

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から生まれる新しい結合と相互作用は機能発現に無限の可能性を秘めている。分子の特性は、元素の組み合わせばかりでなく、立体的な形状とサイズおよび柔軟さにも大きく支配される。サイズの大きな分子が作る空間は新しい反応場としても利用できる。本研究では、第2周期元素ばかりでなく、高周期元素の特異な結合と相互作用およびナノ構造の特性を最大限に活用して、望む構造、電子状態、機能をもつ分子の開拓と構築を行なう。また、これらの合理的な設計と解析を可能にする分子理論と高速並列計算システムの開発と確立を行なう。本年度の主な成果を以下に要約する。(i) 長年の課題である、安定なケイ素-ケイ素三重結合をもつ分子の例として、電子供与性の巨大なシリル基に取り囲まれた $(t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{MeSiSi}\equiv\text{SiSiMe}-(\text{Si}t\text{Bu}_3)_2$ は単離可能であり、非常に短い三重結合距離をもつことを明らかにした。(ii) ゲルマニウム-ゲルマニウム二重結合を骨格に含むハロゲン置換シクロゲルメンのシス-ベント構造の電子効果を明らかにした。(iii) 最も重いビスマス-ビスマス二重結合分子の構造に及ぼすかさ高い置換基の効果を明らかにした。同様な理論研究をかさ高い置換基に保護されたリン-ビスマス二重結合分子でも行なった。(iv) 新規なリンの超原子価分子 (spirophosphoranes や 5-carbaphosphatranes) の結合の本性、構造、反応性を明らかにした。(v) $\text{La}@C_{82}$ や $\text{Sc}_2@C_{84}$ などの金属内包フラレーンの炭素ケージと捕獲された金属の振動モードを理論計算して、動的挙動を明らかにした。また $\text{Pr}@C_{82}$ のイオン化と構造決定を行なった。(vi) フラレーン科学で確立されてきた孤立5員環則を満足しない $\text{Sc}_2@C_{66}$ の安定な構造を理論予測した。この理論予測した構造は、粉末X線解析とMEM法によって提案された構造より100 kcal/mol近くも安定であるばかりでなく、実測された ^{13}C -NMRスペクトルともよく一致する。(vii) ケイ素やゲルマニウムのクラスターは炭素クラスターとは異なり球状構造をとらないが、どのような金属で内部ドーピングすると球状構造が安定になるかを研究した。(viii) ナノスケールの空孔をもつボウル型分子を設計して、生体反応の活性中間体であるS-ニトロソチオール等を安定化して、構造と反応性を明らかにした。また、チトクロムP450の活性部位の触媒機構におよぼす配位子と中心金属の効果を明らかにした。(ix) 電子相関を含めた計算に有力なab initio 分子軌道のMP2 (second-order Møller-Plesset perturbation) 法および密度汎関数法の高速並列計算アルゴリズムの開発をPCクラスターを用いて行なった。

B-1) 学術論文

- A. SEKIGUCHI, Y. ISHIDA, N. FUKAYA, M. ICHINOHE, N. TAKAGI and S. NAGASE**, “The First Halogen-Substituted Cyclotrigermenes: A Unique Halogen Walk over the Three-Membered Ring Skeleton and Facial Stereoselectivity in the Diels-Alder Reaction,” *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 1158 (2002).
- T. SASAMORI, N. TAKEDA, M. FUJIO, M. KIMURA, S. NAGASE and N. TOKITOH**, “Synthesis and Structure of the First Stable Phosphabismuthene,” *Angew. Chem. Int. Ed.* **41**, 139 (2002).
- J. KOBAYASHI, K. GOTO, T. KAWASHIMA, M. W. SCHMIDT and S. NAGASE**, “Synthesis, Structure, and Bonding Properties of 5-Carbaphosphatranes: A New Class of Main Group Atrane,” *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 3703 (2002).
- T. SASAMORI, Y. ARAI, N. TAKEDA, R. OKAZAKI, Y. FURUKAWA, M. KIMURA, S. NAGASE and N. TOKITOH**, “Syntheses, Structures and Properties of Kinetically Stabilized Distibenes and Dibismuthenes, Novel Doubly Bonded Systems between Heavier Group 15 Elements,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.* (headline article) **75**, 661 (2002).
- T. WAKAHARA, A. HAN, Y. NIINO, Y. MAEDA, T. AKASAKA, T. SUZUKI, K. YAMAMOTO, M. KAKO, Y. NAKADAIRA, K. KOBAYASHI and S. NAGASE**, “Silylation of Higher Fullerenes,” *J. Mater. Chem.* **12**, 2061 (2002).
- T. WAKAHARA, S. OKUBO, M. KONDO, Y. MAEDA, T. AKASAKA, M. WAELCHLI, M. KAKO, K. KOBAYASHI, S. NAGASE, T. KATO, K. YAMAMOTO, X. GAO, E. V. CAEMELBECKE and K. M. KADISH**, “Ionization and Structural Determination of the Major Isomer of $\text{Pr}@\text{C}_{82}$,” *Chem. Phys. Lett.* **360**, 235 (2002).
- K. KOBAYASHI and S. NAGASE**, “A Stable Unconventional Structure of $\text{Sc}_2@\text{C}_{66}$ Found by Density Functional Calculations,” *Chem. Phys. Lett.* **362**, 373 (2002).
- T. WAKAHARA, Y. NIINO, T. KATO, Y. MAEDA, T. AKASAKA, M. T. H. LIU, K. KOBAYASHI and S. NAGASE**, “A Non-Spectroscopic Method to Determine the Photolytic Decomposition Pathways of 3-Chloro-3-alkyldiazirine; Carbene, Diazo and Rearrangement in Excited State,” *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 9465 (2002).
- N. TAKAGI and S. NAGASE**, “Theoretical Study of an Isolable Compound with a Short Silicon-Silicon Triple Bond, $(\text{tBu}_3\text{Si})_2\text{MeSiSi}=\text{SiSiMe}(\text{Si}t\text{Bu}_3)_2$,” *Eur. J. Inorg. Chem.* 2775 (2002).
- N. TOKITOH, T. SASAMORI, N. TAKEDA and S. NAGASE**, “Systematic Studies on Homo- and Heteronuclear Doubly Bonded Compounds of Heavier Group 15 Elements,” *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **177**, 1473 (2002).
- K. -Y. AKIBA, S. MATSUKAWA, T. ADACHI, Y. YAMAMOTO, S. Y. RE and S. NAGASE**, “Effect of $\sigma^*_{\text{P-O}}$ Orbital on Structure, Stereomutation, and Reactivity of C-Apical O-Equatorial Spirophosphoranes,” *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **177**, 1671 (2002).
- K. GOTO, J. KOBAYASHI, T. KAWASHIMA, M. W. SCHMIDT and S. NAGASE**, “Bonding Properties of 5-Carbaphosphatranes,” *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **177**, 2037 (2002).
- N. TOKITOH, K. HATANO, T. SASAKI, T. SASAMORI, N. TAKEDA, N. TAKAGI and S. NAGASE**, “Synthesis and Isolation of the First Germacyclopropabenzene: A Study to Elucidate the Intrinsic Factor for the Ring Deformation of Cyclopropabenzene Skeletons,” *Organometallics* **21**, 4309 (2002).
- S. MATSUKAWA, S. KOJIMA, K. KAJIYAMA, Y. YAMAMOTO, K. -Y. AKIBA, S. RU and S. NAGASE**, “Characteristic Reactions and Properties of C-Apical O-Equatorial (O-cis) Spirophosphoranes: Effect of the $\sigma^*_{\text{P-O}}$ Orbital in the Equatorial Plane and Isolation of a Hexacoordinate Oxaphosphetane as an Intermediate of the Wittig Type Reaction of 10-P-5 Phosphoranes,” *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 13154 (2002).

