

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。今年度の主な成果としては以下のような研究が挙げられる。ここ数年来取り組んでいる官能化バッキーボウルの自在合成について、様々なタイプの置換スマネンの合成法の確立に成功した。その結果、有機材料を研究している様々なグループから、スマネン骨格を取り入れた応用研究が多く提案されており、今後は応用を指向した分子設計へと研究が進展していくものと期待される。昨年度初めて合成に成功した含窒素ヘテロバッキーボウルについて、今年、無置換の基本骨格構造の合成ならびにX線結晶構造解析にも成功した。その結果、窒素の位置により生じているボウルキラリティに対応して、キラルヘリカルスタッキング構造をとることが見出された。これはアキラルなスマネンが垂直なカラム構造をとるのと対照的であり、興味深いとともに、今後の展開が期待される。フッ素化芳香族化合物は、その電子的特徴によりユニークな物性を示すことが知られている。ベルリン自由大学の Lentz 研究室との共同研究により、様々なフッ素化バッキーボウルの合成が進められており、興味深い特徴が現れている。例えば、トリフルオロメチル基をオルト位に2個導入したコラヌレンは、無置換コラヌレンとは異なり、スマネン様のカラム状パッキング構造を結晶中で形成し、無置換コラヌレンの1万倍以上の顕著な電子移動能を示すことが明らかとなった。様々なバッキーボウルが合成可能になってきたことで、基礎有機化学への貢献も進んでいる。例えば、ベンジル置換スマネンの立体異性体の生成比を求めることで、曲面の π 電子構造が与える立体電子効果の大小を見積もることができ、実際、Convex 面の π 共役構造がより大きな超共役効果を示すことを実験的、理論的に示すことができた。また、バッキーボウルの特徴的な動的挙動であるボウル反転について、その反転エネルギーと分子構造との相関について精査し、置換基がボウル反転エネルギーに与える影響について一般則を提案することができた。
- 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。計算科学研究センターの江原 G との共同研究で、ポリビニルピロリドン (PVP) 保護金クラスターのアルコール酸化触媒過程の反応機構の解析を行い、PVP マトリクスの効果による電子豊富な金表面への酸素とアルコールの共吸着過程、続く吸着酸素による β 水素の引き抜き過程を経て進行していることを明らかにした。金 - パラジウムの2原子系合金クラスターを用いると、低温において選択的に炭素 - 塩素結合の活性化が進行することを見出し、この現象を利用して、芳香族塩素化物の室温での Ullmann カップリング反応を初めて実現した。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。

