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「バッキーボール」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
- c) 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

- a) お椀型共役化合物「バッキーボール」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。我々はバッキーボールの「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 対称官能化バッキーボールの一般的合成手法の確立を達成した。また、含窒素ヘテラバッキーボールの合成経路を確立することに成功した。さらに、キラルバッキーボールの光学分割法の開発にも成功し、これにより、当研究室で既に開発しているキラルバッキーボールの不斉合成法を合わせ、バッキーボールのキラリティ制御の手法を確立した。
- 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、金クラスターの空気酸化触媒活性評価の一環として、アミンとアルコール、あるいはアルデヒドからの直接アミド合成法の開発に成功した。また、金クラスターの保護高分子として、生体分子由来のキトサンが有効であり、酸性水溶液条件における有機ホウ素化合物の選択的ホモカップリング反応に対して極めて触媒活性が高いことを明らかにした。さらには、金-パラジウムなどの2原子系合金クラスターに注目し、単原子系との触媒活性の違いについて系統的な研究を行っている。その一例として、グリセロール酸化においては、Au単原子系の場合、炭素結合解裂を伴わない生成物が主生成物であるが、Au/Pdにおいては、炭素結合解裂が進行し、2炭素系生成物であるコハク酸が主生成物として得られることを明らかにした。

B-1) 学術論文

H. KITAHARA and H. SAKURAI, "Gold Nanocluster as a Catalyst for Intramolecular Addition of Primary Amines to Unactivated Alkenes under Aerobic Conditions," *Chem. Lett.* **39**, 46–48 (2010).

R. TSURUOKA, S. HIGASHIBAYASHI, T. ISHIKAWA, S. TOYOTA and H. SAKURAI, "Optical Resolution of Chiral Buckybowls by Chiral HPLC," *Chem. Lett.* **39**, 646–647 (2010).

S. HIGASHIBAYASHI, A. F. G. M. REZA and H. SAKURAI, "Stereoselective Cyclotrimerization of Enantiopure Iodonorborenes Catalyzed by Pd Nanoclusters for C_3 or C_{3v} Symmetric *syn*-Tris(norborneno)benzenes," *J. Org. Chem.* **75**, 4626–4628 (2010).

H. SAKURAI, I. KAMIYA and H. KITAHARA, "Formal Lewis Acidic Character of Gold Nanocluster Catalyst," *Pure Appl. Chem.* **82**, 2005–2016 (2010).

P. PREEDASURIYACHAI, H. KITAHARA, W. CHAVASIRI and H. SAKURAI, “*N*-Formylation of Amines Catalyzed by Nanogold Under Aerobic Oxidation Conditions with MeOH or Formalin,” *Chem. Lett.* **39**, 1174–1176 (2010).

B-3) 総説, 著書

東林修平, 「飛翔する若手研究者: おわん分子の化学」*化学と工業* **63**, 978 (2010).

B-4) 招待講演

H. SAKURAI, “Hidehiro Sakurai, “Gold is Green: Nano-Sized Gold as a Unique Catalyst under Ambient Condition,” Department Seminar, De La Salle University, Manila (Philippines), February 2010.

H. SAKURAI, “Gold is Green: Nano-Sized Gold as a Unique Catalyst under Ambient Condition,” Department Seminar, University of Santo Tomas, Manila (Philippines), February 2010.

H. SAKURAI, “Gold is Green: Nano-Sized Gold as a Unique Catalyst under Ambient Condition,” Department Seminar, University of Philippines Diliman, Quezon (Philippines), February 2010.

H. SAKURAI, “Gold is Green: Nano-Sized Gold as a Unique Catalyst under Ambient Condition,” Department Seminar, Ateneo de Manila University, Quezon (Philippines), February 2010.

東林修平, 「 C_3 対称バッキーボウルの液相合成法の開発」日本化学会第90春季年会, 東大阪, 2010年3月.

H. SAKURAI, “Gold Nanocluster as a Unique Catalyst under Aerobic Condition,” 25th Philippine Chemistry Congress, Subic (Philippines), April 2010.

S. HIGASHIBAYASHI and H. SAKURAI, “Cyclotrimerization of Haloalkenes Catalyzed by Pd Nanoclusters and its Application to Asymmetric Synthesis of Chiral Buckybowls,” Inaugural (1st) International Conference on Molecular & Functional Catalysis (ICMFC-1), Singapore (Singapore), July 2010.

