

### 3C16 メチルリチウム四量体の体心立方結晶構造に関する理論的研究

(名大院情報科学) ○太田雄介・人見晴子・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質量分析法[1]により、気相中では四量体（各メチル基はエクリプス配座を形成。図 1(a)参照）として存在することが知られている。これに関しては理論的な分野でも幾つか研究されており、実験結果との一致が報告されている[2,3]。一方、結晶中では四量体（各メチル基はエクリプス配座のメチル基が 60 度回転したスタッガード配座を形成。図 1(b)参照）の体心立方格子として存在することが X 線解析[4]で得られているが、理論的な報告は未だ成されていない。そこで本研究では幾つかの計算化学的手法を用い、特に結晶中メチルリチウム四量体のメチル基配座に関して、これまでに実験的に報告されてきた数少ない結果を理論的に明らかにすることを目的としている。

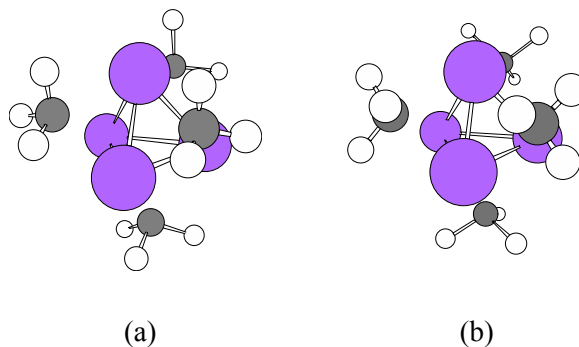


図 1. メチルリチウム四量体の構造（灰:炭素、白:水素、紫:リチウム、点群 $T_d$ ）。(a)エクリプス配座、(b)スタッガード配座。

**【計算方法】** まず、気相中メチルリチウム四量体に関して、エクリプス配座のメチル基を 60 度回転させ拘束（スタッガード配座）した上で Gaussian98 の AM1、RHF/6-31G(d)および B3LYP/6-31G(d)による部分最適化を行った。次に、結晶中メチルリチウム四量体について、四量体二分子を単位胞としたエクリプス・スタッガード両配座のモデル（図 2）に、三次元周期境界条件を課し、AMBER7.0 の Sander モジュールにより以下の式で計算した。

$$E_{(\text{CH}_3\text{Li})_4-(\text{CH}_3\text{Li})_4} = \sum_{i<j}^{[(\text{CH}_3\text{Li})_4]_{\text{eo}}} \frac{q_i q_j}{\epsilon_0 R_{ij}} + \sum_{i<j}^{[(\text{CH}_3\text{Li})_4]_{\text{eo}}} \left( \frac{A_{ij}}{R_{ij}^{12}} - \frac{B_{ij}}{R_{ij}^6} \right)$$

（ $\epsilon_0$ :真空の誘電率、 $R_{ij}$ :四量体間の原子  $i, j$  の距離、 $q_i, q_j$ :原子  $i, j$  の電荷、 $A_{ij}, B_{ij}$ :四量体間の原子  $i, j$  間の Lennard-Jones パラメータ）

電荷および四量体二分子のエネルギーは、Gaussian98 の B3LYP/6-311G(d,p)で算出した。更に、このモデルを CASTEP の LDA/CA-PZ および Gaussian03 の LSDA/3-21G で同様に三次元周期境界条件を課し構造最適化した。

**【結果と検討】** 気相中メチルリチウム四量体の部分最適化に関する計算結果は、どの計算方法においても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に最大となり、気相中メチルリチウム四量体がエクリプス配座として安定に存在するという実験結果を示唆するものと考えられる。次に、結晶中メチルリチウム四量体に関して、B3LYP/6-311G(d,p)で算出した電荷について、スタッガード配座の炭

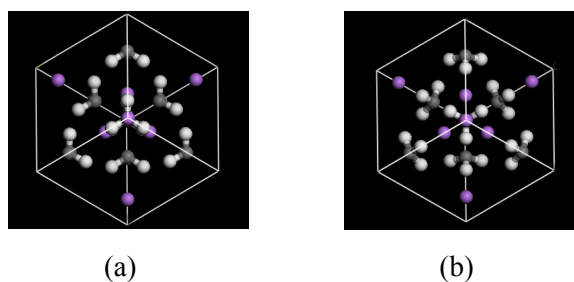


図 2. 単位胞あたりのエクリプス(a)およびスタッガード配座(b)メチルリチウム四量体の最適化構造（灰:炭素、白:水素、紫:リチウム、空間群  $I-43m$ ）。