B-1) 学術論文

- R. N. DHITAL, A. MURUGADOSS and H. SAKURAI**, “Dual Roles of Polyhydroxy Matrices for Homocoupling of Arylboronic Acid Catalysed by Gold Nanoclusters under Acidic Conditions,” *Chem. –Asian J.* **7**, 55–59 (2012).
- S. HIGASHIBAYASHI, NASIR BAIG R. B., Y. MORITA and H. SAKURAI**, “Selective Synthesis of C_3 Symmetric Functionalized Sumanenes,” *Chem. Lett.* **41**, 84–86 (2012).
- R. SHOMURA, S. HIGASHIBAYASHI, H. SAKURAI, Y. MATSUSHITA, A. SATO and M. HIGUCHI**, “Chiral Phenylazomethine Cage,” *Tetrahedron Lett.* **53**, 783–785 (2012).
- A. MURUGADOSS, N. KAI and H. SAKURAI**, “Synthesis of Bimetallic Gold-Silver Alloy Nanoclusters by Simple Mortar Grinding,” *Nanoscale* **4**, 1280–1282 (2012).
- D. VIJAY, H. SAKURAI, V. SUBRAMANIAN and G. N. SASTRY**, “Where to Bind in Buckybowls? The Dilemma of a Metal Ion,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 3057–3065 (2012).
- K. BOBUATONG, S. KARANJIT, R. FUKUDA, M. EHARA and H. SAKURAI**, “Aerobic Oxidation of Methanol to Formic Acid on Au_{20}^- : A Theoretical Study on the Reaction Mechanism,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 3103–3111 (2012).
- S. MEBS, M. WEBER, P. LUGER, B. M. SCHMIDT, H. SAKURAI, S. HIGASHIBAYASHI, S. ONOGI and D. LENTZ**, “Experimental Electron Density of Sumanene, a Bowl Shaped Fullerene Fragment; Comparison with the Related Corannulene Hydrocarbon,” *Org. Biomol. Chem.* **10**, 2218–2222 (2012).
- H. KITAHARA and H. SAKURAI**, “Anti-Addition Mechanism in the Intramolecular Hydroalkoxylation of Alkene Catalyzed by PVP-Stabilized Nanogold,” *Molecules* **17**, 2579–2586 (2012).
- S. HIGASHIBAYASHI, R. TSURUOKA, Y. SOUJANYA, U. PURUSHOTHAM, G. N. SASTRY, S. SEKI, T. ISHIKAWA, S. TOYOTA and H. SAKURAI**, “Trimethylsumanene: Enantioselective Synthesis, Substituent Effect on Bowl Structure, Inversion Energy, and Electron Conductivity,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **85**, 450–467 (2012).
- J.-J. CHEN, S. ONOGI, Y.-C. HSIEH, C.-C. HSIAO, S. HIGASHIBAYASHI, H. SAKURAI and Y.-T. WU**, “Palladium-Catalyzed Arylation of Methylene-Bridged Polyarenes: Synthesis and Structures of 9-Arylfluorene Derivatives,” *Adv. Synth. Catal.* **354**, 1551–1558 (2012).
- R. N. DHITAL and H. SAKURAI**, “Anomalous Efficacy of Bimetallic Au/Pd Nanoclusters in C–Cl Bond Activation and Formal Metathesis-Type C–B Bond Activation at Room Temperature,” *Chem. Lett.* **41**, 630–632 (2012).
- Q.-T. TAN, S. HIGASHIBAYASHI, S. KARANJIT and H. SAKURAI**, “Enantioselective Synthesis of a Chiral Nitrogen-Doped Buckybowl,” *Nat. Commun.* **3**, 891 (2012).
- S. ONOGI, S. HIGASHIBAYASHI and H. SAKURAI**, “Microwave-Assisted Synthesis of Methyl (1*S*,2*R*,4*S*,5*R*)-7-Aza-5-hydroxybicyclo[2.2.1]heptan-2-carboxylate through Unexpected Stereoselective Substitution Reaction,” *Tetrahedron Lett.* **53**, 3710–3712 (2012).
- Y. MORITA, S. NAKAO, S. HAESUWANNAKIJ, S. HIGASHIBAYASHI and H. SAKURAI**, “Emission Amplification by Sumanene Nanocrystals in an *Onigiri*-Type Organic–Organic Assembly,” *Chem. Commun.* **48**, 9050–9052 (2012).
- O. SOPHIPHUN, J. WITTAYAKUN, R. N. DHITAL, S. HAESUWANNAKIJ, A. MURUGADOSS and H. SAKURAI**, “Gold/Palladium Bimetallic Alloy Nanoclusters Stabilized by Chitosan as Highly Efficient and Selective Catalyst for Homocoupling of Arylboronic Acid,” *Aust. J. Chem.* **65**, 1238–1243 (2012).

P. KAEWMATI, E. SOMSOOK, R. N. DHITAL and H. SAKURAI, “Aerobic Oxygenation of Phenylboronic Acid Promoted by Thiol under Gold-Free Conditions: A Warning against Gold Nanoparticle Catalysis,” *Tetrahedron Lett.* **53**, 6104–6106 (2012).

H. KITAHARA and H. SAKURAI, “Addition versus Oxygenative Cleavage: Two Contradictory Reactivities in the Reaction of *N*-Benzyl 4-Pentenylamine Catalyzed by Colloidal Nanogold under Aerobic Conditions,” *Chem. Lett.* **41**, 1328–1330 (2012).

B. M. SCHMIDT, S. SEKI, B. TOPOLINSKI, K. OHKUBO, S. FUKUZUMI, H. SAKURAI and D. LENTZ, “Electronic Properties of Trifluoromethylated Corannulenes,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **51**, 11385–11388 (2012).

R. N. DHITAL, C. KAMONSATIKUL, E. SOMSOOK, K. BOBUATONG, M. EHARA and H. SAKURAI, “Low-Temperature Carbon–Chlorine Bond Activation by Bimetallic Gold/Palladium Alloy Nanoclusters: An Application to Ullmann Coupling,” *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 20250–20253 (2012).

