

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、ジアルジミンホウ素錯体(DAI)を 2 量体化することにより、単量体では見られなかった溶液・固体状態における発光の環境依存性が得られた。例えば、直接結合した錯体 **d-BisDAI** において、固体をこすることで発光波長が長波長化(低エネルギー化)するとともに、発光効率が低下するというメカノクロミック特性が得られた(図 1 左)。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、各化合物の持つ電子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 M06/6-311G++(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。特に興味深いことに、**d-BisDAI** の S_1 , S_2 状態における遷移双極子モーメントの大きさは、二つの錯体ユニットのなす角度(ϕ)に強く依存することがわかった。直交構造に近い場合、 S_1 は高エネルギーの許容遷移となる一方、平面構造に近い場合、 S_1 は低エネルギーの禁制遷移となった。種々の構造解析の結果、**d-BisDAI** において見られたメカノクロミック特性は、力学刺激によって ϕ の変化が誘起されたことによって引き起こされることが示唆された。

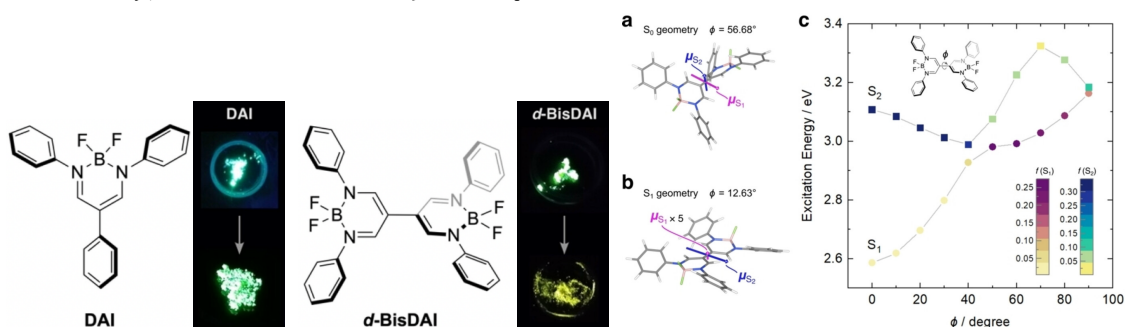


図1. (左)化合物の構造と発光特性。(右 a)直交構造と(右 b)平面構造における S_1 , S_2 状態の遷移双極子モーメント。(右 c)遷移双極子モーメントの ϕ 依存性。

発表論文(謝辞あり)

1. Ito, S.; Sakai, Y.; Tanaka, K. Synthesis and Stimuli-Responsive Luminescent Properties of Phenylene-Bridged and Non-Bridged Boron β -Dialdiminate Dimers. *Chem. Eur. J.* **2025**, *31* (21), e202500238.