

櫻井英博(准教授)(2004年4月1日~2014年3月31日)*)

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。ヒドロキシスマネンは、その構造上フェノール類縁体と考えられるが、通常フェノール化合物と異なり、本来不安定であるはずのケト体が著しく安定であることを見出した。この異常な現象と湾曲系との関係について、現在実験・理論の両面で検討を行っている。TTFを導入したスマネン誘導体が、圧力や熱などの外的刺激によって容易に電子移動反応を引き起こすことを見出した。
- 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。これまでパラジウムナノクラスターの触媒反応機構として、クラスター表面上の反応、リーチングによる原子上パラジウムによる反応、の2つが提唱されていたが、クロスカップリング反応と呼ばれる形式の反応の場合、そのほとんどが後者のリーチングプロセスによるものであること、およびAu/Pd合金クラスターの場合には、金による安定化によってPdが金属表面上に留まるため、全く異なる反応活性を示すことを実験的に明らかにした。金属表面における反応に対する不斉誘起はこれまで困難とされてきたが、キラルなポリビニルピロリドン誘導体をマトリクスとして用いることにより、アルコールの空気酸化反応において速度論的光学分割が進行することを明らかにした。

B-1) 学術論文

S. HAESUWANNAKIJ, W. KARUEHANON, V. L. MISHRA, H. KITAHARA, H. SAKURAI, S. KANAOKA and S. AOSHIMA, "Size-Controlled Preparation of Gold Nanoclusters Stabilized by Hydrophilic Polymers with High Viscosity Using Micro-Flow Reactor," *Monatsch. Chem.* **145**, 23–28 (2014).

J-I. FUJITA, M. TACHI, K. MURAKAMI, H. SAKURAI, Y. MORITA, S. HIGASHIBAYASHI and M. TAKEGUCHI, "Beam-Induced Graphitic Carbon Cage Transformation from Sumanene Aggregates," *Appl. Phys. Lett.* **104**, 043107 (5 pages) (2014).

B. B. SHRESTHA, S. HIGASHIBAYASHI and H. SAKURAI, "Columnar/Herringbone Dual Crystal Packing of Pyrenylsumanene and its Photophysical Properties," *Beilstein J. Org. Chem.* **10**, 841–847 (2014).

K. MAEYAMA, M. SUZUKI, T. TSUKAMOTO, S. HIGASHIBAYASHI and H. SAKURAI, “Synthesis of Thermally Stable Wholly Aromatic Polyketones Bearing 2,2’-Dimethoxy-1,1’-binaphthyl-6,6’-diyl Units through Nanosized Palladium Clusters-Catalyzed Suzuki-Miyaura Coupling Polymerization,” *React. Funct. Polym.* **79**, 24–28 (2014).

B. B. SHRESTHA, S. KARANJIT, S. HIGASHIBAYASHI and H. SAKURAI, “Correlation Between Bowl-Inversion Energy and Bowl Depth in Substituted Sumanenes,” *Pure Appl. Chem.* **86**, 747–753 (2014).

M. YAMANAKA, M. MORISHIMA, Y. SHIBATA, S. HIGASHIBAYASHI and H. SAKURAI, “DFT Studies on the Mechanism and the Origin of the Stereoselectivity of Pd-Catalyzed Cyclotrimerization Reaction Affording *syn*-Tris(norborneno) benzenes,” *Organometallics* **33**, 3060–3068 (2014).

B. B. SHRESHTA, Y. MORITA, T. KOJIMA, M. KAWANO, S. HIGASHIBAYASHI and H. SAKURAI, “Eclipsed Columnar Packing in Crystal Structure of Sumanenetrione,” *Chem. Lett.* **43**, 1294–1296 (2014).

S. HIGASHIBAYASHI, B. B. SHRESTHA, Y. MORITA, M. EHARA, K. OHKUBO, S. FUKUZUMI and H. SAKURAI, “Sumanenetrione Anions Generated by Electrochemical and Chemical Reduction,” *Chem. Lett.* **43**, 1297–1299 (2014).

B. BOEKFA, E. PAHL, N. GASTON, H. SAKURAI, J. LIMTRAKUL and M. EHARA, “C–Cl Bond Activation on Au/Pd Bimetallic Nanocatalysts Studied by Density Functional Theory and Genetic Algorithm Calculations,” *J. Phys. Chem. C* **118**, 22188–22196 (2014).

B-3) 総説, 著書

東林修平, 「キラルバッキーボウル, キラルアザバッキーボウルの不斉合成」 *有機合成化学協会誌* **72**, 26–38 (2014).

