

化学反応と電子物性に関する理論的研究

Theoretical Studies of Chemical Reaction and Electronic Properties

京都大学大学院工学研究科分子工学専攻量子機能化学講座 笛野 博之

研究成果概要

主鎖の一部にカルボラン($B_{10}C_2H_{12}$)骨格を含む π 共役高分子は液相でも固相でも蛍光発光を示すことが知られている。このときのカルボランの働きとして、主鎖の π 共役性の変調と AIE (Aggregate Induced Emission) 発生に何らかの関わりがあると考えられる。本研究では、京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステムを利用し、挿入されたカルボランの性質を調べるためにこれを含む単純な π 共役高分子モデルを考え、電子状態の制御について検討した。

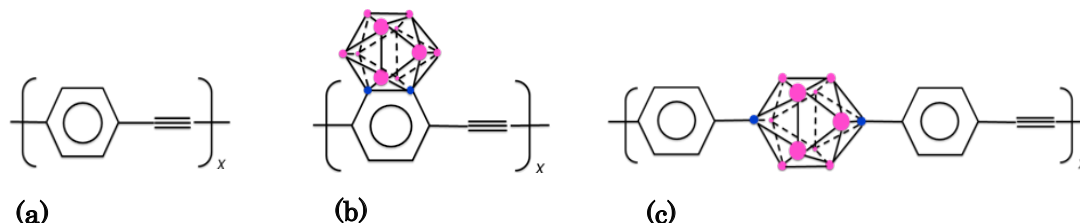


Fig. 1 Structures of the model polymers employed. (a) Poly(*p*-phenylene ethynylene) (PPE), (b) PPE condensed with *o*-carborane (benzocarborane PE), and (c) PPE inserted with *p*-carborane (*p*-carborane PPE).

Fig. 1 に示す3通りの無限長のモデル高分子を考え、Gaussian 09 および Crystal 09 ソフトを用いて結晶軌道解析を行った。(a)はカルボランを含まない原型高分子であるポリ(*p*-フェニレンエチニレン) (PPE)、(b)は *o*-カルボランがフェニレン骨格と融合した(ベンゾカルボラン)高分子(ベンゾカルボラン PE と略称)、および(c)は *p*-カルボランが主鎖内に挿入された高分子(*p*-カルボラン PPE と略称)である。計算方法は B3LYP 法により 6-31G**基底を用いて構造最適化を行ってバンド構造を求めた。

3種類の高分子について得られたバンド構造から、最高被占(HO)および最低空(LU)バンドはともに π 性であり、PPE とベンゾカルボラン PE の HO, LU バンド幅は 2.2~2.8 eV と概ね類似した値となっている。この意味で、ベンゾカルボラン PE における π 共役は PPE に比較して阻害されていない。一方 *p*-カルボラン PPE の HO, LU バンドは同じく π 性であるものの、そのバンド幅は 0.2, 0.4 eV と小さく、高分子全体にわたる π 共役は分断される傾向にあることを示した。

発表論文(謝辞あり)

M. Kobayashi, N. Hayakawa, T. Matsuo, B. Li, T. Fukunaga, D. Hashizume, H. Fueno, K. Tanaka, and K. Tamao, *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 758 (2016).