

1P126 メチルリチウムクラスターの会合状態の理論的研究

(名大院情報科学) 太田雄介・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塩基で、求核剤として有機合成において広く用いられている非常に有用な化合物であり、その構造は有機溶媒中で様々な会合状態として存在することが知られている。特にメチルリチウムに関しては閃光蒸発技術¹により、気相中では四量体として、また溶液中では四量体 (THF中)²もしくは四量体と二量体の間の化学平衡状態 (エーテル中)³として存在すると報告されている。本研究では実験的に特定が困難とされている、液相中のメチルリチウムクラスターの会合状態を理論的手法で特定することを最終目的とし、その第一段階として孤立系と結晶中での会合状態について、幾つかの計算化学的手法を用いて明らかにした。

【孤立系】Gaussian 98 を用いて単量体～五量体の構造最適化とエネルギー計算を試み、単量体当たりの会合エネルギー $\Delta E_0(n)$ を次式で計算した。

$$\Delta E_0(n) = \frac{1}{n} \{ E_0(n) - nE_0(1) \}$$

(n : 会合分子数、 $E_0(n)$: 単量体～五量体のエネルギー、 $E_0(1)$: 単量体のエネルギー)

その結果、単量体～四量体までは、会合分子数 n の増加に伴って会合エネルギーが小さくなる (図 1)、即ち会合度が増すにつれて安定する傾向が見られるが、注目すべき点は五量体では僅かに四量体より会合エネルギーが高くなっていることである。これはメチルリチウムが四量体で存在するという実験事実を示唆する結果と考えられる。

また、図 2a (エクリプス配座) のメチル基を 60° 回転させ固定 (図 2b (スタッガード配座)) した上で部分最適化計算を試みたところ、エクリプス配座の時エネルギー最小、スタッガード配座の時最大となり、孤立系ではエクリプス配座が 5.33 kcal/mol 程度優位であると考えられる。

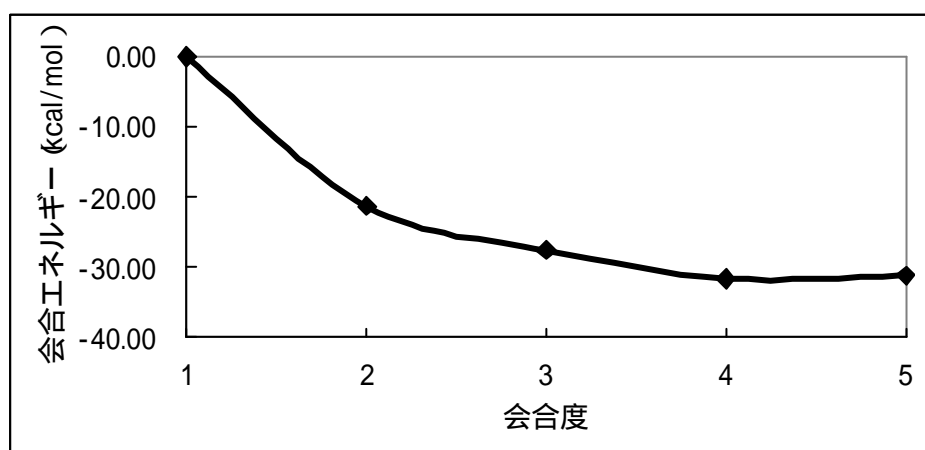


図 1. 単量体当たりの会合エネルギー (RHF/6-31G(d))

【結晶】周期境界条件を取り込んで四量体間の相互作用を計算するため、AMBER の Sander モジュールを用いて計算し、様々な電荷計算における配座の優位性について検討した。結晶中ではナチュラル、マリケン電荷を用いると、スタッガード配座が優位という結果を得たが、CHelpG、ESP 電荷を用いると、エクリプス配座の方が優位となり、用いる電荷計算によって配座の優位性にバラつきが見られた。

