

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

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。今年度の主な成果としては以下のような研究が挙げられる。スマネンはカラム状結晶構造を形成することに特徴があり、スマネンを導入することで有機化合物の結晶構造を制御することが可能かどうか、結晶工学の観点から興味を持たれてきた。今回、ピレン部位を導入したスマネンを合成したところ、予想した通りスマネンのカラム構造が優先し、ピレン部位はやや緩んだヘリングボーン構造を形成することで、例えば固体状態におけるエキシマー発光が抑制されることを見出した。このようにスマネン部位は結晶デザイン部位として利用可能であることが示された。スマネンのベンジル位を酸素化したスマネントリオンの結晶構造解析に成功し、これまでのスマネン誘導体では見られなかったエク립ススタッキング構造であることがわかった。またスマネントリオンは曲面電子受容体として期待されており、化学還元、電気還元実験により、1電子還元体、2電子還元体の構造解析を行った。スマネンを出発物質とし、 C_{70} の部分構造である新規バッキーボール骨格(ベンゾピレン誘導体)の簡便な合成法の開発に成功した。これまで C_{60} に比べ C_{70} 部分骨格構造のバッキーボールの化学は比較的研究例が少なく、光、電気物性等興味を持たれており、今後の研究の伸展が期待される。
- 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、金/パラジウム合金クラスターにおける効率的な炭素-塩素結合の活性化反応が、クラスター表面のAu, Pdの両原子の協同作用によって効率よく進行することが理論計算によって確かめられた。金これまで金ナノクラスターによる空気酸化触媒反応は、クラスターサイズが小さいほど活性が高いことがポリビニルピロリドン(PVP)保護クラスターの系で実験的にも確かめられてきた。ところが、今回、おなじPVPでも、保護高分子の分子量を変えただけでその傾向は著しく変化し、より高分子量のPVPを用いると、1 nm付近の小さなクラスターよりも7 nm程度の大きなクラスターの方が遥かに高い活性を有することを見出した。この事実よりクラスターサイズ効果よりも、保護高分子のモルフォロジー変化の方がより金クラスターの活性、すなわち電子状態に影響を与えることが明らかとなった。

B-1) 学術論文

- J. MACK, Y. MORITA, S. HIGASHIBAYASHI, H. SAKURAI and N. KOBAYASHI**, “Magnetic Circular Dichroism Spectroscopy and Electronic Structures of C_3 Symmetry Buckybowls,” *Chem. Phys. Lett.* **556**, 188–194 (2013).
- S. KARANJIT, K. BOBUATONG, R. FUKUDA M. EHARA and H. SAKURAI**, “Mechanism of the Aerobic Oxidation of Methanol to Formic Acid on Au_8^- : A DFT Study,” *Int. J. Quantum. Chem.* **113**, 428–436 (2013).
- R. N. DHITAL, C. KAMONSATIKUL, E. SOMSOOK, Y. SATO and H. SAKURAI**, “Aryl Iodides as Strong Inhibitor for Gold and Gold-Based Bimetallic *quasi*-Homogeneous Catalysis,” *Chem. Commun.* **49**, 2542–2544 (2013).
- B. M. SCHMIDT, B. TOPOLINSKI, S. HIGASHIBAYASHI, T. KOJIMA, M. KAWANO, D. LENTZ and H. SAKURAI**, “The Synthesis of Hexafluorosumanene and its Congeners,” *Chem. –Eur. J.* **19**, 3282–3286 (2013).
- B. B. SHRESTHA, S. KARANJIT, G. PANDA, S. HIGASHIBAYASHI and H. SAKURAI**, “Synthesis of Substituted Sumanenes by Aromatic Electrophilic Substitution Reactions,” *Chem. Lett.* **42**, 386–388 (2013).
- K. MAEYAMA, T. TSUKAMORO, M. SUZUKI, S. HIGASHIBAYASHI and H. SAKURAI**, “Nanosized Palladium-Catalyzed Suzuki-Miyaura Coupling Polymerization: Synthesis of Soluble Aromatic Poly(ether ketone)s,” *Polymer J.* **45**, 401–405 (2013).
- S. HIGASHIBAYASHI, S. ONOGI, H. K. SRIVASTAVA, G. N. SASTRY, Y.-T. WU and H. SAKURAI**, “Stereoelectronic Effect of Curved Aromatic Structure Favouring the Unexpected *Endo* Conformation of Benzylic Substituted Sumanene,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **52**, 7314–7316 (2013).
- S. KUNISHIGE, M. KAWABATA, M. BABA, T. YAMANAKA, Y. MORITA, S. HIGASHIBAYASHI and H. SAKURAI**, “Jet Spectroscopy of Buckybowl: Electronic and Vibrational Structures in the S_0 and S_1 States of Triphenylene and Sumanene,” *J. Chem. Phys.* **139**, 044313 (8 pages) (2013).
- B. TOPOLINSKI, B. M. SCHMIDT, S. HIGASHIBAYASHI, H. SAKURAI and D. LENTZ**, “Sumanenylferrocenes and Their Solid State Self-Assembly,” *Dalton Trans.* **42**, 13809–13812 (2013).
- B. M. SCHMIDT, B. TOPOLINSKI, M. YAMADA, S. HIGASHIBAYASHI, M. SHIONOYA, H. SAKURAI and D. LENTZ**, “Fluorinated and Trifluoromethylated Corannulenes,” *Chem. –Eur. J.* **19**, 13872–13880 (2013).
- R. N. DHITAL, C. KAMONSATIKUL, E. SOMSOOK and H. SAKURAI**, “Bimetallic Gold/Palladium Alloy Nanoclusters: An Effective Catalyst for Ullmann Coupling of Chloropyridines under Ambient Conditions,” *Catal. Sci. Tech.* **3**, 3030–3035 (2013).

