

櫻井英博(助教授)(2004年4月1日着任)

A-1) 専門領域：有機化学

A-2) 研究課題：

- a) ボウル型共役化合物の合成手法の開発と物性評価
- b) 金属ナノクラスターを触媒とする新規反応の開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) フラーレン部分構造を有するボウル型共役化合物(バッキーボウル)は、フルーレン類のモデルとしてだけでなく、ヘテロフルーレン類の出発原料として、またそれ自身の特異な物理的性質を利用した新規物質の基本骨格として魅力的な化合物群である。我々は、これらバッキーボウル・ヘテロフルーレン類の「シンプル」かつ「エレガント」な合成経路を確立し、さらに合成した化合物の物性や錯体触媒への応用を目指している。今年度は、ボウル自身にキラリティを有する含窒素ヘテロバッキーボウルの骨格合成に初めて成功した。
- b) ナノメートルサイズの金属クラスターはバルク金属とも単核金属錯体とも異なる特性を示すことから、従来にない触媒の開発が期待される。特に金は金属表面と分子との相互作用が弱く、ほとんど触媒活性がないが、ナノ粒子においては酸化触媒としての活性が発現することが固体担持触媒において報告されている。本研究は、同センターナノ光計測研究部門の佃達哉助教授のグループとの共同研究で、昨年度開発した1.3 nm平均の粒子サイズを有する水溶性金クラスターが、アルコール酸素酸化反応に対して極めて高活性を示し、しかも触媒活性に対して顕著なサイズ効果が観測されることを見出した。この金クラスターは、同様に調製したパラジウムクラスターよりも高い活性を示し、また、速度論的同位体効果の違いなどから、金とパラジウムでは異なる反応機構で反応が進行していることが示唆された。

B-1) 学術論文

- H. SAKURAI, M. T. S. RITONGA, H. SHIBATANI and T. HIRAO, "Synthesis and Characterization of *p*-Phenylenediamine Derivatives Bearing an Electron-Acceptor Unit," *J. Org. Chem.* **70**, 2754–2762 (2005).
- H. SAKURAI, K. SUGITANI, T. MORIUCHI and T. HIRAO, "Synthesis and Characterization of Neutral and Oxidized Forms of (Benzimidazolyldiene)pentacarbonyl-Chromium(0) Complexes," *J. Organomet. Chem.* **690**, 1750–1755 (2005).
- H. FUJII, H. SAKURAI, K. TANI, K. WAKISAKA and T. HIRAO, "Bright and Ultimately Pure Red Electrophosphorescent Diode Bearing Diphenylquinoxaline," *IEICE Electronics Express* **2**, 260–266 (2005).
- H. TSUNOYAMA, H. SAKURAI, Y. NEGISHI and T. TSUKUDA, "Size-Specific Catalytic Activity of Polymer-Stabilized Gold Nanoclusters for Aerobic Alcohol Oxidation in Water," *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 9374–9375 (2005).
- H. SAKURAI, T. DAIKO, H. SAKANE, T. AMAYA and T. HIRAO, "Structural Elucidation of Sumanene and Generation of Its Benzylic Anions," *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 11580–11581 (2005).
- L. MAO, T. MORIUCHI, H. SAKURAI, H. FUJII and T. HIRAO, "New Tridentate Cyclometalated Platinum(II) and Palladium(II) Complexes of *N*,2-Diphenyl-8-quinolinamine: Syntheses, Crystal Structures, and Photophysical Properties," *Tetrahedron Lett.* **46**, 8419–8422 (2005).

B-4) 招待講演

櫻井英博、佃達哉,「金ナノクラスターを擬均一系触媒として用いる水中での有機合成反応」,大阪大学産業科学研究所 附属産業科学ナノテクノロジーセンターセミナー「ナノ超分子触媒の将来展望」,茨木, 2005年2月.

櫻井英博,「お椀型共役化合物の合成戦略」,筑波大学先端学際領域研究センター新物質創製研究アспект公開セミナー,つくば, 2005年8月.

B-5) 特許出願

特願2001-320762, 特開2003-128608,「ヒドロキシビアリール化合物の製造方法」,平尾俊一、櫻井英博(平尾俊一、三菱化学(株)) 2001年.

PCT/JP2003/015207(特願2002-348751), WO2004-050641,「アニリン系オリゴマーないしポリマー、その製造方法、有機EL素子及びその製造方法、並びに、光電変換有機デバイス」,平尾俊一、櫻井英博(関西ティー・エル・オー(株)), 2002年.

PCT/JP2004/000678(特願2003-024462), WO2004-067446,「スマネンおよびその製造方法」,平尾俊一、櫻井英博、大光太郎(財)大阪産業振興機構, 2003年.