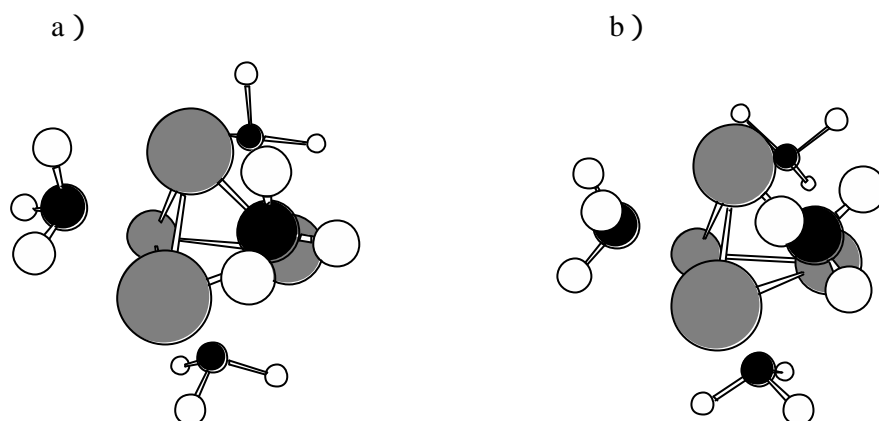


図 2 . 四量体メチルリチウム構造

(灰：リチウム、黒：炭素、白：水素)

そこで、CASTEP を用いて、結晶の構造最適化を行った。その結果、平面波エネルギーカットオフ値 1200 ~ 1300 eV 付近でエネルギーが収束したため、1300 eV を最良の基底系と判断した(図 3)。しかし、スタガード配座よりもエクリップス配座の方が単位胞当たりのエネルギーが僅かに優位という結果を示し、実験事実⁴と矛盾する。このことから、このモデルと方法に対して計算精度の更なる詳細な吟味が必要であると考えている。

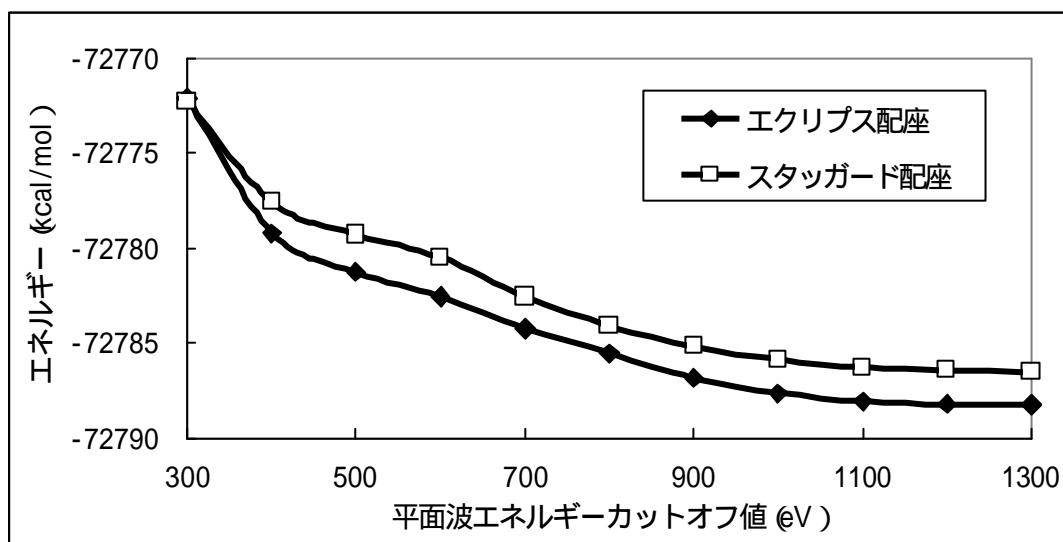


図 3 . エネルギー分布 (CASTEP)

当日は、孤立系の会合状態、また結晶構造についての分子軌道計算による解析結果についても報告する予定である。

【参考文献】

1. F. J. Landro, J. A. Gurak, J. W. Chinn Jr. and R. J. Lagow, *J. Organomet. Chem.* **249** (1983) 1.
2. H. Yamataka, K. Yamada and K. Tomioka, in *Chemistry of Functional Groups*, Eds. Z. Rappoport and I. Marek, John Wiley & Sons, New York (2004), p. 901.
3. A. M. Saspe, D. C. Jain and K. Raghavachari, in *Lithium Chemistry*, Eds. A. M. Saspe and P. v. R. Schleyer, John Wiley & Sons, New York (1995), p. 45.
4. E. Weiss, T. Lambertsen, B. Schubert, J. K. Cockcroft und A. Wiedenmann, *Chem. Ber.* **123** (1990) 79.