

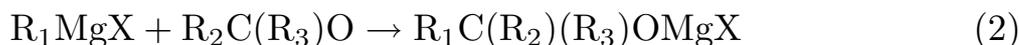
## 溶液内における有機金属化学反応の理論的研究

(京大院・理) ○森俊文、 加藤重樹

溶液内における有機金属化合物は、生体内化学反応や合成で用いられる触媒などにおいて、非常に重要な役割を果たしているにも関わらず、その反応機構の詳細は分かっていないことが多い。特に理論的アプローチから見ると、溶液内であるということ、そして金属原子周りでは精度のよい計算が必要となるという点で取り扱いが困難である。さらに、系が大きいことを考えると、効率的に計算出来ることが求められる。我々はこれらを可能とする方法として、積分方程式による溶媒の記述と、精度のよい電子状態計算を組み合わせた、RISM-MP2自由エネルギー面を効率的に計算する方法の開発を行った。さらに、これを用いて典型的な有機金属化合物であるGrignard試薬の $\text{Me}_2\text{O}$ 溶液内での平衡(式1)を調べ、これまであまり考慮されてこなかった溶媒が重要な要素となることを示してきた[1]。



さらに今回、我々は単純化したモデル溶媒でなく、実際の実験環境に即した $\text{Et}_2\text{O}$ 溶媒中でのGrignard試薬の平衡およびアルデヒドとの反応(式2)を取り扱った。

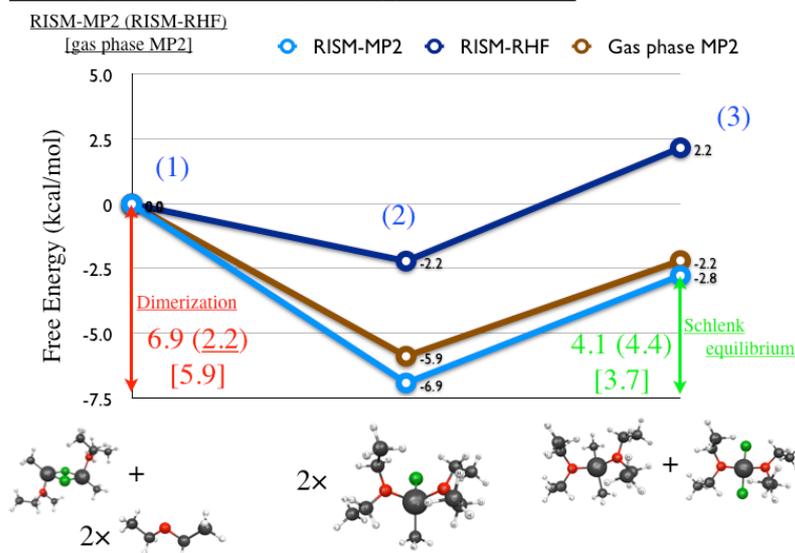


その結果、平衡(1)では、 $\text{Me}_2\text{O}$ 溶液中と比べ、 $\text{Et}_2\text{O}$ 溶液中ではbulkの溶媒による安定化が1.0kcal/mol程度と小さくなり、代わりに動的電子相関による安定化が4.7kcal/molと大きく働くという結果が得られた(図1)。一方、Grignard試薬の単量体とホルムアルデヒドとの反応でも、溶媒による遷移状態の安定化は0.6kcal/mol程度であったのに対し、動的電子相関により3.0kcal/molも安定化された。

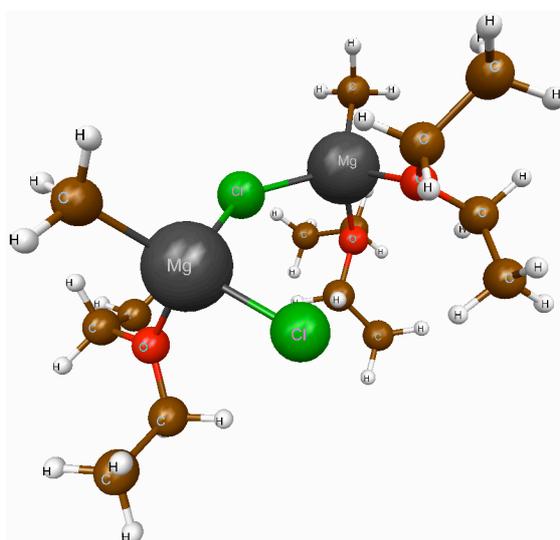
このように、今回の研究により、これまで本研究および他の研究で、 $\text{Et}_2\text{O}$ のモデル溶媒として用いられてきた $\text{Me}_2\text{O}$ と、実際の $\text{Et}_2\text{O}$ の溶液では、Grignard試薬の安定

構造に定量的に異なった影響を及ぼしていることが分かった。また、Grignard試薬の溶液内での多量体の安定構造についてさらなる検討を行ったところ、これまで考えられてきた構造以外に、よりエネルギー的に安定な構造となりうるものが見つかった(図2)。詳細については当日発表する。

### Energy Diagram (in Et<sub>2</sub>O solution)



(図1) Et<sub>2</sub>O溶媒中におけるGrignard試薬の自由エネルギー図



(図2) (CH<sub>3</sub>MgCl)<sub>2</sub> · (Et<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>の構造