

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、ホウ素錯体を含有する共役系高分子のフィルム状態における発光色が、溶媒蒸気アニリングによって変化するという特徴的な現象を見出した。また、この現象が発現するかどうか、高分子ユニットの連結方法の規則性、すなわちレジオレギュラリティーの違いに依存することがわかった。今回、この原因を調査するため、Gaussian 16 を用い、密度汎関数理論 (DFT) 計算並びに時間依存 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 に示した高分子であり、計算のためのモデルとして、3つの繰り返しユニットからなる低分子に対して DFT 計算を実施した。計算には、汎函数および基底関数として B3LYP/6-31G(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。最適化構造に対して時間依存 DFT 計算を行うことで、吸収・発光挙動の違いを考察した。結果として、レジオシンメトリックな構造 (Fig. 1 下) に特徴的な head-to-head-tail-to-tail という三連子構造が存在すると、安定な励起状態が形成され、刺激応答性が失われることが示唆された。この構造を持たないレジオレギュラーな高分子 (Fig. 1 上) では鋭敏な応答性が得られたと結論づけた¹。

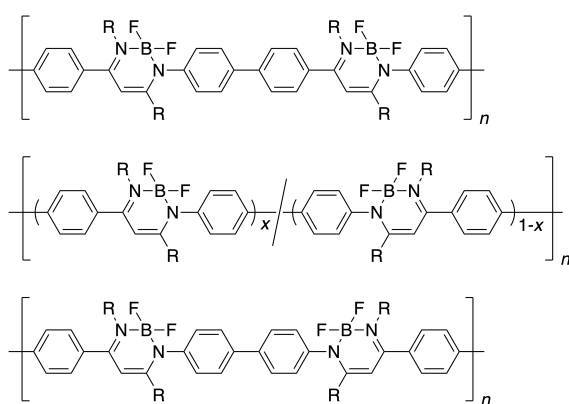


Fig. 1 Chemical structures of conjugated polymers containing a boron diiminate complex. Top, regioregular; middle, regiorandom; bottom, regiosymmetric.

発表論文(謝辞あり)

1. Ito, S.; Fukuyama, M.; Tanaka, K.; Chujo, Y. *Macromol. Chem. Phys.* **2022**, 223 (9), 2100504, DOI: 10.1002/macp.202100504.