A. MURUGADOSS, K. OKUMURA and H. SAKURAI, “Bimetallic AuPd Nanocluster Catalysts with Controlled Atomic Gold Distribution for Oxidative Dehydrogenation of Tetralin,” *J. Phys. Chem. C* **116**, 26776–26783 (2012).

B-3) 総説，著書

櫻井英博, 「カーボンナノチューブの単一組成合成，キラリティ制御へ向けた有機合成アプローチ」 *化学工業* **63**, 140–145 (2012).

東林修平, 「炭素・窒素原子でできた「おわん分子」を合成」 *セラミックス* **47**, 806 (2012).

B-4) 招待講演

H. SAKURAI, “Matrix and Dopant Effect on *quasi*-Homogeneous Gold Nanocluster Catalyst in Aqueous Media,” 2nd Molecular Materials Meeting, Singapore, January 2012.

H. SAKURAI, “Unusual Reactivity of Bimetallic Gold/Palladium Alloy Nanoclusters toward C–X Bond Activation,” Workshop on Novel Catalytic Systems and Innovative Nanomaterials, Institute for Molecular Science, Okazaki, April 2012.

S. HIGASHIBAYASHI, “C₃ Symmetric Buckybowls, Sumanenes,” Kathmandu Symposia on Advanced Materials 2012, Kathmandu (Nepal), May 2012.

櫻井英博, 「金クラスター触媒によるカップリング反応」第45回有機金属若手の会夏の学校, 山梨, 2012年7月.

H. SAKURAI, “Colloidal Nanogold as a Unique *quasi*-Homogeneous Catalyst,” Department Seminar, Fuzhou University, Fuzhou (China), October 2012.

H. SAKURAI, “Colloidal Nanogold as a Unique *quasi*-Homogeneous Catalyst,” Department Seminar, Xi’an Jiaotong University, Xi’an (China), October 2012.

H. SAKURAI, Q.-T. TAN and S. HIGASHIBAYASHI, “Chemical Synthesis of Nitrogen-Doped Buckybowls,” 8th IUPAC International Symposium on Novel Materials and their Synthesis and 22th International Symposium on Fine Chemistry and Functional Polymers, Xi’an (China), October 2012.

H. SAKURAI, “Synthesis of Sumanene and Related Buckybowls,” Department Seminar, Freie Universität Berlin, Berlin (Germany), November 2012.

H. SAKURAI, “Synthesis of Sumanene and Related Buckybowls,” Department Seminar, Universität Würzburg, Berlin (Germany), November 2012.

櫻井英博,「擬均一系クラスター触媒の有機合成的アプローチ」第9回触媒相模セミナー,相模原,2012年11月.

櫻井英博,「バッキーボウル合成の最近の進歩」学術講演会,埼玉大学大学院理工学研究科,さいたま,2012年12月.

櫻井英博,「お椀型共役化合物「バッキーボウル」の化学」奈良先端未来開拓コロキウム2012,奈良先端科学技術大学院大学,生駒,2012年12月.

H. SAKURAI, “Synthesis of Sumanene and Related Buckybowls,” Department Seminar, National Institute of Interdisciplinary Science & Technology, Thiruvananthapuram (India), December 2012.

H. SAKURAI, “Recent Progress in Sumanene Chemistry,” Department Seminar, Indian Institute of Chemical Technology, Hyderabad (India), December 2012.

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

埼玉大学大学院理工学研究科,「マクロ化学特論」2012年.

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 π 空間の構築」櫻井英博(2008年–2012年).

科研費研究活動スタート支援,「ナノクラスターの反応性を活かした環境調和型炭素-炭素結合形成反応の開発」杉石露佳 (2012年-2013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).

科学技術振興機構先導的物質変換領域,「多核金属の協働作用で生み出すクラスター触媒の新反応」櫻井英博 (2012年-2017年).

科学技術振興機構先導的物質変換領域,「遷移金属触媒反応による π 電子系おわん分子合成法の開発」東林修平 (2012年-2017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,分子研異動時に目標としていた基本的な方法論開発は終了したと言える。合成研究のうちの半分は既に合目的分子デザインとその実践的合成へシフトしている。そのため,共同研究先の外部研究者との議論による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。一方で,新奇な合成手法の開拓とそれを用いた新物質開発は,さらに最先端の難しい領域に突入しており,実際に,3次元 π 分子にしかみられないような不思議な現象に直面している。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これからも積極的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。これまで以上に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。