素原子と水素原子の分極がエクリップス配座の場合よりも大きく(表1)、この寄与がスタaggerド配座での静電相互作用エネルギーを大きく安定化させ(表1)、結晶中ではスタaggerド配座として存在するという実験結果に一致した。また、このモデルのCASTEPによるLDA/CA-PZでの計算結果について、平面波エネルギーカットオフ値 1300eV で単位胞あたりのエネルギーが収束し、その時の最適化後の格子定数は実験値と良い一致が見られた(表2)が、単位胞あたりのエネルギーに関しては実験結果との良い対応を示唆する傾向があるものの、エネルギー差はごく僅かであった(図3、表2)。これは対象としているメチルリチウム結晶に対する平面波基底による計算精度の悪さに由来するものと考えられる。そこで更に原子軌道基底である Gaussian03 によるLSDA/3-21Gでの構造最適化を実行したところ、単位胞あたりのエネルギーに関して大きく改善された(表2)。この時、やはりスタaggerド配座の炭素原子と水素原子の分極がエクリップス配座の場合よりも大きい(表2)。表1での結果と同様、これが結晶中のエネルギー的な安定化をもたらすものと考えている。

当日は、この局所密度近似(LDA)での結果に加え、勾配補正局所密度近似(GGA)による結果を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] O. Kwon, F. Sevin and M. L. McKee, *J. Phys. Chem. A* **105** (2001) 913.
- [3] E. Kaufmann, K. Raghavachari, A. E. Reed and P. v. R. Schleyer, *Organometallics* **7** (1988) 1597.
- [4](a) E. Weiss und E. A. C. Lucken, *J. Organomet. Chem.* **2** (1964) 197; (b) E. Weiss und G. Hencken, *ibid.*, **21** (1970) 265; (c) H. Köster, D. Thoennes und E. Weiss, *ibid.*, **160** (1978) 1; (d) E. Weiss, T. Lambertsen, B. Schubert, J. K. Cockcroft und A. Wiedenmann, *Chem. Ber.* **123** (1990) 79.

表1. メチルリチウム四量体の炭素・水素・リチウム原子電荷(e)、単位胞あたりのエネルギー(kcal/mol)。

	エクリップス	スタaggerド
炭素電荷	-0.76	-0.84
水素電荷	0.10	0.12
リチウム電荷	0.48	0.49
van der Waals 相互作用	-579.7	-579.7
静電相互作用	-1924.6	-2255.2
四量体二分子のエネルギー	-238306.8	-238292.4
合計	-240811.0	-241127.3

表2. LSDA/3-21G (Gaussian03)による最適化後の格子定数(Å, 実験値:7.24Å [4(a)]), 単位胞あたりのエネルギー(kcal/mol)、炭素・水素・リチウム原子電荷(e)。( )内はLDA/CA-PZ (CASTEP)による計算結果。

	エクリップス	スタaggerド
格子定数	6.90 (6.92)	6.85 (6.82)
エネルギー	0.00 (0.00)	-7.69 (-1.57)
炭素電荷	-1.01 (-1.15)	-1.08 (-1.21)
水素電荷	0.25 (0.02)	0.29 (0.05)
リチウム電荷	0.25 (1.10)	0.21 (1.07)

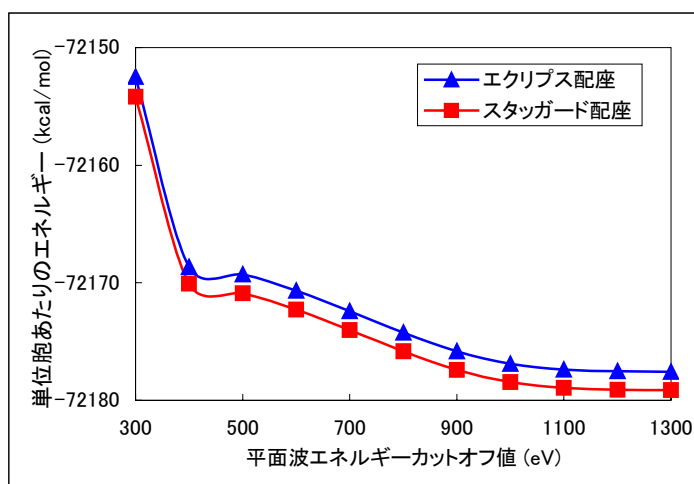


図3. LDA/CA-PZ (CASTEP)による単位胞あたりのエネルギー分布。横軸:平面波エネルギーカットオフ値(eV)、縦軸:単位胞あたりのエネルギー(kcal/mol)。