成
- ・1a, 1bの電気化学的性質
- ・1aのCT錯体の作成検討
- ・1aのCT錯体の電気電導度測定

今後の展望

- ・1a,1bのラジカルカチオン塩の結晶の作製



a: R = SMe

b: R = CF₃