

【研究課題名】

感応性高配位典型元素化合物の創製と反応

【各研究項目の連携状況】

領域内の他の研究グループとの連携状況（予定を含む）について、①簡略化した共同研究内容②連携研究代表者姓（研究項目班）③共著論文の有無（件数）を研究内容毎に記載

山本陽介

①16族元素ラジカルの合成と蓄電機能，②中野雅由（A01），中野秀之（研究協力者），関口章（A02），古川貢（A02），③有(1)

①チチバビン炭化水素骨格と等電子構造をもつ分子系であるビス(アクリジン)二量体の合成と二光子吸収スペクトル，②中野雅由（A01），鎌田賢司（A01），古川貢（A02），③有(1)

①新規一重項カルベン-遷移金属作対の構造解析，②箕浦真生(A01)，③有(1)

中野 雅由

①チチバビン炭化水素骨格と等電子構造をもつ分子系の電子構造と光物性の理論予測、②山本陽介（A01）、鎌田賢司(A01)，③有(1)

①Si-Si結合系の構造・電子状態・光物性の理論予測、②岩本武明（A01）、③無

【研究費の使用状況（設備の有効活用、研究費の効果的使用）】

山本陽介

本研究は、新規化合物合成が主眼であり、超原子価16族元素ラジカルおよびチチバビン炭化水素骨格と等電子構造をもつ分子系であるビス(アクリジン)二量体の合成などのための試薬やガラス器具・NMR測定用重溶媒などに使用した。また、国内外で学会発表などを行ったので旅費を使用した。

中野雅由

前年度に引き続き、分子内電荷移動性と開殻性を併せ持つ特異な電子構造を有する化合物や高周期典型元素を含む開殻性化学種の構造・電子状態と光機能との相関を解析するために、新たに高速計算機サーバを3台整備した。これより、山本陽介（A01）、鎌田賢治（A01）、岩本武明（A01）との共同研究を推進することができ、新しい電荷移動性を有する開殻種の電子構造と光物性について興味深い成果を得ることに成功した。

【原著論文】

山本 陽介

1. ©T. Hirofuji, T. Ikeda, T. Haino, Y. Yamamoto, *A. Kawachi, “Synthesis of Pentacene-type Silaborin

via Double Dehydrogenative Cyclization of 1,4-Diboryl-2,5-disilylbenzene” *Chemistry-A European Journal.*, **22**, 9734 – 9739 (2016)

2. *W. E. Piers, D. M. Spasyuka, J. Borau-Garcia, J. D. Smith, J. R. Logan, L. E. Doyle, R. J. Burford, S. Sugawara, C. Ohnita, Y. Yamamoto, “Cationic mono and dicarbonyl pincer complexes of rhodium and iridium to assess the donor properties of PCcarbeneP ligands” *Dalton Trans.*, **45**(2), 12669-12679 (2016).
3. S. Morisako, R. Shang, *Y. Yamamoto, “Synthesis of a Sterically Demanding Dispiro-piperidine and its Application in Monoamido-dialkyl Zincite Complexes” *Inorg. Chem.*, **55**(20), 10767– 10773 (2016).
4. A. Tamaki, *S. Kojima, Y. Yamamoto, “Examination of Pyridazine as a Possible Scaffold for Nucleophilic Catalysis”, *J. Org. Chem.*, **81**(19), 8710–8721 (2016).
5. ©S.-i. Fuku-en, J. Yamamoto, K. Furukawa, D. Hashizume, N. Kawata, *Y. Yamamoto, “Oxidation of Allenes Bearing 1,8-Diphenoxy or Diaryloxyacridene Moieties,” *J. Phys. Org. Chem.*, **30**, e3665 (2017).

中野雅由

1. G. E. Rudebusch, J. L. Zafra, K. Jorner, K. Fukuda, J. L. Marshall, I. Arrechea-Marcos, G. L. Espejo, R. P. Ortiz, C. J. Gómez-García, L. N. Zakharov, *M. Nakano, *H. Ottosson, *J. Casado, *M. M. Haley, “Diindeno-fusion of an anthracene as a design strategy for stable organic biradicals,” *Nat. Chem.*, **8**, 753-759 (2016).
2. S. Ito, T. Nagami, *M. Nakano, “Design Principles of Electronic Couplings for Intramolecular Singlet Fission in Covalently-linked Systems,” *J. Phys. Chem. A*, **120**, 6236-6241 (2016).
3. S. Takamuku, Y. Kitagawa, T. Nagami, J. Fujiyoshi, B. Champagne, *M. Nakano, “Origin of the Enhancement of the Second Hyperpolarizabilities of Metal–Carbon Bonds,” *J. Phys. Chem. A*, **120**, 6838-6845 (2016).
4. G. E. Rudebusch, J. L. Zafra, M. Peña-Alvarez, G. L. Espejo, S. N. Spisak, K. Fukuda, Z. Wei, *M. Nakano, *M. A. Petrukhina, *J. Casado, *M. M. Haley, “A Biradical Balancing Act: Redox Amphoterism in a Diindenoanthracene Derivative Results from Quinoidal Acceptor and Aromatic Donor Motifs,” *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 12648-12654 (2016).
5. *S. Muhammad, *M. Nakano, A. G. Al-Sehemi, Y. Kitagawa, A. Irfan, A. R. Chaudhry, R. Kishi, S. Ito, K. Yoneda, K. Fukuda, “The Role of Singlet Diradical Character in Carbon Nanomaterials: a Novel Hot Spot for Efficient Nonlinear Optical Materials,” *Nanoscale*, **8**, 17998-18020 (2016).
6. *M. Nakano, S. Ito, T. Nagami, Y. Kitagawa, T. Kubo, “Quantum Master Equation Approach to Singlet Fission Dynamics of Realistic/Artificial Pentacene Dimer Models: Relative Relaxation Factor Analysis,” *J. Phys. Chem. C*, **120**, 22803-22815 (2016).