特願2003-197957, 特開2005-035902,「ジカルボニル化合物及びその金属錯体並びにこれを用いた発光材料及び発光素子」,藤井祐行、平尾俊一、櫻井英博、谷和恭(三洋電機(株)), 2003年.

特願2004-052742 (US 2005-64123), 特開2005-239648 (US 2005-191527),「キノキサリン構造を含む有機金属化合物及び発光素子」,藤井祐行、平尾俊一、櫻井英博、谷和恭、Mao Lisheng(三洋電機(株)), 2004年.

特願2004-091341, 特開2005-272411,「含窒素五員環構造を含む有機金属化合物及び発光素子」,藤井祐行、平尾俊一、櫻井英博、谷和恭(三洋電機(株)), 2004年.

特願2004-224096, 特開2006-045062,「分子集合体」,平尾俊一、櫻井英博、大光太郎(国立大学法人大阪大学、(株)日本触媒、ダイセル化学工業(株)(株)カネカ), 2004年.

特願2005-219143,「有機半導体およびそれを用いた電子機器」,平尾俊一、櫻井英博、雨夜徹、大光太郎、森宏一、坂根裕之、呉學亮、中村潤一、吉兼正能、日色知樹(国立大学法人大阪大学、(株)日本触媒、ダイセル化学工業(株)(株)カネカ), 2005年.

特願2005-350574,「トリアザスマネン類、及び、その製造方法」,櫻井英博、東林修平(大学共同利用機関法人自然科学研究機構), 2005年.

B-6) 受賞、表彰

櫻井英博, 有機合成化学協会研究企画賞 (2002).

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

日本化学会東海支部代議員 (2005-).

B-10) 外部獲得資金

奨励研究(A),「クロム錯体の特徴を利用した光触媒のデザインと立体選択的光反応の開発」, 櫻井英博 (1995年).

奨励研究(A),「アシルクロマト錯体を用いた有機合成反応の開発」, 櫻井英博 (1999年-2000年).

特定領域研究(A)(公募研究)「Pd(0)/Cr(CO)₆/CO系による効率的新規カルボニル化反応の開発」, 櫻井英博 (1999年).

科学技術振興調整費,「高度な光機能を発現する有機金属分子システムの創製」, 櫻井英博 (2002年-2003年).

若手研究(B),「金属カルベノイドの実用的発生法と精密有機合成への応用」, 櫻井英博 (2003年-2004年).

特定領域研究(公募研究)「動的カルベン錯体の設計と機能」, 櫻井英博 (2003年).

特定領域研究(公募研究)「ボウル型共役配位子を有する金属錯体の動的挙動と機能」, 櫻井英博 (2004年-2005年).

倉田奨励金,「触媒的1電子酸化反応系の構築」, 櫻井英博 (2000年).

ノバルティス科学振興財団,「アシル金属種を用いた新規合成手法の開発」, 櫻井英博 (2000年).

医薬資源研究振興会研究奨励,「還元反応の再構築: 金属亜鉛を用いた還元反応による多官能性化合物の選択的合成法の開発」, 櫻井英博 (2001年).

近畿地方発明センター研究助成,「ボウル型共役炭素化合物のテラーメイド合成」, 櫻井英博 (2002年).

徳山科学技術振興財団研究助成,「ヘテロフラレン合成を指向したボウル型共役化合物合成法の開発」, 櫻井英博 (2004年).

石川カーボン研究助成金,「バッキーボウル分子の一般的合成法の開発と物性評価」, 櫻井英博 (2004年).

旭硝子財団研究助成,「ヘテロフラレン合成を指向したバッキーボウル分子の自在合成」, 櫻井英博 (2005年-2006年).

住友財団基礎科学研究助成,「お椀型共役化合物「バッキーボウル」の自在合成」, 櫻井英博 (2005年).

C) 研究活動の課題と展望

研究室も2年目を迎え、新たにIMSフェローと大学院生が加わり、ようやく研究体制が整いつつある。今年度は大部分の時間を割いている合成研究に関わる設備の充実を中心に行い、少人数ながらも効率的で、大人数の大学グループにも充分に対抗できる合成環境が構築できたものと自負している。

佃グループとの共同研究による金ナノクラスター触媒の化学は順調に発展し、他大学との協力研究にまでつながってきている。今後は基礎・応用の両面で「いかに見せるか」が重要な課題である。

バッキーボウルの化学についても、グループメンバーの努力により、ようやく分子研発の新分子が生まれてきており、本分野もこれからは徐々に「見せる」段階に入ってくることを期待している。

新物質の評価のためには、最低限の物性を自身で測定する必要があるが、今後は合成機器から測定機器へ、設備投資をシフトしていく必要がある。