

## 4E12

### 結晶中および有機溶媒中におけるメチルリチウム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】** 有機金属反応剤アルキルリチウムRLi (R: アルキル基)は強塩基であるため、求核試薬として有機合成上、非常に重要な役割を果たす化合物である。その一種であるメチルリチウムCH<sub>3</sub>Liの結晶構造は四量体の体心立方格子(各メチル基はリチウム原子に対してスタaggerド配座を呈する(図 1))として存在することがX線解析等で得られており[1]、各メチル基がエクリプス配座を取る気相中の孤立四量体(図 2)とは配座が異なる。過去、気相中の孤立メチルリチウムに関しては、実験的観測[2]ならびにMO計算による理論的解釈[3]が成されている。一方、有機溶媒中メチルリチウムに関しては、本研究では、まず結晶中と気相中のメチル基配座の違いを理論的に解明し、更なる結果を踏まえてTHF中の会合状態を特定するため、メチルリチウム四量体から二量体二単位への解離自由エネルギーを計算して相対的安定性を検討する。

**【計算方法】** 結晶中メチルリチウム四量体に関しては、四量体二単位を単位胞としたエクリプス、スタaggerド両配座のモデルに対し、CASTEPのLDA/CA-PZおよびGaussian03 のLSDA/3-21Gで三次元周期境界条件を課して構造最適化した。特に前者では、ウルトラソフト擬ポテンシャル法を利用し、BrillouinゾーンのサンプルにはMonkhorst-Packのk点メッシュ(4 x 4 x 4)を使用した。また、エネルギーと力の収束値はそれぞれ  $2.0 \times 10^{-5}$  eV、 $5.0 \times 10^{-2}$  eV/Åとして、平面波エネルギーカットオフ値は 300eVから 1300eVまで変化させ収束性を吟味した。一方、THF中の会合状態を特定するために、まず、気相中メチルリチウム四量体から二量体二単位への解離エネルギー曲線を求めた。そのためにGaussian03 のMP2/6-31G (d)で部分最適化計算を実行し、更に得られたエネルギーには基底関数重ね合わせ誤差(BSSE)補正を施した。

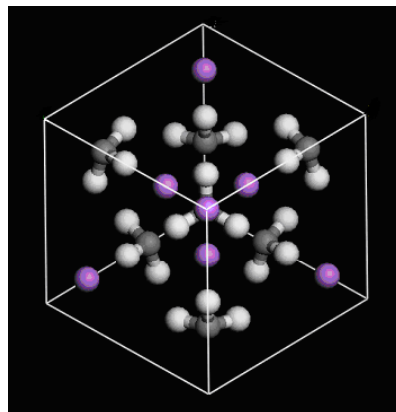


図1. 単位胞当りの結晶中メチルリチウム四量体二単位の構造(灰: 炭素、白: 水素、紫: リチウム、空間群 *I-43m* (no. 217)).

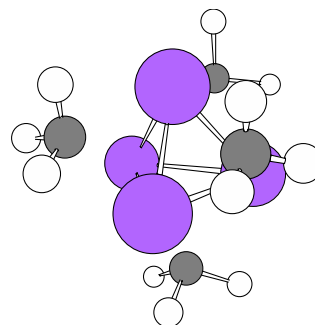


図2. 気相中における孤立メチルリチウム四量体の構造(点群  $T_d$ ).

表 1. 単位胞当りの結晶中メチルリチウム四量体のエネルギー (kcal/mol、エクリプス配座基準).

	エクリプス	スタaggerド
LDA/CA-PZ (CASTEP)	0.00	-1.57
LSDA/3-21G (Gaussian03)	0.00	-7.69

**【結果と考察】** CASTEP による LDA/CA-PZ での結晶構造の計算結果に関しては、平面波エネルギーカットオフ値 1300eV で単位胞当りのエネルギーが収束した。その時のエネルギー値はスタッガード配座がエクリップス配座よりも 1.57kcal/mol 安定であり、実験結果に対応している(表 1)。更に、Gaussian03 による LSDA/3-21G での構造最適化では、スタッガード配座が 7.69kcal/mol 安定となり、MO 計算では大きく改善され、我々の知る限り初めて実験事実[1]を理論計算で再現できた(表 1)[5]。

一方、気相中の孤立メチルリチウム四量体-二量体二単位間の解離過程のポテンシャルエネルギー曲線を図 3 に示す。図 3 より、 $r=1.72\text{\AA}$  の時、メチルリチウム四量体は最安定となる(図 2)。

