

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
- 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「バッキーボウル」は、フラレン・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、昨年度に確立した C_3 対称官能化バッキーボウルの一般的合成に加え、1～3置換の全ての位置異性体の合成に取り組み、その合成、単離に成功した。現在はその基礎的物性測定を行っており、応用を指向した分子設計の指針が得られるものと期待される。また一部のバッキーボウルについては、そのおわん構造に由来するいくつかの興味深い現象を観測しており、例えば、金属内包フラレンへの分子間電子移動反応が、フラレンの曲率と近いおわん構造を有するバッキーボウルにのみ観測されることを見出している。また、含窒素ヘテロバッキーボウルの合成ならびにX線結晶構造解析にも成功した。これは窒素を含むバッキーボウルの初めての合成例になる。またそのボウル反転障壁が計算科学で予測された値と同程度の約 40 kcal/mol 程度であり、室温付近では反転は完全に抑えられていることも明らかにした。
- 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。今年度の主な成果としては以下のような研究が挙げられる。マグネタイト/金コンポジットを水溶性高分子ポリビニルピロリドンで保護した擬均一系触媒が、アルコールの空気酸化反応に対して高い活性を示し、さらに磁石程度の弱い磁場によって容易に回収、再利用が可能であることを明らかにした。ポリビニルピロリドン保護金クラスターが、環状2級アミンの酸素化反応に対する高い触媒活性を示し、室温、空気中などの極めて穏やかな反応条件下、*N*-無保護ラクタムが高収率で得られることを見出した。昨年度から注目して検討している金-パラジウムなどの2原子系合金クラスターに関して、合金系でのみ進行する反応を探索した結果、Au/Pd系において、芳香族塩素化物とアリールボロン酸とのカップリング反応が水中、室温で進行し、さらにその反応メカニズムが、従来の鈴木-宮浦反応とは全く異なるものであり、炭素-ホウ素結合のメタセシス型反応が含まれていることを見出した。同条件ではAuまたはPd単独のクラスターをもちいても反応は全く進行しない。
- c) 当研究室によって既に開発されているパラジウムナノクラスター条件を用いたクロスカップリング反応が、ポリケトンポリマー合成に極めて有効であることを見出した。通常の鈴木-宮浦カップリングで用いられるパラジウムホスフィン錯体では低分子量の高分子しか得られないのに対し、当該条件を用いると、分子量が1万を超えるポリマーを調製できる。

B-1) 学術論文

- H. KITAHARA and H. SAKURAI**, “Catalytic Activity of Gold Nanoclusters in Intramolecular Hydroamination of Alkenes and Alkynes with Toluenesulfonamide under Aerobic and Basic Conditions,” *J. Organomet. Chem.* **696**, 442–449 (2011).
- H. W. CHEN, A. MURUGADOSS, T. S. A. HOR and H. SAKURAI**, “Magnetically Recoverable Magnetite/Gold Catalyst Stabilized by Poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone) for Aerobic Oxidation of Alcohols,” *Molecules* **16**, 149–161 (2011).
- D. VIJAY, H. SAKURAI and G. N. SASTRY**, “The Impact of Basis Set Superposition Error on the Structure of π - π Dimers,” *Int. J. Quantum Chem.* **111**, 1893–1901 (2011).
- S. YUDHA S., R. N. DHITAL and H. SAKURAI**, “Gold- and Gold-Palladium/Poly(1-vinylpyrrolidin-2-one) Nanoclusters as Quasi-Homogeneous Catalysts for Aerobic Oxidation of Glycerol,” *Tetrahedron Lett.* **52**, 2633–2637 (2011).
- P. PREEDASURIYACHAI, W. CHAVASIRI and H. SAKURAI**, “Aerobic Oxidation of Cyclic Amines to Lactams Catalyzed by PVP-stabilized Nanogold,” *Synlett* 1121–1124 (2011).
- A. MURUGADOSS and H. SAKURAI**, “Chitosan-Stabilized Gold, Gold-Palladium, and Gold-Platinum Nanoclusters as Efficient Catalysts for Aerobic Oxidation of Alcohols,” *J. Mol. Catal. A: Chem.* **341**, 1–6 (2011).
- K. MAEYAMA, T. TSUKAMOTO, M. SUZUKI, S. HIGASHIBAYASHI and H. SAKURAI**, “Synthesis of Aromatic Polyketones Bearing 1,1'-Binaphthyl-2,2'-dioxy Units through Suzuki-Miyaura Coupling Polymerization,” *Chem. Lett.* **40**, 1445–1446 (2011).

B-3) 総説, 著書

- S. HIGASHIBAYASHI and H. SAKURAI**, “Synthesis of Sumanene and Related Buckybowls,” *Chem. Lett.* **40**, 122–128 (2011).
- T. TSUKUDA, H. TSUNOYAMA and H. SAKURAI**, “Synthesis of Sumanene and Related Buckybowls,” *Chem. –Asian J.* **6**, 736–748 (2011).
- H. TSUNOYAMA, Y. LIU, T. AKITA, N. ICHIKUNI, H. SAKURAI, S. XIE and T. TSUKUDA**, “Size-Controlled Synthesis of Gold Clusters as Efficient Catalysts for Aerobic Oxidation,” *Catal. Surv. Asia* **15**, 230–239 (2011).

