

三次元 π 共役分子の合成の機能性の創出
Synthesis of three-dimensional pi-conjugated molecules

京都大学大学院人間・環境学研究科 廣戸 聡

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、三次元パイ共役分子の分子構造および物性の解析を行った。特に、曲面をもつ分子の構造を Gaussian 16 を用いて密度汎関数法 (DFT 法) により最適化し、予測される分子の安定性を評価した。さらに、TD-DFT 法を用いることで、実際に測定した吸収スペクトルを計算により算出することによって、計算によって最適化した構造が実測に則しているかどうかを判断した。

本研究では特に、ポルフィリンを用いた鞍型分子の酸化状態および還元状態における吸収スペクトル変化、および HOMO や LUMO などの分子軌道を求めた。その結果、構成している元素の分子全体に及ぼす電子的な効果が、反応の前後で変化していることを明らかにした。また、酸化・還元によるスペクトル変化がそれぞれ、ラジカルカチオンやジカチオンなど、通常安定に単離できない化学種の発生によるものであることを明らかにした。特に、最長波長吸収帯がラジカル特有の SOMO 軌道を起点とする遷移によるものと同定し、電気刺激によって色を変化させる現象の原因がラジカルカチオンの発生であることを明らかにした。本研究の成果は Chemistry Letters 誌に掲載され、Editor's Choice に選ばれた。

今後はさらに複雑な三次元構造をもつパイ共役分子の構造最適化を行っていき、構造やそれに伴う物性を精度の高い計算によって予測することによって、新たな機能をもつ分子の合成を進めていく予定である。

発表論文(謝辞あり)

発表論文(謝辞なし)

“Synthesis of dihydropyrazine-fused porphyrin dimers”

A. Takiguchi, M. Wakita, *S. Hiroto, *H. Shinokubo

Chem. Lett., in press. (2019). doi:10.1246/cl.190002