

# ■弾力的な原子価をもつ超リチウム化分子

分子化学研究グループ

工 藤 博 司

## Flexible Valences in Hyperlithiated Molecules

Hiroshi KUDO

Research Group for Molecular Chemistry

Experimental discovery of the  $\text{Li}_3\text{O}$  molecule in the vapor over  $\text{Li}_2\text{O}$  crystals has opened a new research field of molecular science. The  $\text{Li}_3\text{O}$  molecule has nine valence electrons, exceeding normal valence expectation, but it is thermodynamically more stable than  $\text{Li}_2\text{O}$  of the octet molecule.

Theoretical calculations have predicted further the existence of such exotic molecules as  $\text{CLi}_6$ ,  $\text{Li}_4\text{O}$ ,  $\text{Li}_5\text{O}$ ,  $\text{Li}_3\text{S}$  and  $\text{Li}_4\text{S}$  with nine or more of valence electrons. These thermodynamically stable molecules with excess valence electrons are called "hyperlithiated molecule" or "hypervalent molecule".

### 1. はじめに

周期律表の第2周期元素（炭素、窒素、酸素など）の共有結合においては、原子価軌道に8個の電子が存在するときに熱力学的に最も安定な分子がつくられる。これはオクテット則として知られているもので、量子論的理説が進んだ今日においても、化学の常識としてなお捨て難い概念である。水素化物であるメタン( $\text{CH}_4$ )、アンモニア( $\text{NH}_3$ )、水( $\text{H}_2\text{O}$ )などの分子は例外なくこの基本則に従う。これらの分子の結合の様子を図1に示す。

しかし最近、水素化物の水素原子をリチウム原子で置き換えると、事情は一変することがわかった。リチウムは周期律表で水素と同じ1A属にある。リチウムの2s軌道の1個の電子は、水素の1s軌道電子と同じように振る舞い、 $\text{Li}_2\text{C}_2$ 、 $\text{Li}_3\text{N}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{LiF}$ などのように水素化物と類似の化合物をつくる。しかし、筆者らの実験<sup>1-5)</sup>およびSchleyerらの理論計算<sup>6-9)</sup>によって、形式的に9個の原子価電子をもつ $\text{Li}_3\text{O}$ や原子価電子が10個の $\text{CLi}_6$ のような奇妙な分子が熱力学的にも安定な状態で存在することが明らかになり、従来の化学結合論に一石を投じた。

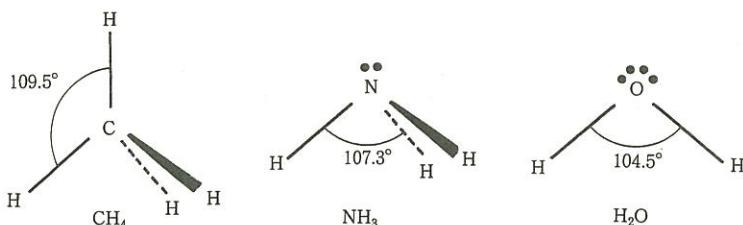


図1 メタン、アンモニアおよび水分子の構造

超リチウム化分子 (hyperlithiated molecule) と呼ばれるこれらの分子の結合状態の解明は化学結合論の新たな展開につながるものと高い関心が寄せられている。

## 2. $\text{Li}_3\text{O}$ : 超リチウム化分子の発見

筆者らは、核融合炉のトリチウム（三重水素）増殖物質として有望視されている酸化リチウム ( $\text{Li}_2\text{O}$ ) 結晶を  $1000 \sim 1200^\circ\text{C}$  に加熱し、高温における蒸発挙動を質量分析法によって調べていたとき、その平衡蒸気中に奇妙な化学種である  $\text{Li}_3\text{O}$  分子を見出した。この気体分子は、形式的に 9 個の原子価電子を有することになり、オクテット則を逸脱する。また、単なる電荷交換錯体やクラスター化合物とも考えにくいものであった。はじめは、原子価電子数 8 の分子イオン  $\text{Li}_3\text{O}^+$  ではないかと疑ったが、測定の結果  $4.5 \pm 0.2$  eV のイオン化ポテンシャルをもつ中性の分子であることがわかった。さらに、 $\text{Li}_3\text{O}$  分子が 1 個の Li 原子を失う解離エネルギー ( $212 \pm 42$  kJ/mol) の実測から、 $\text{Li}_3\text{O}$  がオクテット則に従う  $\text{Li}_2\text{O}$  よりも熱力学的に安定な分子であることを明らかにした<sup>1,2)</sup>。

この発見は理論研究の第一人者である Schleyer 教授らの興味をひき、計算化学的研究が行われた<sup>6)</sup>。その結果、この奇妙な分子の存在の妥当性が理論的にも裏付けられた。超リチウム化分子研究の出発点となつた  $\text{Li}_3\text{O}$  分子の構造を図 2 に示す。 $\text{Li}_3\text{O}$  の Li-O 平均結合距離 ( $1.661 \text{ \AA}$ ) は 8 個の原子価電子をもつ  $\text{Li}_3\text{O}^+$  に比べて短く、熱力学的にも安定な分子であることがわかる。