B-3) 総説，著書

- 櫻井英博, 「精密有機合成によるカーボン 空間の構築」, 「高次 空間の創発と機能開発」, 赤坂 健編, シーエムシー出版, p. 40–43 (2013).
- 櫻井英博, 東林修平, 「精密合成が拓く 電子科学」, 「CSJ カレントレビュー12 未来材料を創出する 電子系の科学——新しい合成・構造・機能化研究」, 赤坂 健, 岩澤伸治, 山口茂弘, 磯部寛之編, 化学同人, p. 46–53 (2013).
- 東林修平, 「カーボンナノチューブの三叉路」, *化学* **68**(6), 59–60 (2013).
- 櫻井英博, 「未だに不可解な Golden Cross Coupling Reaction——金ナノクラスターを用いた炭素-炭素結合生成反応」, *化学* **68**(10), 72–73 (2013).

B-4) 招待講演

H. SAKURAI, “Asymmetric Synthesis of C_3 Symmetric Buckybowls,” Department Seminar, Chulabhorn Research Institute, Bangkok (Thailand), February 2013.

H. SAKURAI, “Colloidal Nanogold as a Unique *quasi*-Homogeneous Catalyst,” Department Seminar, Chulabhorn Research Institute, Bangkok (Thailand), February 2013.

H. SAKURAI, “Colloidal Nanogold as a Unique *quasi*-Homogeneous Catalyst,” Department Seminar, Burapha University, Chonburi (Thailand), February 2013.

H. SAKURAI, “Colloidal Nanogold as a Unique *quasi*-Homogeneous Catalyst,” Department Seminar, Ubon Ratchathani University, Ubon Ratchathani (Thailand), February 2013.

H. SAKURAI, “Colloidal Nanogold as a Unique *quasi*-Homogeneous Catalyst,” Department Seminar, Prince of Songkla University, Hat Yai (Thailand), February 2013.

櫻井英博, 「擬均一系金ナノクラスターの触媒活性」 学術講演会, 名古屋工業大学大学院工学研究科, 名古屋, 2013年3月.
櫻井英博, 「お椀型共役化合物「バッキーボール」の化学 - 含窒素ヘテロボールを中心に - 」 ナノカーボンケミストリー研究会 2013, 東北大学多元物質科学研究所, 仙台, 2013年3月.

H. SAKURAI, “Asymmetric Synthesis of C_3 Symmetric Buckybowls,” PERCH-CIC Congress VIII, Pattaya (Thailand), May 2013.

H. SAKURAI, “Asymmetric Synthesis of C_3 Symmetric Buckybowls,” Department Seminar, Shanghai University, Shanghai (China), May 2013.

H. SAKURAI, “Matrix Effect on Catalytic Activity of *quasi*-Homogeneous Gold/Hydrophilic Polymer Composites,” The 2nd International Congress on Advanced Materials, Zhenjiang (China), May 2013.

H. SAKURAI, “Asymmetric Synthesis of C_3 Symmetric Buckybowls,” Department Seminar, Nanyang Technological University, Singapore, June 2013.

H. SAKURAI, “Asymmetric Synthesis of C_3 Symmetric Buckybowls,” Department Seminar, Kansas State University, Manhattan (U.S.A.), August 2013.

H. SAKURAI, “Synthesis of Sumanene and Related Buckybowls,” 15th Asian Chemical Congress, Singapore, August 2013.
東林修平, 「お椀型 共役分子バッキーボールの合成」 第30回有機合成化学セミナー, 岡山, 2013年9月.

H. SAKURAI, “Chemistry of C_3 Symmetric Buckybowls,” Department Seminar, Zhejiang University, Hangzhou (China), October 2013.

H. SAKURAI, “Colloidal Nanogold as a Unique *quasi*-Homogeneous Catalyst,” Department Seminar, East China Normal University, Shanghai (China), October 2013.

H. SAKURAI, “Substituted Sumanenes: From Fundamental to Applied Research,” 9th IUPAC International Symposium on Novel Materials and their Synthesis and 23rd International Symposium on Fine Chemistry and Functional Polymers, Shanghai (China), October 2013.

H. SAKURAI, “Nanoscience from Organic Synthesis: Chemistry of Nano(Bucky)bowls and Nanoclusters,” Department Seminar, Naresuan University, Pitsanulok (Thailand), November 2013.

H. SAKURAI, “Matrix Effect on Catalytic Activity of Colloidal Nanogold,” 5th Asian Conference on Colloid and Interface Science, Darjeeling (India), November 2013.

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).

東林修平, 有機合成化学協会奨励賞 (2013).

東林修平, 有機合成化学協会研究企画賞 (2013).

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-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) 「ポ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).

科研費新学術領域研究(研究領域提案型) 「開核性スマネン誘導体の合成と性質」 櫻井英博 (2013年-2014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 電子系おわん分子合成法の開発」 東林修平 (2012年-2017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ポ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、現在3名の大学院生がそれぞれの方向性で展開研究を見据えた研究に従事しており、この2-3年で面白い結果が出てくることを期待している。ここ数年はナノプラットフォームなどを活用して外部研究者によるバッキーボウルを対象とした研究が増えてきており、今後も異分野間共同研究を推進していきたい。昨年も述べたが、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は、現在多元素系の合金クラスターおよびクラスター/高分子マトリクス界面の相互作用に興味をもって研究を進めている。ともにこれまで系統的な研究例が少なく、また研究手法も限られているため、まだまだ手探り状態であるが、分子研の研究環境を生かして、新たな研究分野を開拓していきたい。