

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) お碗型共役化合物「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) お碗型共役化合物「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、昨年度に開発した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法を基に、エナンチオマー過剰率を確定し、またキラルカラムを用いた光学分割法についても確立することができた。これらの知見により、様々なホモキラルバッキーボウルの調製が可能となった。また、本合成法を応用することで、様々なタイプの C_3 対称ホモキラル有機化合物を合成し、ホモキラル空間を有するかご状分子や、螺旋状分子の構築へと展開している。
- 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、ベンジルケトン類の自動酸化型反応や、 α -ヒドロキシ化反応が、金クラスター触媒存在下、穏やかかつ短時間の反応条件で速やかに進行し、またこれらの2形式の反応が、条件を変化することにより選択的に進行することを見いだした。本反応では共酸化剤は空気中の酸素だけであり、従来の反応と比べても環境調和的である。さらに、溶媒として用いるジメチルスルホキシドが効果的な犠牲還元剤として働くことも明らかにした。今後クラスター触媒とスルホキシド類との組み合わせによる酸化システムは、一般的な方法論になることが期待される。

B-1) 学術論文

R. C. S. WONG, M. -L. OOI, H. SAKURAI and S. -W. NG, "Tris[2-(deuteriomethylsulfanyl)phenyl]phosphinedeuteriochloroform 0.125-Solvate," *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **64**, o898 (2008).

S. HIGASHIBAYASHI and H. SAKURAI, "Asymmetric Synthesis of a Chiral Buckybowl, Trimethylsumanene," *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 8592–8593 (2008).

B-4) 招待講演

櫻井英博, 「おわん型共役化合物「バッキーボウル」の合成戦略」第13回精密合成化学セミナー, 札幌, 2008年1月.

H. SAKURAI, "Synthesis of Homochiral Buckybowl," China-Japan Joint Symposium on Functional Materials toward Future Catalysts, Beijing (China), January 2008.

櫻井英博, 「バッキーボウルの合成戦略と展望」グローバルCOE 有機若手ワークショップ, 京都, 2008年2月.

櫻井英博,「金ナノクラスターの特異な反応性: 精密合成触媒への模索」九州大学理学府院生企画シンポジウム, 福岡, 2008 年 3 月.

H. SAKURAI, “Small Gold is Green—Au Nanoclusters as a Catalyst under Aqueous and Ambient Conditions—,” Department Seminar, Chulalongkorn University, Bangkok (Thailand), May 2008.

H. SAKURAI, “Small Gold for Green Catalyst,” Chemical Congress-2008, Kathmandu (Nepal), May 2008.

櫻井英博,「有機合成における金属ナノクラスター触媒」第237回触媒化学研究センター談話会, 札幌, 2008 年 7 月.

櫻井英博,「有機合成におけるメタルナノクラスター触媒」第39回触媒サマーセミナー, 箱根, 2008 年 8 月.

櫻井英博,「おわん型共役化合物「バッキーボウル」の合成戦略」福井大学大学院工学研究科セミナー, 福井, 2008 年 9 月.

H. SAKURAI, “Gold Nanoclusters Stabilized with Hydrophilic/Micellar Polymers as *quasi*-Homogeneous Catalyst for Aerobic Oxidation of Alcohols,” China-Japan Joint Symposium on the Element-Based Molecular Functions, Beijing (China), October 2008.

H. SAKURAI, “Gold Nanoclusters as a *quasi*-Homogeneous Catalyst in Organic Synthesis,” Department Seminar, Shanghai Institute of Organic Chemistry, Shanghai (China), October 2008.

H. SAKURAI, “Asymmetric Synthesis of a Chiral Buckybowl,” 18th International Symposium on Fine Chemistry and Functional Polymers and 4th IUPAC International Symposium on Novel Materials and their Synthesis, Zhenjiang (China), October 2008.

櫻井英博,「有機合成が拓く「バッキーボウル」の科学」東京大学大学院総合文化研究科物性化学ゼミ, 東京, 2008 年 10 月.

H. SAKURAI, “Synthetic Method for C_3 -Symmetric Homochiral Compounds and its Application to the Preparation of Chiral Buckybowls,” Korea-Japan Joint Symposium on Functional Materials toward Future Catalysts: Chemistry Showcase, Daejeon (Korea), November 2008.

H. SAKURAI, “Small Gold is Green—Au Nanoclusters as a Catalyst under Aqueous and Ambient Conditions—,” Department Seminar, Institute of Chemistry, Vietnamese Academy of Science and Technology, Hanoi (Vietnam), November 2008.

H. SAKURAI, “Synthetic strategy to construct C_3 -symmetric buckybowls, bowl-shaped aromatic compounds,” Department Seminar, The Chinese University of Hong Kong, Hong Kong, November 2008.

H. SAKURAI, “Gold Nanoclusters as a *quasi*-Homogeneous Catalyst in Organic Synthesis,” Department Seminar, Anna University, Tiruchirappalli (India), December 2008.

H. SAKURAI, “Gold Nanoclusters as a *quasi*-Homogeneous Catalyst in Organic Synthesis,” Department Seminar, Bharathidasan University, Tiruchirappalli (India), December 2008.

H. SAKURAI, “Gold Nanoclusters as a *quasi*-Homogeneous Catalyst in Organic Synthesis,” Department Seminar, National Institute of Interdisciplinary Science and Technology, Trivandrum (India), December 2008.

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

学協会役員等

日本化学会東海支部代議員 (2005–2007).

競争的資金の領域長等

JSPS-INSA 二国間交流事業共同研究 研究代表者 (2008–).

JSPS 若手研究者交流支援事業～東アジア首脳会議参加国からの招へい～ コーディネーター (2008–).

B-8) 大学での講義，客員

総研大アジア冬の学校, 「Chemistry of buckybowls: bowl-shaped π -aromatic compounds」 2008年 12月 12日.

B-10) 競争的資金

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).

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).

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).

基盤研究(B) 「ヘテロフラレン自在合成へのアプローチ」 櫻井英博 (2008年–2010年).

新学術領域研究(研究領域提案型) 「精密有機合成によるカーボン π 空間の構築」 櫻井英博 (2008年–2012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).

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

バッキーボウルの化学に関しては、いよいよ「通常の」有機合成と「ナノ」サイエンスのギャップ領域に近づいてきた。当然最先端の有機合成化学による成果も要求されつつも、ナノサイエンスへ導く新たな方法論の創出も同時に進めていかなくてはならないであろう。本領域を担当している各研究者の今後の益々の奮闘を期待する。

金属ナノクラスター触媒の化学は、環境調和型触媒としての可能性を追求する研究と、より本質的な反応過程の理解に関する研究に二分しつつある。両者ともに、外部との共同研究を通じて効果的に進めていきたい。

毎年のことではあるが、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と同時に、研究グループとしても人員の増強に努めていきたい。