

3-2 理論研究系

分子基礎理論第一研究部門

永 瀬 茂 (教授) *)

A-1) 専門領域：理論化学、計算化学

A-2) 研究課題：

- a) 高周期元素の特性を利用した分子の設計と反応
- b) 分子の立体的な形と大きさを利用した分子設計と反応
- c) ナノスケールでの分子設計理論と計算システム

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 周期表には利用できる元素は80種類以上もあり、これらの組み合わせは多種多様な機能電子系の宝庫で無限の可能性を秘めている。炭素に代表されるように、安定な多重結合を容易に形成できることは第2周期元素の特性であるが、高周期の元素は多重結合(特に三重結合)を形成しないと考えられていた。(i) $\text{Na}_2[\text{Ar}^*\text{GaGaAr}^*]$ ($\text{Ar}^* = \text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-(C}_6\text{H}_2\text{-2,4,6-}i\text{-Pr}_3)_2$)のX線構造解析によると、Ga-Ga結合距離は記録的に短い値を示すので、ガリウム原子の初めての三重結合例として世界中で大きな話題となったが、系統的な理論研究により結合の本性を解明することに成功した。(ii) かさ高い置換基を導入することにより、典型元素化学で最近の大きな関心であるケイ素-ケイ素三重結合をもつ安定な分子設計の理論予測をした。同様な予測をゲルマニウム-ゲルマニウム三重結合やスズ-スズ三重結合でもおこない合成実験への重要な指針を与えた。(iii) 小員環に取りこめられたケイ素-ケイ素二重結合とゲルマニウム-ゲルマニウム二重結合の特異な構造と反応を実験と共同して明らかにした。(iv) ポリフィリン骨格に閉じ込められた超原子価結合を明らかにした。
- b) 中空の球状構造をもつフラーレンは、炭素ナノ素材としてばかりでなく内部に原子や分子を取り込むホスト分子としても有用である。特に、金属原子を内包したフラーレンは新しい機能分子として注目されている。(i) フラーレンの光誘導によりビスシリル化およびビスゲルミル化の高選択的反応を明らかにした。(ii) フラーレン化学において長年の課題であった La@C_{82} 異性体および Pr@C_{82} 異性体の構造を初めて解明して電子特性を明らかにした。同様な研究を Ca@C_{82} や $\text{La}_2\text{@C}_{80}$ でも行なった。(iii) 4原子クラスター $\text{Sc}_{3-n}\text{La}_n\text{N}$ ($n = 0\text{--}3$)を内包する $\text{Sc}_{3-n}\text{La}_n\text{N@C}_{80}$ の構造と電子状態を系統的に明らかにして、内部回転の動的挙動と生成機構を解明した。(iv) これまでに確立されてきた孤立五員環則を破る Mg@C_{72} の構造探索を行なった。(v) 金属内包フラーレンは、空フラーレンと同様に安定な誘導体に化学変換できることを実験と共同して明らかにした。(vi) フラーレンに類似した多環状の球状構造をもつ新しい分子の空孔への銅、銀、金イオンの取り込みを明らかにした。
- c) 望む構造、物性、機能をもつナノ分子を自由にデザインして組み立てるために有用な分子理論と計算システムの開発をめざしている。

