令和 2 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

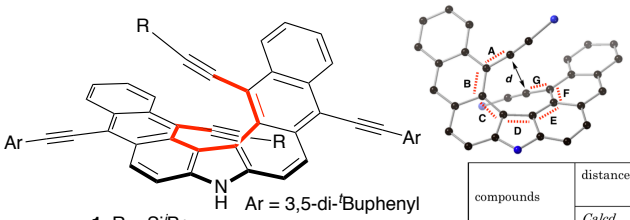
三次元π共役分子の合成の機能性の創出
Synthesis of three-dimensional π-conjugated molecules

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、置換基の異なる螺旋分子アザヘリセンの構造最適化を行った。我々は最近、アザヘリセンの位置選択的置換基変換反応を開発し、それによる螺旋の外側および内側の置換基の発光特性および電気化学特性への影響を評価してきた。今回、螺旋の内側の置換基が異なるアザヘリセンの酸化状態における吸収スペクトルの構造依存性を調査するため、Gaussian 16 によるラジカルカチオンの構造最適化と吸収スペクトルのシミュレーションを行った。

まず、X 線構造解析により構造を明らかにしている中性状態のアザヘリセンの構造最適化を行った。構造最適化には、6-31G(d)を基底関数として、汎関数を B3LYP、CAM-B3LYP、および M06-2X の三種類を選択し、比較を行った。その結果、B3LYP 汎関数を用いた場合に実験値をよく再現することを明らかにした（Figure 1）。そこで、B3LYP を汎関数として、ラジカルカチオンの構造最適化を行い、吸収スペクトルのシミュレーションを TD-DFT 法を用いて行った。変更することによる計算は Gaussian 16 を用い、汎関数として B3LYP、基底関数を 6-31G(d)として計算を行った。その結果、吸収スペクトルは実験値とよい一致を示し、最長波長吸収帯が HOMO-SOMO 遷移であることを明らかにした。さらに、HOMO において螺旋のピッチ間の空間的な相互作用の存在を明らかにし、螺旋のピッチ間距離の変位が吸収スペクトルに影響を与えていることを見出した。



compounds	distance (d) (Å)		Total torsion angle (°)[a]	
	Calcd.	*Exp.*	*Calcd.*	*Exp.*
1	3.408	3.413	93.45	94.50
2	3.320	3.294	90.15	90.11
3	3.170	—	85.04	—

Figure 1. Selected distances and angles in **1**, **2** and **3**.

発表論文（謝辞あり）

"Helical pitch dependent optical properties of π-extended aza[5]helicene radical cations"
S. Hiroto *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2020**, *93*, 1334.

発表論文（謝辞なし）