

研究成果報告書

研究テーマ (和文)	$\pi$ - $\pi$ 相互作用の電子調節機能の利用を鍵とする高機能性有機分子触媒の開発		
研究テーマ (英文)	Development of high-performance organocatalysts based on electron tuning ability of $\pi$ - $\pi$ interaction		
研究期間	2018年～2021年	研究機関名 東京農工大学	
研究代表者	氏名	(漢字)	森 啓二
		(カタカナ)	モリ ケイジ
		(英文)	MORI KEIJI
	所属機関・職名	東京農工大学・准教授	
共同研究者 (1名をこえる場合は、別紙追加用紙へ)	氏名	(漢字)	
		(カタカナ)	
		(英文)	
	所属機関・職名		

概要 (600字～800字程度にまとめてください。)

本研究では、 $\pi$ - $\pi$ 相互作用のこれまで注目されてこなかった特徴である“電子調節効果”に着目し、それを基盤とした触媒群(二つの芳香環がパラレル配向した構造を持っていることから「スタックドアレーン型触媒」と命名)の開発、およびその活性評価や不斉触媒化、さらには本触媒群を用いた高難度分子変換の達成を目指して研究に取り組んだ。予備実験の結果、期待した電子調節効果が効果的に機能することを見出していたため、更なる高い活性を示す触媒構造(置換基)の探索から研究を開始した。その結果、ピリジニウム環構造を含む触媒が極めて高い活性を示すことを見出した。すなわち、ニトロステレンとマロン酸ジメチルとの Michael 付加反応をモデルに触媒能の変化を調査したところ、これまでで最も高い活性を示していたペンタフルオロフェニル型の触媒では 10 mol%の触媒を用いても付加体の収率が 60%程度にとどまっていたが、ピリジニウムニウム型触媒に切り替えると 3 mol%の触媒量でもそれ以上の収率(73%)を実現できた。初期速度の比較によりそれぞれの触媒活性を比較した結果、ピリジニウム型触媒とすることで 30 倍程度活性が向上していることも分かった。本触媒では対アニオンの選択も重要であり、非配位性の  $\text{BArF}^-$  (テトラキス[3,5-ビス(トリフルオロメチル)]ホウ酸イオン)を用いた際には高い活性が確認されたが、配位性の高いヨウ化物イオンやトリフルルオキシアニオンを対アニオンとする触媒では活性が大きく低下した。アニオンの性質により、触媒による反応基質の活性化が阻害されたためであると考察している。残念ながら、計画した不斉触媒化や求核触媒の開発までには至らなかったが、今後の触媒や材料開発における $\pi$ - $\pi$ 相互作用の新しい利用法の提供につながる成果が得られたと考えている。

発表文献（この研究を発表した雑誌・図書について記入してください。）					
雑誌	論文課題				
	著者名		雑誌名		
	ページ	～	発行年		巻号
雑誌	論文課題				
	著者名		雑誌名		
	ページ	～	発行年		巻号
雑誌	論文課題				
	著者名		雑誌名		
	ページ	～	発行年		巻号
図書	書名				
	著者名				
	出版社		発行年		総ページ
図書	書名				
	著者名				
	出版社		発行年		総ページ

英文抄録（100語～200語程度にまとめてください。）

We developed novel catalyst, namely, “stacked-arene”-type organocatalyst. The key point of the catalyst design is the  $\pi$ - $\pi$  interaction-based electron tuning. This through space electron tuning effect is effective enough for the improvement of the catalytic activity, and this tendency was evaluated by the Michael addition reaction between nitrostyrene and dimethyl malonate. Among the catalysts examined, pyridinium-type catalysts exhibited excellent catalytic performance (even 3 mol% of catalyst loading was enough for the completion of the reaction) over normal benzene-type catalysts (10 mol% of catalyst loading was required). Additional experiments suggest that the expected improvement of the hydrogen bonding ability by  $\pi$ - $\pi$  interaction plays a critical role in the high performance of the designed catalyst. (112 words)

共同研究者	氏名	(漢字)		
		(カタカナ)		
		(英文)		
	所属機関・職名			
	氏名	(漢字)		
		(カタカナ)		
		(英文)		
	所属機関・職名			
	氏名	(漢字)		
		(カタカナ)		
		(英文)		
	所属機関・職名			
	氏名	(漢字)		
		(カタカナ)		
		(英文)		
所属機関・職名				
氏名	(漢字)			
	(カタカナ)			
	(英文)			
所属機関・職名				
氏名	(漢字)			
	(カタカナ)			
	(英文)			
所属機関・職名				
氏名	(漢字)			
	(カタカナ)			
	(英文)			
所属機関・職名				
氏名	(漢字)			
	(カタカナ)			
	(英文)			
所属機関・職名				