【新聞等の媒体掲載，学術雑誌表紙掲載等】

中野雅由

Inside back cover

S. Ito, T. Nagami, M. Nakano*, “Singlet Fission in Pancake-Bonded Systems” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 5737-5745, 2017. DOI: 10.1039/C6CP07641F

S. Muhammad*, M. Nakano*, A. G. Al-Sehemi, Y. Kitagawa, A. Irfan, A. R. Chaudhry, R. Kishi, S. Ito, K. Yoneda, K. Fukuda, “The Role of Singlet Diradical Character in Carbon Nanomaterials: a Novel Hot Spot for Efficient Nonlinear Optical Materials” *Nanoscale*, **8**, 17998–18020, 2016.

WIREs Computational Molecular Science に掲載された論文「開殻一重項系の非線形光学特性」が、2016年の WIREs CMS のアクセス数のトップ 10 に選ばれました。

<http://wires.wiley.com/WileyCDA/WiresCollection/id-43.html>

M. Nakano*, B. Champagne, “Nonlinear optical properties in open-shell molecular systems”

WIREs Comput Mol Sci **6**, 198-210 (2016). DOI: 10.1002/wcms.1242

「ジインデノアントラセン誘導体のレドックス両性に関するビラジカル均衡作用」についての論文が JACS Spotlights に取り上げられました。

G. E. Rudebusch, G. L. Espejo, J. L. Zafra, M. Peña-Alvarez, S. N. Spisak, K. Fukuda, Z. Wei, M. Nakano*, M. A. Petrukhina*, J. Casado*, M. M. Haley* “A Biradical Balancing Act: Redox Amphoterism in a Diindenoanthracene Derivative Results from Quinoidal Acceptor and Aromatic Donor Motifs” *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 12648–12654 2016. DOI: 10.1021/jacs.6b07882

Nature Chemistry 誌に掲載された「安定有機ビラジカルの設計戦略としてのアントラセンのジインデノ縮合」についての論文が SYNFACTS に紹介されました。

G. E. Rudebusch, J. L. Zafra, K. Jorner, K. Fukuda, J. L. Marshall, I. Arrechea-Marcos, G. L. Espejo, R. P. Ortiz, C. J. Gómez-García, L. N. Zakharov, M. Nakano*, H. Ottosson*, J. Casado*, M. M. Haley* “Diindeno-Fusion of an Anthracene as a Design Strategy for Stable Organic Biradicals” *Nat. Chem.* **8**, 753–759 (2016). DOI:10.1038/nchem.2518.

Nature Chemistry に掲載された論文「安定有機ビラジカルの設計戦略としてのアントラセンのジインデノ縮合」が、2016年の Nature Chemistry のオルトメトリクス (学術論文影響度評価指数) の top10 に選ばれました。

G. E. Rudebusch, J. L. Zafra, K. Jorner, K. Fukuda, J. L. Marshall, I. Arrechea-Marcos, G. L. Espejo, R. P. Ortiz, C. J. Gómez-García, L. N. Zakharov, M. Nakano*, H. Ottosson*, J. Casado*, M. M. Haley* “Diindeno-Fusion of an Anthracene as a Design Strategy for Stable Organic Biradicals” *Nat. Chem.* **8**, 753–759 (2016). DOI:10.1038/nchem.2518.

【受賞について】

(研究協力者 (=学生, 研究員など) の受賞)

2016.12.10 : 研究協力者 伊藤 純 (博士課程前期 1年), “優秀ポスター賞” 受賞 in 第 43 回有機典型元素化学討論会 (2016 年 12 月)

2016.12.1 : 研究協力者 斎藤 聡太 (博士課程前期 1年), The 13th Nano Bio Info Chemistry Symposium, Student Award