

櫻井英博(准教授)(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) お椀型共役化合物「バッキーボウル」は、フラーレン・単一組成カーボンナノチューブ合成達成への鍵物質として、あるいは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。我々はバッキーボウルの「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初めて成功することができた。またそのラセミ化速度を CD スペクトルにより測定し、バッキーボウルに特徴的な動的挙動であるボウル反転のエネルギー値を実測することにも成功した。
- 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し、従来にない触媒の開発が期待される。特に金属表面と分子との相互作用が弱く、バルクにおける触媒活性がない金のクラスターに注目して研究を行っている。今年度の研究においては、水溶性高分子ポリビニルピロリドン (PVP) で保護した平均粒径 1.3 nm の金クラスター触媒が、アルコール酸化反応、有機ホウ素化合物のホモカップリング反応において高い一般性を有していることを明らかにした。またこれらの空気酸化反応のみならず、同様な反応条件にもかかわらず酸化過程を伴わない、形式的なルイス酸触媒反応である炭素-炭素多重結合へのアルコールの付加反応も触媒することを見出した。さらに、大阪大学大学院理学研究科青島研究室との共同研究で、単分子ミセルを形成する星形ブロックコポリマーが、金クラスター触媒によるアルコール酸化反応に最適かつ回収再利用容易な保護マトリクスであることも見出した。

B-1) 学術論文

H. SAKURAI, H. TSUNOYAMA and T. TSUKUDA, "Oxidative Homo-Coupling of Potassium Aryltrifluoroborates Catalyzed by Gold Nanocluster under Aerobic Conditions," *J. Organomet. Chem.* **692**, 368–374 (2007).

S. HIGASHIBAYASHI and H. SAKURAI, "Synthesis of an Enantiopure *syn*-Benzocyclotrimer through Regio-Selective Cyclotrimerization of a Halonorborene Derivative under the Palladium Nanocluster Conditions," *Chem. Lett.* **36**, 18–19 (2007).

H. TSUNOYAMA, T. TSUKUDA and H. SAKURAI, "Synthetic Application of PVP-Stabilized Au Nanocluster Catalyst to Aerobic Oxidation of Alcohols in Aqueous Solution under Ambient Conditions," *Chem. Lett.* **36**, 212–213 (2007).

N. K. CHAKI, H. TSUNOYAMA, Y. NEGISHI, H. SAKURAI and T. TSUKUDA, "Effect of Ag-Doping on the Catalytic Activity of Polymer-Stabilized Au Clusters in Aerobic Oxidation of Alcohol," *J. Phys. Chem. C* **111**, 4885–4888 (2007).

K. TANI, H. FUJII, L. MAO, H. SAKURAI and T. HIRAO, "Iridium(III) Complexes Bearing Quinoxaline Ligands with Efficient Red Luminescence Properties," *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **80**, 783–788 (2007).

I. KAMIYA, H. TSUNOYAMA, T. TSUKUDA and H. SAKURAI, “Lewis Acid Character of Zero-Valent Gold Nanoclusters under Aerobic Conditions: Intramolecular Hydroalkoxylation of Alkenes,” *Chem. Lett.* **36**, 646–647 (2007).

S. KANAOKA, N. YAGI, Y. FUKUYAMA, S. AOSHIMA, H. TSUNOYAMA, T. TSUKUDA and H. SAKURAI, “Thermosensitive Gold Nanoclusters Stabilized by Well-Defined Vinyl Ether Star Polymers: Reusable and Durable Catalysts for Aerobic Alcohol Oxidation,” *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 12060–12061 (2007).

B-3) 総説、著書

櫻井英博, 「無機化学と有機化学をつなぐ新しい「炭素」化合物」*化学と教育*, **55**, 606–609 (2007).

B-4) 招待講演

H. SAKURAI, “Gold Nanoclusters as a *quasi*-Homogeneous Catalyst in Organic Synthesis,” Department Seminar, National University of Kaohsiung, Kaohsiung (Taiwan), June 2007.

H. SAKURAI, “Synthetic Strategy of C_{3v} -Symmetric Buckybowls,” Department Seminar, National Cheng-Kung University, Tainan (Taiwan), June 2007.

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48回白鷺セミナー, 堺, 2007年6月.

櫻井英博, 「過去の自分との対話～スマネンの逆合成計画を例に～」第42回有機反応若手の会, 岐阜, 2007年7月.

H. SAKURAI, “Gold Nanoclusters as a *quasi*-Homogeneous Catalyst in Organic Synthesis,” Department Seminar, National University of Malaya, Kuala Lumpur (Malaysia), August 2007.

櫻井英博, 「バッキーボウルのキラリテイ制御」日本化学会第1回関東支部大会, 八王子, 2007年9月.

櫻井英博, 「ナノメートルサイズのお椀と粒の話」大塚有機合成シンポジウム, 徳島, 2007年10月.

H. SAKURAI, “Gold Nanoclusters as a *quasi*-Homogeneous Catalyst in Organic Synthesis,” Department Seminar, Indian Institute of Chemical Technology, Hyderabad (India), November 2007.

H. SAKURAI, “Gold Nanoclusters as a *quasi*-Homogeneous Catalyst in Organic Synthesis,” Department Seminar, Indian Institute of Technology-Madras, Chennai (India), November 2007.

H. SAKURAI, “Synthetic Strategy to Construct C_{3v} -symmetric Buckybowls, Bowl-shaped Aromatic Compounds,” Department Seminar, Indian Institute of Technology-Bombay, Mumbai (India), November 2007.

H. SAKURAI, “How to make a plan of your own project? —my personal history of buckybowl chemistry—,” The 3rd Mathematical & Physical Science Graduate Congress, Kuala Lumpur (Malaysia), December 2007.

B-5) 特許出願

国際出願PCT/JP2007/000503, 「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))2007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 (2005–2007).

その他

出前授業岡崎市立矢作西小学校 (2007.12).

B-8) 大学での講義、客員

九州大学先端物質科学研究所, 非常勤講師, 2007年1月.

総合研究大学院大学物理科学研究科, 「錯体触媒化学」2007年12月17日–19日.

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), 「金属カルベノイドの実用的発生活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).

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–2008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).

科学技術振興機構戦略的創造研究推進事業さきがけ研究, 「有機化学手法によるカーボンナノチューブのキラリティ制御」櫻井英博 (2007年–2010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4年目に入り, バッキーボウルの化学に関しては, 当初ターゲットのひとつであるキラルボウルの合成を達成することができた。今後は本手法を更に展開することで, 最終的にナノチューブのキラリティ制御への道筋をつけていきたいと考えている。他のターゲット分子も解決点が見え始めており, これまで焦らずに独自の反応, 合成経路を丹念に検討してきた成果が

徐々に上がってきていると思う。あとは、各研究者の不断の努力次第である。

金属ナノクラスター触媒の化学は、これまで共同研究を進めてきた佃グループが北海道大学に転出したことで転機を迎えつつある。今後は、他大学の研究室との共同研究も積極的に行いつつ、パッキーボウルの化学に直接関連する技術への展開を図る。

合成化学は最終的には人材の確保が極めて重要である。今後も積極的に共同研究を進めていくが、研究グループとしても人員の増強に努めていきたい。