令和 6 年度　　京都大学化学研究所　スーパーコンピュータシステム　利用報告書

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。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。今回、7員環共役系構造を持つトロポロンホウ素錯体（**TpB**）を共役系高分子（**P1–P3**）の主鎖中に導入すると、最も長波長領域に発光を示す高分子 **P3** が最も高い発光量子収率を示すという、特異な性質を示すことが明らかとなった（図 1 左）。通常の有機発光材料は、発光波長が長波長化すると無輻射過程が増大し発光効率が低下するというエネルギーギャップ則に従うため、上記の高分子の挙動は珍しい。そこでこの現象の由来を調査するため、Gaussian 16 Rev. C01 を用いた量子化学計算を実施することで、各高分子モデル化合物の持つ励起状態の特徴について考察した。

計算は密度汎関数理論（DFT）法を用いて B3LYP/6-31+G(d,p)の条件で行い、構造最適化と振動計算によって再安定構造を作製した。得られた構造において時間依存 DFT 法を用いて電子遷移を計算した。得られた結果を図1右に示す。発光に関わる S_1 状態の振動子強度は P3 に対応するモデル分子 **m3** において最も高い値を示しており、発光効率の増大がこの大きな振動子強度に由来することが示唆された。遷移に関わる軌道の対称性に着目すると、m3 の S_1 状態は $L(b_1)$–$H(a_2)$の組み合わせであり（L, H はそれぞれ LUMO と HOMO）、これは比較的大きな振動子強度を持つ **TpB** の S_3 状態と同じ組みであった。電子ドナー性の高いコモノマーを導入することでこの励起状態のエネルギーが安定化し、最低励起状態に変化したことが **P3** の高い発光量子収率の要因であることが示唆された。

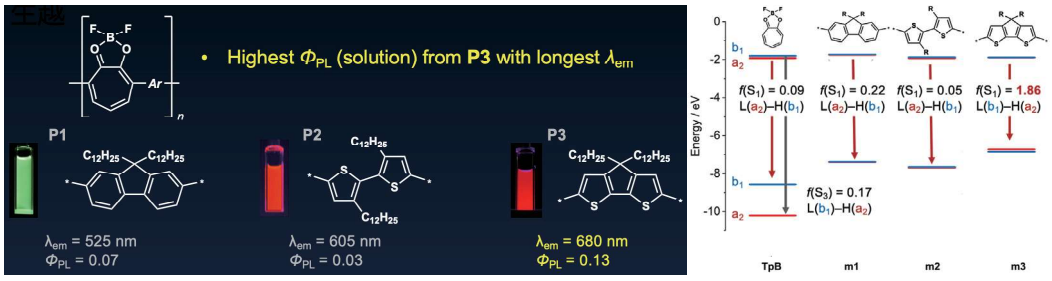

図1.（左）合成した高分子の構造と発光特性。（右）エネルギーダイアグラムと物性計算値。

発表論文（謝辞あり）

1. Ogoshi, H.; Takahashi, H.; Ito, S.; Tanaka, K. Far-Red to Near-Infrared Emission from Conjugated Polymers with High Density of Excited States Based on a Boron Tropolonate Complex as an Electron Acceptor. *Macromolecules* **2024**, *57*(7), 3462–3469.