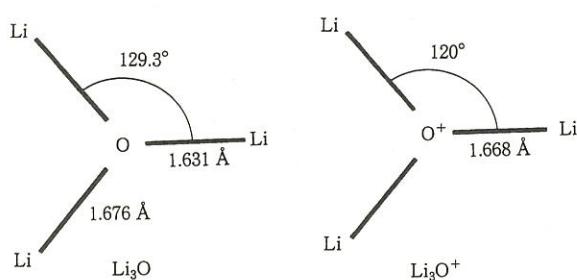
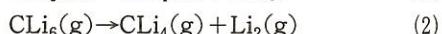
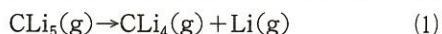


図 2  $\text{Li}_3\text{O}$  および  $\text{Li}_3\text{O}^+$  の構造（理論計算による）

## 3. 理論研究の進展と確認実験

Schleyer らはさらに理論的検討を進め、 $\text{Li}_3\text{O}$  分子だけではなく、他にも超リチウム化分子が存在することを理論的に予測した<sup>7-9)</sup>。すなわち、原子価電子数が 9 の  $\text{CLi}_5$ ,  $\text{Li}_3\text{N}$ ,  $\text{Li}_2\text{F}$ ,  $\text{Li}_3\text{S}$ ,  $\text{Li}_4\text{P}$ , 10 の  $\text{CLi}_6$ ,  $\text{Li}_5\text{N}$ ,  $\text{Li}_4\text{O}$ ,  $\text{Li}_3\text{F}$ ,  $\text{Li}_4\text{S}$ , 11 の  $\text{Li}_5\text{O}$ ,  $\text{Li}_4\text{F}$  などの存在の可能性が示された。中でも、 $\text{CLi}_5$  と  $\text{CLi}_6$  には理論研究者のみならず有機化学や有機金属化合物の研究者からも高い関心が寄せられた。

分子軌道法にもとづく理論計算によれば、 $\text{CLi}_5$  および  $\text{CLi}_6$  分子は図 3 に示すような対称性の良い構造を有し、オクテット則に従う  $\text{CLi}_4$  分子よりも熱力学的に安定な状態にある。すなわち、次式の解離反応はそれぞれ 226 および 273 kJ/mol の吸熱反応となる。



この理論的予測は原研での実験で確かめられた。クヌッセンセルと呼ぶ小さな孔（直径 0.3 mm）を開いた耐熱金属容器に炭化リチウム ( $\text{Li}_2\text{C}_2$ ) の結晶を詰め、真空中で  $700^\circ\text{C}$  以上に加熱すると、発生する蒸気がその細孔から噴き出す。この蒸気の中身を質量分析法で調べ、 $\text{CLi}_6$  分子の実存を確認した。また、共存する Li,  $\text{Li}_2$ ,  $\text{CLi}_3$ ,  $\text{CLi}_4$  などの平衡蒸気圧（分圧）の測定から(2)式の反応エネルギーとして  $274 \pm 11$  kJ/mol の値を得、理論計算の正しさを証明した。

我々の理論的考察によると<sup>10)</sup>、 $\text{Li}_3\text{S}$  の 9 個の原子価電子の配置は  $(5\text{a}_1)^2 (3\text{e})^4 (6\text{a}_1)^2 (7\text{a}_1)^1$ 、 $\text{Li}_4\text{S}$  の 10 個の原子価電子の配置は  $(6\text{a}_1)^2 (3\text{b}_1)^2 (7\text{a}_1)^2 (3\text{b}_2)^2 (8\text{a}_1)^2$  という分子軌道で表わされる。表現は難しいが、 $\text{Li}_3\text{S}$  の 5  $\text{a}_1$  軌道に 2 個、3  $\text{e}$  軌道に 4 個、6  $\text{a}_1$  軌道に 2 個と配置される合計 8 個の電子はオク

