

2,2'-ビピリジンを含むテトラアザマクロサイクル

及びそのリチウム錯体の構造と電子遷移に関する量子化学的研究

朱振霞、鷹野景子、古濱彩子、小川昭二郎

お茶の水女子大学(〒112-8610 東京都文京区大塚 2-1-1)

【緒言】

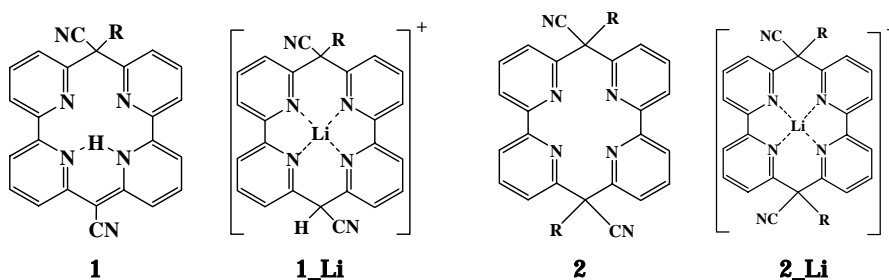
これまでに、ジシアノテトラアザマクロサイクル **1** とその金属錯体の幾何学構造と電子遷移に関する考察を行った。¹⁾ 時間依存密度汎関数法(TDDFT 法)の結果は、マクロサイクル **1** の実験吸収スペクトルの変化をほぼ定量的に再現した。さらに溶媒効果を考慮したモデル(PCM)を用いることにより、吸収スペクトルの計算結果が実験データに近づく傾向が見られた。マクロサイクル **1** に類似のジブチル基をもつマクロサイクル **2** がリチウムと錯形成する際の電子遷移に関する変化に関して、以前に CNDO/S CI 法の結果を報告したが、²⁾ 本研究では、より定量性の高い考察を目的とし、溶媒効果を考慮した TDDFT 計算を行った。

【方法】

マクロサイクル **2** のシス・トランス異性体およびそのリチウム錯体 **2_Li** の構造最適化計算と振動解析計算を、密度汎関数法(Density Functional Theory: DFT、汎関数として、B3LYP)により、行った。振動解析計算により、エネルギー極小構造であるか否かを確認した。また、遷移エネルギーおよび振動子強度の計算を TDDFT 法 (B3LYP/6-31G*) で行った。溶媒効果は PCM モデルを用いて考慮した。プログラムは GAUSSIAN03 を用いた。

【結果】

マクロサイクル **2** の幾何学構造は、トランス体のみ X 線構造解析により明らかにされている。³⁾ 計算で得られた構造パラメータは、実験値とよく一致した。マクロサイクル **1** と同様の手法(孤立分子の最適化構造での溶媒効果を考慮した TDDFT 計算)による計算では、実験スペクトルと一致のよい結果は得られなかった。溶媒効果を考慮した最適化構造での TDDFT 計算の結果を当日発表する。

1) Z. Zhu, K. Takano, A. Furuhashi, S. Ogawa, and S. Tsuchiya, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2007**, *80*, in press.2) K. Takano, A. Furuhashi, S. Ogawa, and S. Tsuchiya, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1999**, 1063.3) S. Ogawa, T. Uchida, T. Uchiya, T. Hirano, M. Saburi, and Y. Uchida, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1990**, 1649