R. N. DHITAL and H. SAKURAI, “Oxidative Coupling of Organoboron Compounds,” *Asian J. Org. Chem.* **3**, 668–684 (2014).

B-4) 招待講演

H. SAKURAI, “Colloidal Nanogold as a Unique *quasi*-Homogeneous Catalyst,” Pure and Applied Chemistry International Conference 2014 (PACCON2014), Khon Kaen (Thailand), January 2014.

H. SAKURAI, “Nanoscience from Organic Synthesis: Chemistry of Nano(Bucky)bowls and Nanoclusters,” Department Seminar, Mahasarakham University, Mahasarakham (Thailand), January 2014.

櫻井英博, 「バッキーボウル化学におけるキラリティ」 第5回キラルサイエンス&テクノロジーシンポジウム, 早稲田大学, 東京, 2014年2月.

櫻井英博, 「精密合成法を基盤とした非平面 共役化合物「バッキーボウル」に関する研究」 日本化学会第94春季年会, 名古屋大学, 名古屋, 2014年3月.

櫻井英博, 「バッキーボウルの特徴を生かした機能開発へ向けて」 日本化学会第94春季年会, 名古屋大学, 名古屋, 2014年3月.

櫻井英博, 「Au/Pd合金クラスター: 新たな金属触媒デザインの可能性」 学術講演会, 京都大学大学院理学研究科, 京都大学, 京都, 2014年6月.

H. SAKURAI, “Peculiar Activity of Bimetallic Gold/Palladium Alloy Nanoclusters,” Department Seminar, Nanyang Technological University, Singapore, July 2014.

H. SAKURAI, "Colloidal Nanogold as a Unique *quasi*-Homogeneous Catalyst," Department Seminar, Shanghai Jiaotong University, Shanghai (China), October 2014.

H. SAKURAI, "Colloidal Nanogold as a Unique *quasi*-Homogeneous Catalyst," Department Seminar, Shanghai University, Shanghai (China), October 2014.

H. SAKURAI, "Chemistry of Sumanene and Related C_3 Symmetric Buckybowls," Department Seminar, East China Normal University, Shanghai (China), October 2014.

H. SAKURAI, "Peculiar Activity of Bimetallic Gold/Palladium Alloy Nanoclusters," 10th IUPAC International Symposium on Novel Materials and their Synthesis, Zhengzhou (China), October 2014.

H. SAKURAI, "Asymmetric Synthesis of C_3 Symmetric Buckybowls," International Symposium on the Synthesis and Application of Curved Organic π -Molecules and Materials (CURO- π), Uji, October 2014.

櫻井英博,「有機合成における金属クラスター触媒」学術講演会, 東京理科大学理学部, 東京理科大学, 東京, 2014年10月.

H. SAKURAI, "Substituted Sumanenes: From Fundamental to Applied Research," The International Conference on Advanced Materials and Nanotechnology, Kathmandu (Nepal), November 2014.

櫻井英博,「Au/Pd 合金クラスター: 新たな金属触媒デザインの可能性」学術講演会, 大阪市立大学理学部, 大阪市立大学, 大阪, 2014年11月.

櫻井英博,「Palladium Meets Gold: Peculiar Activity of Bimetallic Gold/Palladium Alloy Nanoclusters」第57回分子システムデバイスセミナー, 九州大学, 福岡, 2014年12月.

櫻井英博,「合金クラスターが示す新触媒開発の可能性」有機合成化学協会東海支部総合講演会, 静岡大学, 静岡, 2014年12月.

B-6) 受賞, 表彰

櫻井英博, 有機合成化学協会研究企画賞 (2002).

櫻井英博, IUPAC Distinguished Award for Novel Materials and their Synthesis (2013).

櫻井英博, 日本化学会第31回学術賞 (2014).

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).
- 科研費基盤研究(B)「固体物性発現を指向したバッキーボウル分子の設計と合成」櫻井英博(2014年-2016年).
- 科研費基盤研究(C)「新規ヘテロバッキーボウルの合成」東林修平(2013年-2015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)「開核性スマノン誘導体の合成と性質」櫻井英博(2013年-2014年).
- 科研費新学術領域研究(研究領域提案型)「バッキーボウルをモチーフとする湾曲造形」櫻井英博(2014年-2018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かけ研究「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

10年間、分子科学研究所で行ってきたバッキーボウルに関する研究に対して、日本化学会学術賞を受賞することができた。これまでの研究に対する評価として素直に喜ぶたい。同様に分子研に来てから始めた金属ナノクラスター触媒の化学も順調に伸展しており、今後大阪大学においても展開していきたい。

*) 2014年4月1日大阪大学大学院工学研究科教授