

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、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。

特に、ねじれたポルフィリンの構造最適化および吸収スペクトルのシミュレーションを行うことで、ねじれたポルフィリンの溶媒に依存したスペクトル変化が構造変化に基づくことを解明した。具体的にはねじれたポルフィリンの Twist 型および Stair 型の二つの構造について、B3LYP を含む様々な汎関数を用いて構造最適化した後、振動子計算を行うことで二つの構造のエネルギー差を求めた。この値と実測値を比較するとともに、最適化構造から求めた吸収スペクトルが実測の傾向と一致するかを評価した。

また、螺旋構造をもつ分子の分子軌道計算も行った。具体的には非対称に置換基を導入した螺旋分子の構造最適化を行い、HOMO および LUMO の軌道係数の分布とエネルギーを評価した。その結果、図 1 に示す通り、LUMO に軌道係数の偏りがあることを明らかにし、分子内電荷移動相互作用の存在を明らかにした。さらに、電気化学測定から見積もった HOMO および LUMO の実測値との比較により、螺旋分子の分極構造を解明した。この結果は Chemistry Letters 誌に報告した。

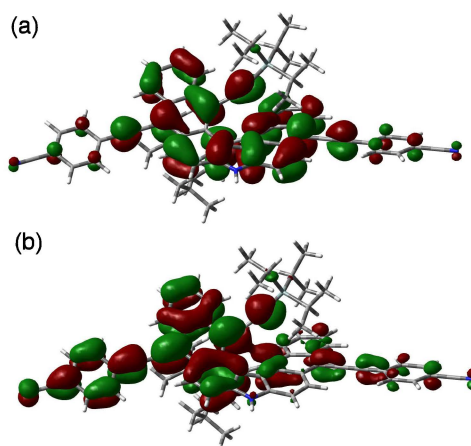


図 1. 螺旋分子の分子軌道

発表論文(謝辞あり)

“Regioselective desilylation of a π -extended aza[5]helicene”

A. Ushiyama, H. Shinokubo, *S. Hiroto

Chem. Lett. **2019**, 48, 1069.