H. SAKURAI, “Colloidal Nano GOLD as a Unique *quasi*-Homogeneous Catalyst,” Department Seminar, Indian Association for the Cultivation of Science, Kolkata (India), July 2010.

H. SAKURAI, “Synthetic Strategy to Construct C_3 Symmetric Buckybowls, Bowl-Shaped Aromatic Compounds,” Department Seminar, Indian Institute of Technology-Kharagpur, Kharagpur (India), July 2010.

H. SAKURAI, “Synthetic Strategy to Construct C_3 Symmetric Buckybowls, Bowl-Shaped Aromatic Compounds,” Department Seminar, Indian Institute of Science, Education and Research -Kolkata, Mohanpur Nadia (India), July 2010.

H. SAKURAI, “Asymmetric Synthesis of Chiral Buckybowls,” Organic Synthesis and Human Well Being: Emerging Opportunities and Challenges, Hyderabad (India), August 2010.

H. SAKURAI, “Gold is Green: Nano-Sized Gold as a Unique Catalyst under Ambient Condition,” Department Seminar, Universiti Sains Malaysia, Penang (Malaysia), August 2010.

H. SAKURAI, “Gold is Green: Nano-Sized Gold as a Unique Catalyst under Ambient Condition,” Department Seminar, Universiti Putra Malaysia, Selangor Darul Ehsan (Malaysia), August 2010.

H. SAKURAI, “Gold is Green: Nano-Sized Gold as a Unique Catalyst under Ambient Condition,” Department Seminar, Universiti Kebangsaan Malaysia, Selangor Darul Ehsan (Malaysia), August 2010.

H. SAKURAI, “Colloidal Nanogold as a Catalyst for Intramolecular Heterocyclization under Aerobic Conditions,” China–Japan Symposium on Catalytic Organic Synthesis, Tianjin (China), September 2010.

H. SAKURAI, "Synthetic Strategy to Construct C_3 Symmetric Buckybowls, Bowl-Shaped Aromatic Compounds," Department Seminar, Wuhan University, Wuhan (China), October 2010.

H. SAKURAI, "Bowl Chirality," 6th IUPAC International Symposium on Novel Materials and their Synthesis and 20th International Symposium on Fine Chemistry and Functional Polymers, Wuhan (China), October 2010.

H. SAKURAI, "Synthetic Strategy to Construct C_3 Symmetric Buckybowls, Bowl-Shaped Aromatic Compounds," Department Seminar, Chulabhorn Research Institute, Bangkok (Thailand), October 2010.

H. SAKURAI, "Synthetic Strategy to Construct C_3 Symmetric Buckybowls, Bowl-Shaped Aromatic Compounds," National Organic Symposium Trust XIV Organic Chemistry Conference, Goa (India), December 2010.

H. SAKURAI, "Synthetic Strategy to Construct C_3 Symmetric Buckybowls, Bowl-Shaped Aromatic Compounds," Department Seminar, University of Delhi, Delhi (India), December 2010.

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).

東林修平, 第24回若い世代の特別講演会 (2010).

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 (2008–2009).

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 (2008–2010).

JASSO-21世紀東アジア青少年大交流計画 (JENESYS) に基づくアセアン及び東アジア諸国等を対象とした学生交流支援事業 コーディネーター (2010–).

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–2010年.

名古屋工業大学大学院工学研究科, 「未来材料創成工学特別講義」2010年7月21日.

総合研究大学院大学物理科学研究科, 総研大海外レクチャー@バンコク「Buckybowl: Bowl-Shaped Aromatic Compound」2010年10月20日–21日.

B-9) 学位授与

北原宏朗, "Novel Catalytic Activity of Gold Nanoclusters," 2010年3月, 博士(理学)

B-10) 競争的資金

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).

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).

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).
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).
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).
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).
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).
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).
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).
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および含窒素ヘテロバッキーボウルの合成をほぼ完成させることができた。担当した研究者に敬意を表したい。また、合目的な分子デザインが可能となってきたことで物性評価に関する共同研究を順次開始しており次の展開が期待されるところである。昨年も指摘したが、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実用的側面の他に、多元素系の合金クラスターに関する基礎研究がスタートした。従来の常識を覆す新反応が見つかってきており、この「新現象の宝庫」を充分堪能し、本質的な反応過程の理解を深めていきたい。

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。また、JENESYSプログラム等を通じて特に展開研究に関し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。