

亜鉛イオンとの配位結合を利用した電荷移動錯体の構築

(東理大院理) ○福田 健悟・湯浅 順平

Charge-transfer complexes associated with zinc coordination

(Grad. Sch. Sci., TUS) ○Kengo Fukuda, Junpei Yuasa

Charge transfer (CT) interaction is one of the non-covalent interactions formed between an electron-donating molecule (D) and an electron-accepting molecule (A).

The CT interaction between D and A leads to the appearance of a CT absorption band in the long wavelength region, and the excitation of the CT complex leads to a charge-separated state, which is expected to be applied to organic conducting materials and organic solar cells. Herein, we have synthesized electron-donating (L_D) and electron-accepting (L_A) molecules with coordination binding sites and studied the formation of CT complexes by zinc ions.

Keywords : Charge-Transfer complex; Donor- Acceptor; Circular dichroism spectrum

電荷移動(CT)相互作用は電子供与性分子(D)と電子受容性分子(A)との間に形成される非共有結合性相互作用の1つであり、D-A間にCT相互作用が働くと、長波長領域にCT吸収帯が現れる。CT錯体を励起すると、電荷分離状態が生じるため、この特性を用いた有機導電性材料や有機太陽電池の応用が期待されている。しかしながら、CT相互作用は非共有結合性相互作用の中でも極めて結合力が弱く、超分子形成には適していないと考えられてきた。一方でこれに関して当研究室は、金属イオンと有機架橋配位子との配位結合力を補助力として自発的に集合体形成を行うメタルイオンクリップ法を開発している¹⁾。

本研究では、異なる配位結合部位を持つ電子供与性分子(L_D)および電子受容性分子(L_A)を合成し、亜鉛イオンによるCT錯体の形成について研究を行った。

アセトニトリル溶液中、 L_D と L_A と Zn^{2+} を混合し、吸収スペクトル測定を行うと、 L_D や L_A のホモ錯体溶液とは異なるスペクトルが得られ、長波長領域には新たな吸収帯が出現した (Figure 1)。波長520 nmの吸光度を L_D と L_A のモル比に対してプロットすると、 $L_D:L_A:Zn = 2:1:2$ の量論比で錯体を形成していることがわかった(Figure 1 inset)。また、これら3種類の錯体溶液の 1H NMRスペクトルを測定すると、 L_D と L_A のヘテロ錯体溶液は L_D や L_A のホモ錯体溶液とは異なるシグナルが観測され、ヘテロ錯体を形成しているとわかった。

1) Iseki, S.; Nonomura, K.; Kishida, S.; Ogata, D.; Yuasa, J. J. Am. Chem. Soc. 2020, 142, 15843–15851.

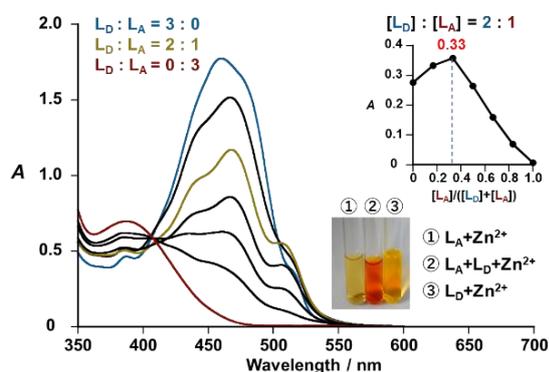


Figure 1. UV-vis absorption spectra of L_D/L_A mixture (total concentration: $[L_D] + [L_A] = 0.75$ mM) with Zn^{2+} (0.75 mM) in acetonitrile at 298 K. ($[L_D] = 0.75$ mM (blue line), $[L_A] = 0.25$ mM and $[L_D] = 0.5$ mM (yellow line) and $[L_A] = 0.75$ mM. Inset: Plot of absorbance at 520 nm vs. $[L_A]/([L_A] + [L_D])$ (top). The colors of acetonitrile solutions of L_A , L_A/L_D mixture and L_D containing Zn^{2+} (bottom).