B-4) 招待講演

- H. SAKURAI**, “Matrix Effect in the *quasi*-Homogeneous Nanogold Catalyst,” The Science Forum 2011, Chulalongkorn University, Bangkok (Thailand), March 2011.
- H. SAKURAI**, “Chemistry of Buckybowls: Bowl-Shaped Aromatic Compounds,” Department Seminar, Khon Kaen University, Khon Kaen (Thailand), March 2011.
- H. SAKURAI**, “Chemistry of Buckybowls: Bowl-Shaped Aromatic Compounds,” Department Seminar, NANOTEC, Bangkok (Thailand), March 2011.
- H. SAKURAI**, “Chemistry of Buckybowls: Bowl-Shaped Aromatic Compounds,” Department Seminar, Chiang Mai University, Chiang Mai (Thailand), March 2011.
- H. SAKURAI**, “Colloidal nanogold as a catalyst for intramolecular heterocyclization under aerobic conditions,” 241st ACS National Meeting, Anaheim (U.S.A.), March 2011.
- H. SAKURAI**, “Matrix Effect in the *quasi*-Homogeneous Nanogold Catalyst,” PERCH-CIC VII, Pattaya (Thailand), May 2011.

東林修平, 櫻井英博, 「バッキーボールにおけるキラリティ」シンポジウム「モレキュラーキラリティ2011」東京, 2011年5月.

H. SAKURAI, “Synthesis of Sumanene and Related Buckybowls,” Department Seminar, Mahidol University, Bangkok (Thailand), July 2011.

H. SAKURAI, “Homogeneous Nano-Sized Gold as a Unique Catalyst under Ambient Condition,” Department Seminar, Suranaree University of Technology, Nakhon Ratchasima (Thailand), September 2011.

H. SAKURAI, “Bimetallic Gold/Palladium Nanoclusters Catalyze the Suzuki-Miyaura-Type Reaction of Chloroarene at Room Temperature,” 14th Asian Vhemical Congress, Bangkok (Thailand), September 2011.

H. SAKURAI, “Synthetic Strategy to Construct C_3 Symmetric Buckybowls, Bowl-Shaped Aromatic Compounds,” Department Seminar, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai (China), October 2011.

H. SAKURAI, “Synthesis of Sumanene and Related Buckybowls,” Department Seminar, East China University of Science and Technology, Shanghai (China), October 2011.

H. SAKURAI, “Unique Reactivity of Gold/Palladium Bimetallic Nanoclusters toward the Suzuki-Miyaura-Type Coupling Reaction,” 7th IUPAC International Symposium on Novel Materials and their Synthesis and 21th International Symposium on Fine Chemistry and Functional Polymers, Shanghai (China), October 2011.

H. SAKURAI, “Matrix Effect in the *quasi*-Homogeneous Nanogold Catalyst,” International Conference on Advanced Materials and Nanotechnology, Kathmandu (Nepal), October 2011.

H. SAKURAI, “Colloidal Nanogold as a Unique *quasi*-Homogeneous Catalyst,” Department Seminar, Dongguk University, Seoul (Korea), November 2011.

H. SAKURAI, “Colloidal Nanogold as a Unique *quasi*-Homogeneous Catalyst,” Department Seminar, Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon (Korea), November 2011.

H. SAKURAI, “Synthesis of Sumanene and Related Buckybowls,” Department Seminar, Ewha Women’s University, Seoul (Korea), October 2011.

H. SAKURAI, “Contribution to Nanoscience from Organic Synthesis: Nano(Bucky)bowls and Metal Nanoclusters,” Pohang University of Science and Technology, Pohang (Korea), October 2011.

H. SAKURAI, “Contribution to Nanoscience from Organic Synthesis: Nano(Bucky)bowls and Metal Nanoclusters,” Korea Advanced Institute of Science and Technology, Daejeon (Korea), October 2011.

H. SAKURAI, “Colloidal Nanogold as a Unique *quasi*-Homogeneous Catalyst,” Department Seminar, Institute of Materials Research and Engineering, Singapore (Singapore), November 2011.

H. SAKURAI, “Colloidal Nanogold as a Unique *quasi*-Homogeneous Catalyst,” Department Seminar, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta (Indonesia), November 2011.

H. SAKURAI, “Colloidal Nanogold as a Unique *quasi*-Homogeneous Catalyst,” Department Seminar, University of Malaya, Kuala Lumpur (Malaysia), November 2011.

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 (2008–2011).

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–2011年.

総合研究大学院大学物理科学研究科，「錯体触媒化学」2011年後期.

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).

科研費基盤研究(B)「官能化バッキーボウルの合成と機能発現」櫻井英博 (2011年–2013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,「C₃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、昨年度までで築いてきた基本的な方法論開発を終了し、ここ数年のうちに、およその成果は発表できると思われる。研究ステージはいよいよ合目的な分子デザインとその実践的合成へ移りつつある。外部研究者を中心とした物性評価に関する共同研究も順調に進み、そのフィードバックを基にした分子デザインが極めて重要である。また計算科学との協同も重要である。もちろん、合成化学は最先端の難しい領域に突入しており、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の現在の我々自身の興味は、多元素系の合金クラスターにシフトしつつある。合金クラスターの最大の魅力は、従来の常識を覆す新反応が見つかることであるが、分子研ならではの切り口として、本質的な反応過程を理解する努力をしていきたい。環境調和型触媒開発、バイオ分野への応用など、国際共同研究を中心としたプロジェクトも同時に進めて行く予定である。

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。JENESYS プログラムは今年度で一旦終了となるが、後継プログラムや、JENESYS プログラムを通じてスタートした国際共同研究を充実させ、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。