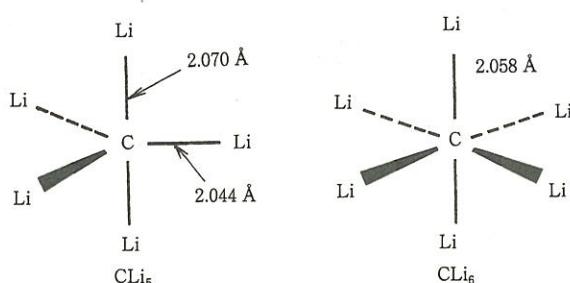


図 3  $\text{CLi}_5$  および  $\text{CLi}_6$  分子の構造（理論計算による）

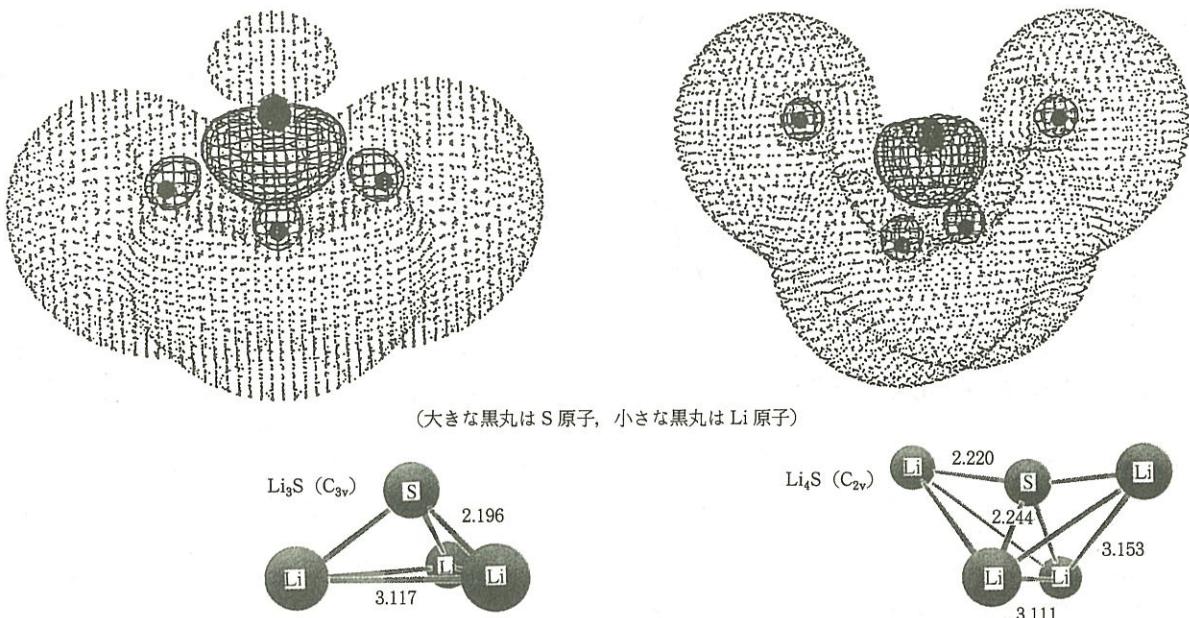


図4  $\text{Li}_3\text{S}$  および  $\text{Li}_4\text{S}$  分子の構造と最高被占軌道 (HOMO) の描象

テット則に従う  $\text{CLi}_4$  分子の場合と同様に S-Li 結合に寄与する。 $7 a_1$  軌道には、さらに 1 個の電子が存在し、Li-Li 結合に寄与し、 $\text{Li}_3\text{S}$  分子全体の安定性の向上に寄与していると考えられる。 $\text{Li}_4\text{S}$  では 2 個の電子が存在する  $8 a_1$  軌道が Li-Li 結合をつくり、分子全体を包み込むようにしてオクテット分子よりも安定な分子を形成すると考えてよい。その様子を図4に示す。

#### 4. 研究の今後の展開

$\text{Li}_3\text{O}$  分子の発見に始まった一連の研究で、 $\text{CLi}_6$ ,  $\text{Li}_4\text{O}$ ,  $\text{Li}_5\text{O}$ ,  $\text{Li}_3\text{S}$ ,  $\text{Li}_4\text{S}$ ,  $\text{Li}_4\text{P}$  など第2, 第3周期元素の超リチウム化分子の生成を確認し、その結合状態の解明を続けている。最近の計算化学的研究によると、リチウムに限らず他のアルカリ金属元素やベリリウム、マグネシウム、アルミニウムといった軽元素の化合物についても超原子価結合の存在が示唆されている。今後さらに、超原子価分子 (hypervalent molecule) の探索をおこなうとともに、分子ビーム分光実験による分子構造の決定と結合状態の解明をめざしている。

#### 参考文献

- 1) Kudo, H., Wu, C. H. and Ihle, H.R., J. Nucl. Mater., 78, 380 (1978).
- 2) Wu, C. H., Kudo H. and Ihle, H. R., J. Chem. Phys., 70, 1815 (1979).
- 3) Kudo, H. and Zmbov, K. F., Chem. Phys. Lett., 187, 77 (1991).
- 4) Kudo, H. Nature, 355, 432 (1992).
- 5) Kudo, H. and Wu, C. H., J. Nucl. Mater., 201, 261 (1993).
- 6) Schleyer, P. v. R. Würthwein E.-U. and Pople J. A., J. Am. Chem. Soc., 104, 5839 (1982).
- 7) Schleyer, P. v. R., "New Horizons of Quantum Chemistry," ed. Löwdin, F.-O. and Pullman, B., D. Reidel Publ., Dordrecht (1983) p. 95.
- 8) Schleyer, P. v. R., Würthwein, E. -U., Kaufmann, E., Clark, T. and Pople, J. A., J. Am. Chem. Soc., 105, 5930 (1984).
- 9) Rehm, E., Boldyrev, A.I. and Schleyer, P. v. R., Inorg. Chem., 31, 4834 (1993).
- 10) Kudo, H., Yokoyama K. and Wu, C. H., J. Chem. Phys. (1994) 印刷中.