Y. NIINO, T. WAKAHARA, T. AKASAKA, M. T. H. LIU, K. KOBAYASHI and S. NAGASE, “Photochemical Decomposition of Pyrazoline Produced in the Reaction of C₆₀ with Diazoadamantane,” *ITE Letters on Batteries, New Tecnology & Medicine* 3, 60 (2002).

B-3) 総説、著書

永瀬 茂, 平尾公彦, 岩波講座現代化学への入門17「分子理論の展開」, 岩波書店 (2002).

小林 郁, 「金属内包フラーレン——新規な構造の予測から設計へ——」, *月刊化学工業* 53, 617–622 (2002).

T. AKASAKA and S. NAGASE, Eds., “Endofullerenes: A New Family of Carbon Clusters,” Kluwer Academic Publishers; Dordrecht (2002).

K. KOBAYASHI and S. NAGASE, “Structures and Electronic Properties of Endohedral Metallofullerenes,” in *Endofullerenes: A New Family of Carbon Clusters*, T. Akasaka and S. Nagase, Eds., Kluwer Academic Publishers; Dordrecht, Chapter 4, 99–120 (2002).

T. WAKAHARA, T. AKASAKA, K. KOBAYASHI and S. NAGASE, “Chemical Properties of Endohedral Metallofullerene and Its Ions,” in *Endofullerenes: A New Family of Carbon Clusters*, T. Akasaka and S. Nagase, Eds., Kluwer Academic Publishers; Dordrecht, Chapter 11, 231–251 (2002).

Z. SLANINA, F. UHLIK, K. KOBAYASHI and S. NAGASE, “Excited Electronic States and Stabilities of Isomeric Fullerenes,” in *The Exciting World of Nanocages and Nanotubes*, P. Kamat, D. Guldi and K. Kadish, Eds., The Electrochemical Society, Inc.; Pennington, NJ, 12, 739–747 (2002).

B-4) 招待講演

S. NAGASE, “Recent Advances in Multiple Bonding between Heavier Main Group Elements,” 6th World Congress of Theoretical Oriented Chemists, Lugano (Switzerland), August 2002.

永瀬 茂, 「ナノサイエンスと計算化学」, NEC C&Cシステム研究会, 東京, 2002年12月.

永瀬 茂, 「高周期元素間の多重結合の最近の進展」セミナー, 2002年12月.

小林 郁, 「金属内包フラーレンの理論予測」, 分子研研究会「高精度大規模理論計算が開く新しい分子科学」, 岡崎, 2002年11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.

学会の組織委員

第4回理論化学討論会幹事.

分子研研究会「高精度大規模理論計算が開く新しい分子科学」主催.

分子構造総合討論会運営委員会幹事.

フラーレン・ナノチューブ研究会幹事.

フラーレン若手の会世話人代表(小林 郁)

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

九州大学大学院理学研究科, 集中講義「分子の理論と計算——基礎から応用」, 2002年11月.

千葉大学理学部化学科, 集中講義「計算機有機化学」, 2002年12月.

筑波大学先端学際領域研究センター, 併任教授, 2002年11月-.

筑波大学TARAセンター, 客員研究員, 2002年1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分子の設計と反応が重要である。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。これらの分子を効率的に合成実現するためには、従来のように小さい分子から順次組み上げていくのではなく、自己集合的に一度に組織化する機構の解明と理論予測はきわめて重要である。また、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飛躍的な進展が望まれている。