B-1) 学術論文

- Y. SASAKI, M. FUJITSUKA, O. ITO, Y. MAEDA, T. WAKAHARA, T. AKASAKA, K. KOBAYASHI, S. NAGASE, M. KAKO and Y. NAKADAIRA**, “Photoinduced Electron-Transfer Reactions between C₆₀ and Cyclic Disiliranes (c-R₂Si-X-SiR₂; X = SiR₂, CH₂, O, NPh, S),” *Heterocycles* **54**, 777 (2001).
- K. KOBAYASHI, N. TAKAGI and S. NAGASE**, “Do Bulky Aryl Groups Make Stable Silicon–Silicon Triple Bonds Synthetically Accessible?” *Organometallics* **20**, 234 (2001).
- K. KUBOZONO, Y. TAKABAYSHI, S. KASHINO, M. KONDO, T. WAKAHARA, T. AKASAKA, K. KOBAYASHI, S. NAGASE, S. EMURA and K. YAMAMOTO**, “Structure of La₂@C₈₀ Studied by La K-edge XAFS,” *Chem. Phys. Lett.* **335**, 163 (2001).
- T. YOSHIDA, Y. KUWATANI, K. HARA, M. YOSHIDA, H. MATSUYAMA, M. IYODA and S. NAGASE**, “Copper(I), Silver(I), and Gold(I) Complexes of All-Z-Tribenzo[12]annulene,” *Tetrahedron Lett.* **42**, 53 (2001).
- T. AKASAKA, T. WAKAHARA, S. NAGASE, K. KOBAYASHI, M. WALCHLI, K. YAMAMOTO, M. KONDO, S. SHIRAKURA, Y. MAEDA, T. KATO, M. KAKO, Y. NAKADAIRA, X. GAO, E. V. CAEMELBECKE and K. M. KADISH**, “Structural Determination of the La@C₈₂ Isomer,” *J. Phys. Chem. B* **105**, 2971 (2001).
- N. TAKAGI, M. W. SCHMIDT and S. NAGASE**, “Ga–Ga Multiple Bond in Na₂[Ar*GaGaAr*] (Ar* = C₆H₃-2,6-(C₆H₂-2,4,6-*i*-Pr₃)₂),” *Organometallics* **20**, 1646 (2001).
- S. HINO, K. UMISHIMA, K. IWASAKI, M. AOKI, K. KOBAYASHI, S. NAGASE, T. J. S. DENNIS, T. NAKANE and H. SHINOHARA**, “Ultraviolet Photoelectron Spectra of Metallofullerenes: Two Ca@C₈₂ Isomers,” *Chem. Phys. Lett.* **337**, 65 (2001).
- H. INOUE, H. YAMAGUCHI, S. IWAMATSU, T. UOZAKI, T. SUZUKI, T. AKASAKA, S. NAGASE and S. MURATA**, “Photooxygenative Partial Ring Cleavage of Bis(fulleroid): Synthesis of a Novel Fullerene Derivative with a 1,2-membered Ring,” *Tetrahedron Lett.* **42**, 895 (2001).
- Y. MAEDA, T. WAKAHARA, T. AKASAKA, M. FUJITSUKA, O. ITO, K. KOBAYASHI and S. NAGASE**, “Metal-Free Bis-Silylation and Bis-Germylation: C₆₀-Sensitized Reaction of Unsaturated Compounds with Disilirane and Digermirane,” *Recent Res. Devel. Organic Chem.* **5**, 151 (2001).
- Z. SLANINA, X. ZHAO, X. GRABULEDA, M. OZAWA, F. UHLIK, P. IVANOV, K. KOBAYASHI and S. NAGASE**, “Mg@C₇₂ MNDO/d Evaluation of the Isomeric Composition,” *J. Mol. Graphics Mod.* (a special issue for Prof. Osawa) **19**, 252 (2001).
- K. KOBAYASHI, Y. SANO and S. NAGASE**, “Theoretical Study of Endohedral Metallofullerenes: Sc_{3-n}La_nN@C₈₀ (n = 0–3),” *J. Comput. Chem.* (a special issue for Prof. Schleyer) **22**, 1353 (2001).
- K. -Y. AKIBA, R. NADANO, W. SATOH, Y. YAMAMOTO, S. NAGASE, Z. OU, X. TAN and K. M. KADISH**, “Synthesis, Structure, Electrochemistry, and Spectroelectrochemistry of Hypervalent Phosphorus (V) Octaethylporphyrins and Theoretical Analysis of the Nature of the PO Bond in P(OEP)(CH₂CH₃)(O),” *Inorg. Chem.* **40**, 5553 (2001).
- M. ICHINOHE, Y. ARAI, A. SEKIGUCHI, N. TAKAGI and S. NAGASE**, “A New Approach to the Synthesis of Unsymmetrical Disilenes and Germasilene: Unusual ²⁹Si NMR Chemical Shifts and Regiospecific Methanol Addition,” *Organometallics* **20**, 4141 (2001).

M. IYODA, K. NAKAO, T. KONDO, Y. KUWATANI, M. YOSHIDA, H. MATSUYAMA, K. FUKAMI and S. NAGASE, “[6.6](1,8)Naphthalenophane Containing 2,2'-bithienyl-5,5'-ylene Bridges,” *Tetrahedron Lett.* **42**, 6869 (2001).

N. TAKAGI and S. NAGASE, “A Silicon-Silicon Triple Bond Surrounded by Bulky Terphenyl Groups,” *Chem. Lett.* (Dedicated to Prof. Sakurai) 966 (2001).

A. HAN, T. WAKAHARA, Y. MAEDA, Y. NIINO, T. AKASAKA, K. YAMAMOTO, M. KAKO, Y. NAKADAIRA, K. KOBAYASHI and S. NAGASE, “Photochemical Cycloaddition of C_{78} with Disilirane,” *Chem. Lett.* (Dedicated to Prof. Sakurai) 974 (2001).

M. KIMURA and S. NAGASE, “The Quest of Stable Silanones. Substituent Effects,” *Chem. Lett.* (Dedicated to Prof. Sakurai) 1098 (2001).

N. TAKAGI and S. NAGASE, “Substituent Effects on Germanium-Germanium and Tin-Tin Triple Bonds,” *Organometallics* **20**, 5498 (2001).

