

13 族元素含有有機金属錯体の特異な光学特性の機構解明

Investigation of optical properties of organometallic complexes containing group 13 elements

京都大学 大学院地球環境学堂 地球親和技術学廊 伊藤 峻一郎

研究成果概要

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、13 族元素を含有する金属錯体の光学特性について、量子化学計算を用いた解析を行ってきた。当研究室ではこれまでに、13 族元素であるホウ素やアルミニウム、ガリウムなどを中心元素とする種々の錯体を合成し、それらの吸収・発光特性に関する評価を行ってきた。特に、ある種のホウ素錯体において、溶液状態と固体状態において発光特性が大きく異なる例が見つかっている。今回、この原因を調査するため、Gaussian 16 を使い、密度汎関数理論 (DFT) 計算並びに時間依存 (TD-)DFT 計算を行って化合物の電子状態を評価した。

対象とする分子は Fig. 1 に示したホウ素錯体であり、真空中一分子および結晶構造中の再近接二分子に対して計算を行った。計算には、分散力補正された M06 汎関数を用い、基底関数として 6-31+G(d,p)を採用した。得られた最適化構造は、振動計算によって対応するポテンシャルエネルギー曲面上の極小構造であることを確かめた。二分子での計算において、真空中一分子には観測されなかった、安定な励起状態が確認され、固体状態における発光色変化の原因が、分子間に働く電子的相互作用であることが示唆された[1]。

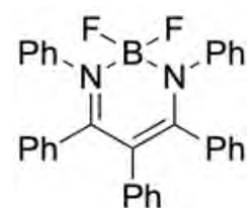


Fig. 1 Chemical structure of a boron complex investigated in this research.

これらの他に、ホウ素錯体やケイ素錯体を含有する他の低分子・共役系高分子の吸収・発光特性についても検討し、それらが有する近赤外発光などの特徴的な光学特性の発現メカニズムについて考察した[2,3]。その結果、特にケイ素錯体含有高分子について、ケイ素を介した共役の拡張が、吸収発光波長の長波長化に有用であることを示した[2]。

発表論文(謝辞あり)

1. Reversible Vapochromic Luminescence Accompanied by Planar–Half-Chair Conformational Change of a Propeller-Shaped Boron  $\beta$ -Diketiminato Complex. Ito, S.; Yaegashi, M.; Tanaka, K.; Chujo, Y. *Chem. Eur. J.* **2021**, 27, 9302–9312. DOI: [10.1002/chem.202101107](https://doi.org/10.1002/chem.202101107).
2. Near-Infrared-Emissive  $\pi$ -Conjugated Polymers Based on Five-Coordinated Silicon Formazanate Complexes. Ito, S.; Ito, Y.; Kazuo, T.; Chujo, Y. *Polymer* **2021**, 124463. DOI: [10.1016/j.polymer.2021.124463](https://doi.org/10.1016/j.polymer.2021.124463).
3.  $\pi$ -Conjugated Copolymers Composed of Boron Formazanate and Their Application for a Wavelength Converter to Near-infrared Light. Kawano, Y.; Ito, Y.; Ito, S.; Tanaka, K.; Chujo, Y. *Macromolecules* **2021**, 54 (4), 1934–1942, DOI: [10.1021/acs.macromol.0c02315](https://doi.org/10.1021/acs.macromol.0c02315).