

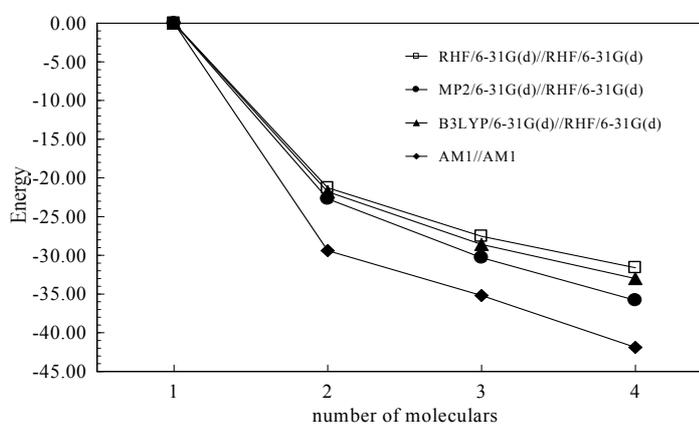
# THF 溶媒中におけるメチルリチウムクラスターの 会合状態の理論的研究

(名大院人情) ○出村彰光・岡本拓也・長岡正隆

**【序論】** 有機金属反応剤であるアルキルリチウムは強い塩基で、有機合成において求核剤として非常に有用な化合物であることが知られている。一方、その構造自体は、気相・固相・液相においてさまざまな会合状態で存在するため非常に興味深い<sup>1)</sup>。しかしながら、液相での会合状態を特定することは実験的には非常に困難である。そこで本研究では、THF 溶媒中におけるメチルリチウムクラスターの会合状態の構造と安定性に関して理論的に研究を行った。

**【方法】** 気相中における会合状態については Gaussian98 を用いた分子軌道計算により  $(\text{CH}_3\text{Li})_n$  ( $n=1\sim 4$ ) の構造最適化を行い、そのエネルギー値から一分子あたりの安定化エネルギーを計算した。結晶中における会合状態については四量体を単位胞とする結晶中の最適化構造を見積もるために、中心単位胞に最近接する 8 個の単位胞との間に働く静電相互作用を取り入れたモデル結晶エネルギー計算を行った。この際、孤立四量体における 4 つのメチル基の有効電荷は分子軌道計算から求めた値を用いた。THF 溶媒中におけるメチルリチウムの会合状態については、AMBER パッケージで QM/MM 計算を行った。そのための QM/MM 用相互作用パラメータは、 $\text{CH}_3\text{Li}$ -THF 系に対する 2250 配置の相互作用エネルギーを非経験的分子軌道計算から求め、それらの値を再現するようにフィッティングして決定した。

**【結果と考察】** 気相中における一分子あたりの安定化エネルギーはどの計算基底においても会合分子数  $n$  が増加するにつれて大きくなる傾向になった(図 1)。これは会合度  $n$  の増加によって安定化エネルギーが増加していることを示し、実際にメチルリチウムが気相、固相、液相で四量体として存在しているという実験的事実に呼応している。このため単量体で存在するときよりも実効的に反応性は弱くなると考えられる。また、Gaussian98 による最適化構造 (図 2 b) と X線解析による結晶の単位胞構造 (図 2 a) とにはリチウム原子に対する 3 つのメチル基水素の相対位置について相違が見られた(図 2)。



	monomer	dimmer	trimer	tetramer
RHF/6-31G(d)//RHF/6-31G(d)	0.0	-21.3	-27.5	-31.6
MP2/6-31G(d)//RHF/6-31G(d)	0.0	-22.7	-30.3	-35.8
B3LYP/6-31G(d)//RHF/6-31G(d)	0.0	-21.8	-28.6	-33.0
AM1//AM1	0.0	-29.4	-35.2	-41.9

(kcal/mol)