M. IYODA, M. HASEGAWA, Y. KUWATANI, H. NISHIKAWA, K. FUKAMI, S. NAGASE and G. YAMAMOTO, “Effects of Molecular Association in the Radical-Cations of 1,8-Bis(ethylenedithiotetrathiafulvalenyl)naphthalene,” *Chem. Lett.* 1146 (2001).

K. GOTO, Y. HINO, Y. TAKAHASHI, T. KAWASHIMA, G. YAMAMOTO, N. TAKAGI and S. NAGASE, “Synthesis, Structure, and Reactions of the First Stable Aromatic S-Nitrosothiol Bearing a Novel Dendrimer-type Steric Protection Group,” *Chem. Lett.* (Dedicated to Prof. Sakurai) 1204 (2001).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

K. KOBAYASHI, Y. SANO and S. NAGASE, “Theoretical Study on the Structure and Electronic Properties of $Sc_{3-n}Ln_nN@C_{80}$ ($n = 0-3$),” *Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials*, K. Kadish, P. V. Kamat and D. Guldi, Eds., The Electrochemical Society, Inc., Pennington, **11**, 313-322 (2001).

T. AKASAKA, T. WAKAHARA, M. KONDO, S. SHIRAKURA, Y. MAEDA, S. NAGASE, K. KOBAYASHI, M. WALCHLI, K. YAMAMOTO, T. KATO, M. KAKO, Y. NAKADAIRA, X. GAO, E. V. CAEMELBECKE and K. M. KADISH, “Chemistry of Endohedral Metallofullerene Ions: Structural Determination of the $La@C_{82}$ Isomer,” *Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials*, K. Kadish, P. V. Kamat and D. Guldi, Eds., The Electrochemical Society, Inc., Pennington, **11**, 323-331 (2001).

Z. SLANINA, X. ZHAO, F. UHLIK, K. KOBAYASHI, S. NAGASE and L. ADAMOWICZ, “ $Mg@C_{72}$ Endohedrals: MNDO/d Computations of the Isomeric Composition,” *Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials*, K. Kadish, P. V. Kamat and D. Guldi, Eds., The Electrochemical Society, Inc., Pennington, **11**, 332-340 (2001).

B-3) 総説、著書

若原孝次、赤坂 健、小林 郁、永瀬 茂, 「金属内包フラーレン化学の最前線——常磁性から反磁性へ」, *化学* **56**, 60-61 (2001).

B-4) 招待講演

K. KOBAYASHI and S. NAGASE, “Structures and Electronic Properties of $\text{Sc}_n\text{La}_{3-n}\text{N}@C_{80}$. A Theoretical Study,” The 199th Electrochemical Society, Washington DC (U. S. A.), March 2001.

S. NAGASE, “Triple Bonds between Heavier Group 14 Elements. A Theoretical Approach,” The 10th Japan-Korea Joint Symposium on Organometallic and Coordination Chemistry, Tsukuba (Japan), June 2001.

永瀬 茂, 「分子の設計と反応の理論と計算 ― 実験とのインタープレイ」, 第33回構造有機化学若手の会夏の学校, 京都, 2001年7月.

B-6) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

WATOC(世界理論化学学会)委員.

化学技術戦略推進機構計算化学分科委員.

学会の組織委員

第4回理論化学討論会幹事.

第12回有機ケイ素化学国際会議組織委員.

第15回リン化学国際会議組織委員.

学会誌編集委員

Silicon Chemistry, Subject Editors.

科学研究費の研究代表者、班長等

特定領域研究実施グループ, 研究計画代表者.

B-7) 他大学での講義、客員

東京大学大学院工学系研究科, 「応用化学特論第3」, 2001年7月.

千葉大学理学部化学科, 「計算機有機化学」, 2001年9月.

C) 研究活動の課題と展望

新素材開発において, 分子の特性をいかにしてナノスケールの機能として発現させるかは最近の課題である。このために, 炭素を中心とする第2周期元素ばかりでなく大きな可能性をもつ高周期元素およびナノ構造の特性を最大限に活用することが重要である。サイズの大きい分子はさまざまな形状をとれるので, 形状の違いにより電子, 光, 磁気特性ばかりでなく, 空孔の内径を調節することによりゲスト分子との相互作用と取り込み様式も大きく変化させることができる。これらの骨格に異種原子や高周期元素を加えると, 変化のバリエーションを飛躍的に増大させることができる。ナノスケールでの分子設計理論とコンピューターシミュレーション法を確立し, 高い分子認識能をもつナノ分子カプセル, 機能性超分子, 疑似タンパク質, デンドリマーおよび伝導性共役高分子を開発する。現在の量子化学的手法は, 小さな分子の設計や構造, 電子状態, 反応を精度よく取り扱えるが, ナノスケールでの取り扱いには進展が望まれている。

※)2001年4月1日着任