また、図 3 の曲線を基に再調整した力場パラメータを用いた、THF 溶媒中メチルリチウム平衡構造を図 4 に示す。平衡化 MD 計算には、AMBER7.0 の Sander モジュールを用いて、三次元周期境界条件下で、1ns (時間刻み 0.5fs、2M ステップ)の NPT 一定計算(温度 300K)を実行した。今後は、図 3 で求めた反応座標に沿って解離自由エネルギー曲線を求め、当日は、その結果からメチルリチウム四量体および二量体二単位における、相対的安定性に関する報告をも行う予定である。

#### 【参考文献】

- [1](a) E. Weiss and E. A. C. Lucken, *J. Organomet. Chem.* **2** (1964) 197; (b) E. Weiss, T. Lambertsen, B. Schubert, J. K. Cockcroft and A. Wiedenmann, *Chem. Ber.* **123** (1990) 79.  
 [2] F. J. Landro, J. A. Gurak, J. W. Chinn, Jr. and R. J. Lagow, *J. Organomet. Chem.* **249** (1983) 1.  
 [3](a) O. Kwon, F. Sevin and M. L. McKee, *J. Phys. Chem. A* **105** (2001) 913; (b) E. Kaufmann, K. Raghavachari, A. E. Reed and P. v. R. Schleyer, *Organometallics* **7** (1988) 1597.  
 [4] 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.  
 [5] Y. Ohta, A. Demura, T. Okamoto, H. Hitomi and M. Nagaoka, *J. Phys. Chem. B* **110** (2006) 12640.

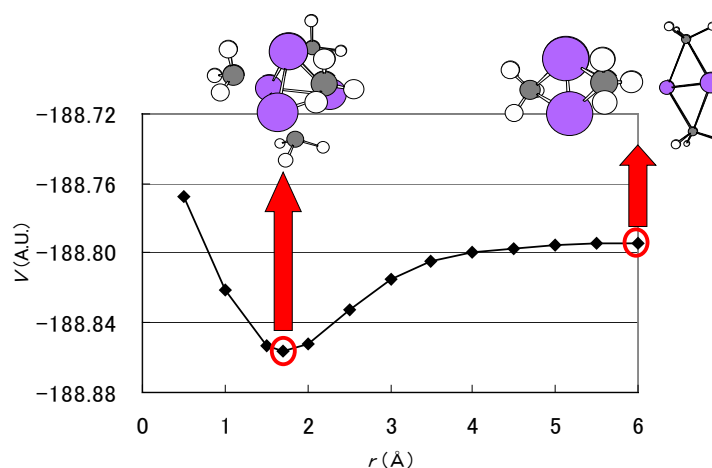


図 3. 気相中メチルリチウム四量体-二量体二単位間の解離過程に沿ったポテンシャルエネルギー曲線。横軸: 二量体の重心間距離  $r$  (Å)、縦軸: ポテンシャルエネルギー  $V$  (A.U.).

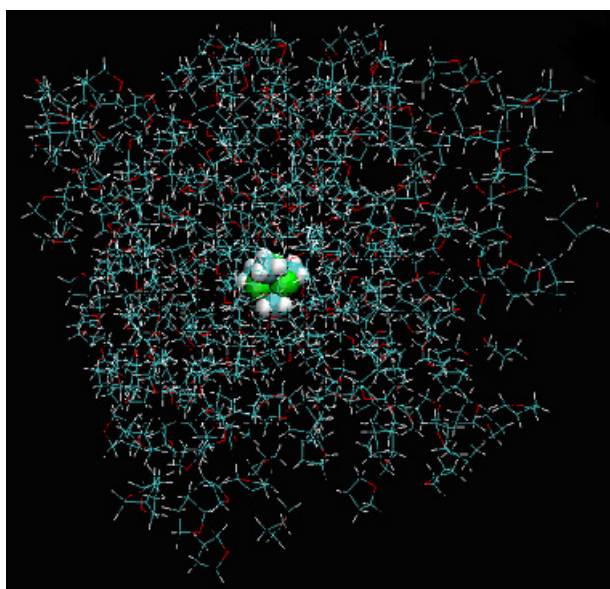


図 4. THF 溶媒中メチルリチウム平衡構造(この図で示したメチルリチウム四量体(単位胞内中心のボールで表したものは気相中での最安定構造に相当、THF 分子 293 個)。