

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:

- 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
- 金属ナノクラスターを触媒とする新規反応の開発
- 上記2手法を組み合わせた、ナノチューブの単一組成合成の試み

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- 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、 C_3 対称バッキーボウルの芳香環上に官能基を導入する手法を開発することに成功した。本手法により、 C_3 対称バッキーボウルの一般的合成法の完成がようやく視野に入ってきたと言える。また、当研究室で開発したパラジウムナノクラスター触媒を用いたハロアルケンの環化三量化反応の応用についても検討を行い、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た。
- 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、金クラスターが形式的に酸化触媒ではなく Lewis 酸型触媒の反応を示す例として、アルケンへのアミン化合物の分子内付加反応の開発研究を行った。その結果、スルホンアミドや、一級アミンといった、性質の全く異なるアミン誘導体を用いても、反応条件を適切に選択することにより、空气中、含水（あるいはアルコール）溶媒条件下、極めて高活性を示すことを明らかにした。これらの反応では、反応基質によって適切な犠牲還元剤を選択することが重要である。すなわち反応は、主反応としては Lewis 酸型反応が進行しているが、副反応として同時に金クラスターによる空気酸化を駆動力とするレドックス反応が進行している。系内の反応を組み合わせることで、多種多様の形式の反応を設計することが可能であることが示された。

B-1) 学術論文

H. SAKURAI, I. KAMIYA, H. KITAHARA, H. TSUNOYAMA and T. TSUKUDA, "Aerobic Oxygenation of Benzylic Ketones Promoted by Gold Nanocluster Catalysts," *Synlett* 245–248 (2009).

H. TSUNOYAMA, N. ICHIKUNI, H. SAKURAI and T. TSUKUDA, "Effect of Electronic Structures of Au Clusters Stabilized by Poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone) on Aerobic Oxidation Catalysis," *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 7086–7093 (2009).

A. F. G. M. REZA, S. HIGASHIBAYASHI and H. SAKURAI, "Preparation of C_3 Symmetric Homochiral syn-Trisnorbornabenzenes through Regio-selective Cyclotrimerization of Enantiopure Iodonorbornenes," *Chem. –Asian J.* **4**, 1329–1337 (2009).

H. KITAHARA, I. KAMIYA and H. SAKURAI, "Intramolecular Addition of Toluenesulfonamide to Unactivated Alkenes Catalyzed by Gold Nanoclusters under Aerobic Conditions," *Chem. Lett.* **38**, 908–909 (2009).

B-3) 総説, 著書

櫻井英博, 「バッキーボウルの将来展望」, *機能材料* **29**, 46–51 (2009).

東林修平, 「おわん型共役炭素化合物バッキーボウルの合成」, *有機合成化学協会誌* **67**, 40–52 (2009).

櫻井英博, 佃 達哉, 「ポリビニルピロリドン保護金ナノクラスターの触媒活性」, *有機合成化学協会誌* **67**, 517–528 (2009).

櫻井英博, 「有機合成における金属クラスター触媒」, *化学工業* **60**, 553–558 (2009).

櫻井英博, 「おわん型芳香族化合物「バッキーボウル」の合成」, *化学工業* **60**, 849–854 (2009).

B-4) 招待講演

H. SAKURAI, “Asymmetric Synthesis of a Chiral Buckybowl,” Okazaki Conference 2009, Okazaki, February 2009.

櫻井英博, 「精密有機合成で挑戦する π 共役の次元制御」, 日本化学会第89春季年会, 船橋, 2009年3月.

H. SAKURAI, “Asymmetric Synthesis of a Chiral Buckybowl,” International Symposium on Chiral Compounds and Special Polymers, Harbin (China), July 2009.

H. SAKURAI, “Gold is Green: Nano-Sized Gold as a Unique Catalyst under Ambient Condition,” Department Seminar, Universitas Bengkulu, Bengkulu (Indonesia), July 2009.

H. SAKURAI, “Gold is Green: Nano-Sized Gold as a Unique Catalyst under Ambient Condition,” Department Seminar, Institut Teknologi Bandung, Bandung (Indonesia), July 2009.

H. SAKURAI, “Gold is Green: Nano-Sized Gold as a Unique Catalyst under Ambient Condition,” Department Seminar Universitas Padjadjaran, Bandung (Indonesia), July 2009.

H. SAKURAI, “Gold Cluster as a Unique Catalyst under Aerobic Condition,” International Conference on Green and Sustainable Chemistry, Singapore, August 2009.

H. SAKURAI, “Gold Cluster as a Unique Catalyst under Aerobic Condition,” 13th Asian Chemical Congress, Shanghai (China), September 2009.

