

典型元素を活用した機能性材料の開発

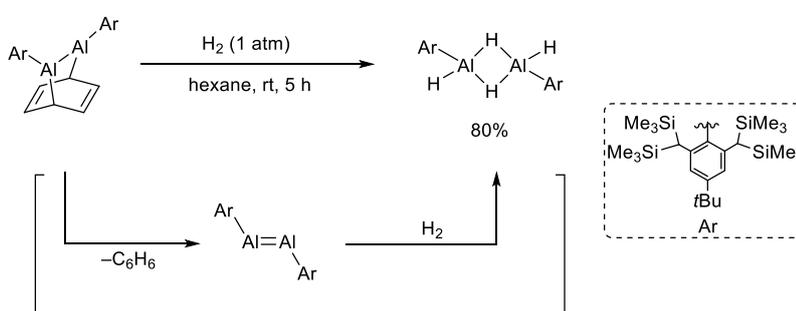
Development of functional materials by taking advantage of main group elements

茨城大学工学部生体分子機能工学科 吾郷 友宏

研究成果概要

本研究では京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステムを利用し、アルミニウム二重結合分子による水素分子活性化反応について量子化学計算を用いた検討を行った。

我々のグループでは、アルミニウム二重結合分子であるジアルメン (Ar-Al=Al-Ar) の性質に関する研究を行っており、これまでに温和な条件でのジアルメン発生法を開発している。さら



に本法を用いることで、ジアルメンと種々の有機・無機小分子や遷移金属錯体との反応を検討してきた。今回、ジアルメンと水素分子との反応において、常温・常圧で水素分子がジアルメンと反応し、ジヒドロアルマン二量体 ([ArAlH(μ-H)]₂) が高収率で得られることを見出した。

ジヒドロアルマン二量体の構造を明らかにするために、Gaussian 09 を用いた密度汎関数法 (DFT) による二量体の構造最適化と Al-H 伸縮振動数の予測を行い、さらに Gauge-independent atomic orbital (GIAO) 法による ¹H NMR 化学シフトの計算を行った。これらの計算結果を各種分光法および単結晶 X 線結晶構造解析と組み合わせることで、ジヒドロアルマン二量体の構造を明らかにした。DFT には B3PW91 を採用し、構造最適化と振動数計算には 6-31G(d) を、GIAO 計算には 6-311+G(2d,p) を基底関数に用いた。

ジヒドロアルマン二量体の最適化構造は X 線構造解析の結果と良い一致を示した。ATR 法で測定した固体状態での Al-H 伸縮振動数は、末端ヒドリド側で 1872 cm⁻¹、架橋ヒドリド側で 1358 cm⁻¹ であり、スケールリングを加味すると計算値 (1922, 1420 cm⁻¹) と近い値であった。また重ベンゼン中での ¹H NMR スペクトルでは、末端ヒドリドは 4.89 ppm、架橋ヒドリドは 4.49 ppm にシグナルを示し、これらの値も二量体についての計算値である 5.32 ppm および 5.15 ppm と比較的近い値であったことから、溶液中でも結晶構造と同様の二量体構造をとっていることがわかった。

発表論文 (謝辞あり)

“Activation of Dihydrogen by Masked Doubly Bonded Aluminum Species”, Koichi Nagata, Takahiro Murosaki, Tomomohiro Agou, Takahiro Sasamori, Tsukasa Matsuo, and Norihiro Tokitoh, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **55**(41), 12877-12880 (2016).