

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) お椀型共役化合物「バッキーボウル」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、ボウルキラリティを有する C_3 対称バッキーボウルのエナンチオマー合成に関する研究を主に行った。その結果、パラジウムナノクラスター触媒を用いたハロアルケン類の位置・立体選択的環化三量化反応の開発に成功し、共通中間体となる化合物の一般的合成手法を確立することが出来た。
- 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を用いると、ギ酸アンモニウム存在下、酸素の過酸化水素への変換反応が効率よく進行することを見出した。また、1.3 ~ 9.5 nm までの様々な平均粒径を有するクラスターの選択的調製方法を確立し、これらのクラスターを用いて、昨年報告したアルコール酸素酸化反応に関して極めて顕著なサイズ依存性を見出した。

B-1) 学術論文

M. T. S. RITONGA, H. SHIBATANI, H. SAKURAI, T. MORIUCHI and T. HIRAO, "Crystal Structure and Complexation Behavior of Quinonediimine Bearing Thiadiazole Unit," *Heterocycles* **68**, 829–836 (2006).

H. SAKURAI, H. TSUNOYAMA and T. TSUKUDA, "Aerobic Oxidation Catalyzed by Gold Nanoclusters as *quasi*-Homogeneous Catalysts: Generation of Hydrogen Peroxide Using Ammonium Formate," *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.* **31**, 521–524 (2006).

H. TSUNOYAMA, H. SAKURAI and T. TSUKUDA, "Size Effect on Catalysis of Gold Clusters Dispersed in Water for Aerobic Oxidation of Alcohol," *Chem. Phys. Lett.* **429**, 528–532 (2006).

H. MIZUNO, H. SAKURAI, T. AMAYA and T. HIRAO, "Oxovanadium(V)-Catalyzed Oxidative Biaryl Synthesis from Organoborate under O_2 ," *Chem. Commun.* 5042–5044 (2006).

B-4) 招待講演

櫻井英博,「金ナノクラスターを擬均一系触媒として用いる空気酸化反応」第4回化学・材料研究セミナー, 福岡, 2006年1月.

櫻井英博,「お椀型共役化合物——バッキーボウルの化学」分子研コロキウム,岡崎,2006年2月.

H. SAKURAI, “Synthesis and Properties of Sumanene and Related Buckybowls,” Department Seminar, M. S. University of Baroda, Vadodara (India), February 2006.

H. SAKURAI, “Two Topics of Nanoscience for Organic Chemistry ‘Buckybowls and Au Nanocluster,’” Department Seminar, National Chemical Laboratory, Pune (India), February 2006.

H. SAKURAI, “Synthesis and Properties of Sumanene and Related Buckybowls,” Department Seminar, Indian Institute of Science, Bangalore (India), March 2006.

H. SAKURAI, “Two Topics of Nanoscience for Organic Chemistry ‘Buckybowls and Au Nanocluster,’” Department Seminar, Indian Institute of Chemical Technology, Hyderabad (India), March 2006.

櫻井英博,「お椀型共役化合物「バッキーボウル」の合成戦略」特定領域研究「動的錯体の自在制御化学」終了年度公開シンポジウム,東京,2006年6月.

H. SAKURAI, “Synthetic Strategy of Buckybowls,” International COE Symposium for Young Scientists on Frontiers of Molecular Science, Tokyo, August 2006.

櫻井英博,「お椀型共役化合物「バッキーボウル」の合成戦略」第22回若手化学者のための化学道場,総社,2006年9月.

H. SAKURAI, “Application of Metal Nanocluster Catalysts to Ring Construction Reactions,” 2006 Sino-Japanese Symposium on Green Chemical Synthesis, Beijing (China), October 2006.

B-5) 特許出願

特願 2006-305048,「触媒作用を有する金担持微粒子、その製造方法及びそれを用いた酸化方法」青島貞人、金岡鍾局、矢木直人、福山由希子、櫻井英博、佃達哉、角山寛規(国立大学法人大阪大学、大学共同利用機関法人自然科学研究機構、丸善石油(株))2006年.

国際出願 PCT/JP2006/323287,「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)2006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),「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),「金属カルペノイドの実用的発生活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)「ポ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).
特定領域研究(公募研究)「3次元リンク実現のためのお椀型化合物の合成」櫻井英博(2006年-2007年).
特定領域研究(公募研究)「金ナノクラスターの触媒活性を実現するためのマトリクス開発」櫻井英博(2006年-2007年).
特定領域研究(公募研究)「バッキーボウルの自在構築」櫻井英博(2006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分法の開発」櫻井英博(2001年).
近畿地方発明センター研究助成,「ポウル型共役炭素化合物のテーラーメイド合成」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ポウル型共役化合物合成分法の開発」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分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3年目に入り,バッキーボウルの化学に関しては,一連の当初ターゲットの合成がそれぞれ最終段階に入りつつある。化合物あつての物質科学研究なので,なるべく早い段階で分子研究の(本当の意味での)新物質を世に送り出したいと考えている。どのターゲットもまだまだ困難な段階を残しているが,各メンバーの実力を発揮して乗り越えていってもらえるものと確信している。

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,現在印刷中の論文を含めて,一通りのまとめが出来たのではないかと考えている。ただし,最近になって金クラスターの新たな触媒機能を見出しており,また他大学との協力研究による応用研究も順調に進行しており,今後も双方の得意分野で十分な進展が期待できる。

今年度は最低限の測定機器もそろい,一通りの実験を自前で出来る環境を整えることが出来た。またインド国立化学技術研究所(IICT)とのバッキーボウルの理論計算に関する共同研究も開始した。今後は人材の確保が重要課題になると考えている。