櫻井英博, 「個人的バッキーボウル研究史」, 理工学会主催講演会, 青山学院大学, 相模原, 2009年10月.

H. SAKURAI, “Gold Cluster as a Unique Catalyst under Aerobic Condition,” 5th IUPAC International Symposium on Novel Materials and their Synthesis & 19th International Symposium on Fine Chemistry and Functional Polymers & 3rd Symposium on Power Sources for Energy Storage and their Key Materials, Shanghai (China), October 2009.

H. SAKURAI, “Gold is Green: Nano-Sized Gold as a Unique Catalyst under Ambient Condition,” Department Seminar, Silpakorn University, Nakorn Pathom (Thailand), October 2009.

H. SAKURAI, “Gold is Green: Nano-Sized Gold as a Unique Catalyst under Ambient Condition,” Department Seminar, Mahidol University, Bangkok (Thailand), October 2009.

H. SAKURAI, “Gold is Green: Nano-Sized Gold as a Unique Catalyst under Ambient Condition,” Department Seminar, Cheng Mai University, Cheng Mai (Thailand), October 2009.

H. SAKURAI, “Gold is Green: Nano-Sized Gold as a Unique Catalyst under Ambient Condition,” Department Seminar, Kasetsart University, Bangkok (Thailand), November 2009.

S. HIGASHIBAYASHI and H. SAKURAI, “Pd-Catalyzed *syn*-Selective Cyclotrimerization of Halonorbornenes and its Application to Asymmetric Synthesis of Chiral Buckybowls,” China-Japan Symposium on Advanced Organic Chemistry, Shanghai (China), November 2009.

櫻井英博,「ナノサイズの金が示す特異な触媒活性」,第3回物質科学フロンティアセミナー,名古屋大学グローバルCOEプログラム,名古屋,2009年11月.

H. SAKURAI, “Gold Cluster as a Unique Catalyst under Ambient Condition,” International Conference on Advanced Nanomaterials and Nanotechnology, Guwahati (India), December 2009.

H. SAKURAI, “Asymmetric Synthesis of Chiral Buckybowls,” International Symposium on Organic Chemistry—Trends in 21st Century, Kolkata (India), December 2009.

B-5) 特許出願

特願 2009-177306,「アミド化合物の製造方法」,櫻井英博,北原宏朗(大学共同利用機関法人自然科学研究機構),2009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).

東林修平,天然物化学談話会奨励賞(2005).

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-NSF 二国間交流事業共同研究 研究代表者(2008–2009).

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

北海道大学触媒化学研究センター,学外研究協力教員,2009年.

大阪府立大学大学院工学研究科,「応用化学特論II」,2009年1月13–14日.

京都大学大学院工学研究科,「物質エネルギー化学特論第七」,2009年5月8日.

総研大アジア冬の学校,「Chemistry of buckybowls: bowl-shaped π -aromatic compounds」,2009年12月4日.

B-9) 学位授与

A. F. G. Masud Reza, “Synthesis of C_3 Symmetric Cup-Shaped Molecules,” 2009年9月,博士(理学).

B-10) 競争的資金

科研費奨励研究(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).

文部科学省科研費若手研究(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).

文部科学省科研費特定領域研究(公募研究),「動的カルベン錯体の設計と機能」,櫻井英博(2003年).

文部科学省科研費特定領域研究(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).

文部科学省科研費特定領域研究(公募研究),「バッキーボウルの自在構築」,櫻井英博(2006年–2008年).

文部科学省科研費特定領域研究(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).
文部科学省科研費特定領域研究(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).

文部科学省科研費若手研究(B),「キラル・ヘテロバッキーボウル類の合成」, 東林修平 (2008年-2009年).

日本学術振興会科研費基盤研究(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).

文部科学省科研費新学術領域研究(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).

住友財団基礎科学研究助成,「 C_3 対称曲面 π 共役系拡張バッキーボウルの合成」, 東林修平 (2009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、数年来の課題であった、 C_3 対称バッキーボウルの一般的合成法の完成が近づいてきた。合目的な分子デザインが可能となってきたことで、今後物性評価に関する共同研究を積極的に進めていく必要がある。また、合成面では、「通常の」有機合成と「ナノ」サイエンスのギャップ領域に入ってきており、新たな方法論の創出の必要性がいよいよ顕在化してきつつある。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側面が評価されており、「目に見える」成果が求められてきている。ただし、より本質的な反応過程の理解に関する研究も同時に進めていくことを心がけている。

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。また、JENESYS プログラム等を通じて我々の研究を広め、多くの研究者の参加を促していきたいと思う。