

亜鉛イオンとイミダゾールの配位力をドライビングフォースとする高次電荷移動錯体の形成

(東理大理) ○知念柚希・福田健悟・緒方大二・湯浅順平

Highly-organized charge-transfer complexes driven by imidazole-zinc coordination

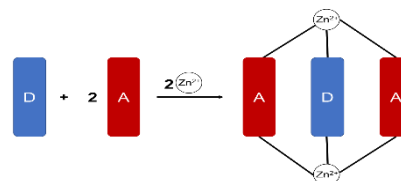
(*Fac. Sci., TUS*) ○Yuzuki Chinen, Kengo Fukuda, Daiji Ogata, Junpei Yuasa

Charge-transfer (CT) interaction is weak non-covalent interactions formed between electron-donating molecules (D) and electron-accepting molecules (A). We have recently reported that the CT complexes can be strengthened by zinc coordination through supramolecular systems we termed "metal ion clipping". In this work, we synthesized donor (L_D) and acceptor (L_A) ligands with different 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つである。CT錯体を励起すると電荷分離状態が生じることから、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弱い非共有結合性相互作用であるため、溶液中でD/A分子を配列させることは困難であると考えられてきた。そこで当研究室では、イミダゾール配位部位を導入した電子供与性分子と電子受容性分子を、 Zn^{2+} イオンの配位力をドライビングフォースとして選択的にA-D-A型のCT錯体を形成させることに成功した(Scheme)¹。

本研究では、先行研究では配位不飽和だった亜鉛イオンを配位飽和にして結晶として単離することを目的に研究を行った。まずアントラセン骨格にイミダゾールを導入した分子を電子供与性配位子(L_D)として、ピロメリットイミド骨格にベンズイミダゾールを導入した分子を電子受容性配位子(L_A)として合成した。これらの配位子に亜鉛イオンを添加すると、CT錯体が形成されることが考えられる。この仮定をもとに分子動力学法による構造モデリングを行ったところ、 $Zn^{2+}:L_D:L_A=4:2:4$ の量論比でCT錯体が形成されることが示唆された(Figure)。



Scheme. Synthesis of A-D-A CT complex.

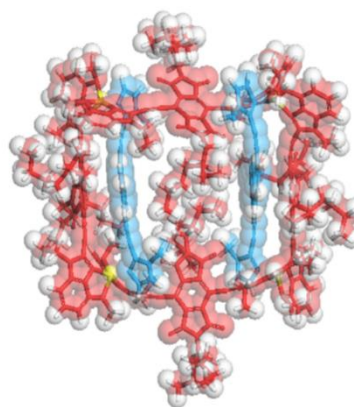


Figure. Model structure of $Zn_4(L_D)_2(L_A)_4$ calculated by Molecular Mechanics.

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