図 1. 会合による 1 分子あたりの安定化エネルギー

結晶構造の会合状態について調べるために、文献2の結晶構造データを参考に3つのメチル基水素の相対位置を図2 a)のように固定して部分最適化を行った。その結果、完全最適化構造(図2 b)に比べてエネルギーが高いことが判った。そしてメチル基の二面角を15°ずつ回転させて、部分最適化を行うと図2 a)の構造で、最もエネルギーが高くなり、メチル基部分電荷が最も局在していることが分かった。そこで、孤立四量体と結晶中の四量体との間に見られるメチル基配置の相違の原因を探るため、8個の最近接単位胞との結晶モデルを作成し、静電相互作用が結晶単位胞間の相互作用の主成分であるとしてエネルギー計算を行った。その結果、メチル基配置によるエネルギーの傾向が逆転し、図2 a)の構造が最も安定であるという結果となった。この結果から、結晶構造の単位胞である図2 a)の構造は、メチル基回転に伴う局在電荷の増大により単位胞間の安定化相互作用の増加し孤立四量体がもつ不安定化エネルギーを補償するために実現されるものと予想される。

結晶中で見られるメチル基の相対配置の変化は極性溶媒中においても起こる現象であると考えられるため、メチルリチウム四量体の周囲にTHF4分子を配置した構造について構造最適化を行ったところ予想通り同様の傾向が見られた(図3)。

本発表では、分子軌道計算による、気相・結晶中における会合状態についての研究結果<sup>3)</sup>を報告するとともに、分子動力学法を用いたTHF溶媒中におけるメチルリチウムの会合状態についての計算結果について報告を行う予定である。

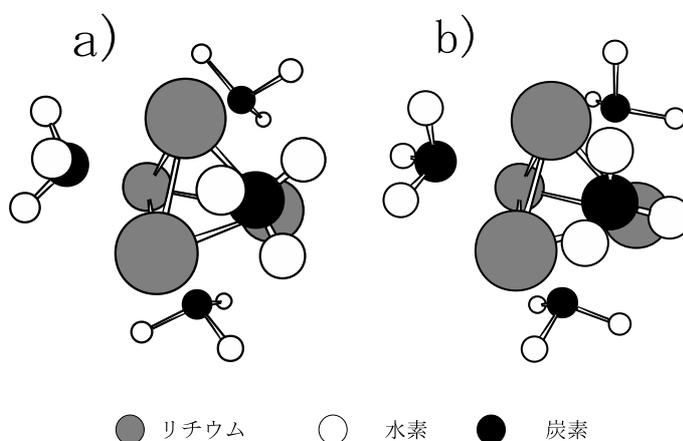


図2. メチルリチウム4量体構造

a)文献2)に基づいた  $\text{CH}_3\text{Li}_4$  量体結晶構造  
b)RHF/6-31G(d) Opt による気相における  $\text{CH}_3\text{Li}_4$  量体構造

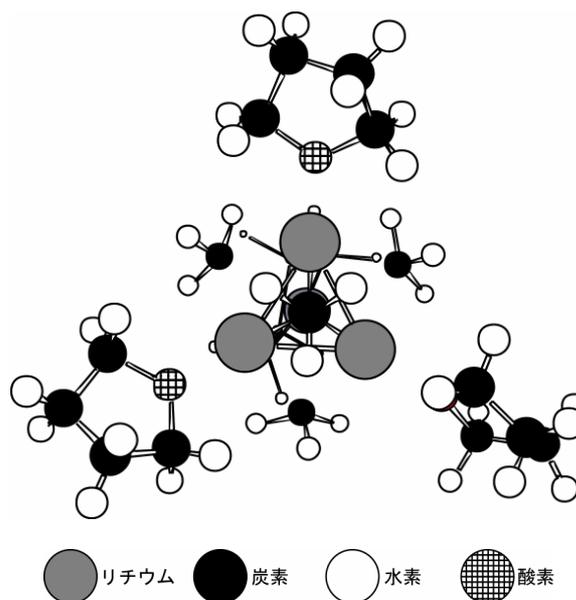


図3. メチルリチウム4量体+THF4分子

RHF/6-31G(d) Optによるメチルリチウム4量体+THF4分子構造

- 【参考文献】
- 1) L. Herzig, J. M. Howell, et al. *J. Chem. Phys.*, **77**, 429 (1982)
  - 2) E. Weiss, E.A.C. Lucken, *J. Organomet. Chem.*, **2**, 197 (1964)
  - 3) T. Okamoto, A. Demura, M. Nagaoka, *Chem. Phys. Lett.*, in preparation.