助成番号　210750

５－２

研 究 成 果 報 告 書

研究テーマ（和文）	新奇立体型多座配位子のデザイン・創成と戦略的分子変換反応の開拓		
研究テーマ（英文）	Design and Synthesis of Multidentate Ligands and Their Applications to New Catalytic Reactions		
研究期間	２０２１年 ～ ２０２２ 年	研究機関名　慶應義塾大学薬学部	
研究代表者	氏名	（漢字）	熊谷　直哉
		（カタカナ）	クマガイ　ナオヤ
		（英文）	Naoya Kumagai
	所属機関・職名		慶應義塾大学薬学部・教授
共同研究者 ＊２名をこえる場合は、【別紙追加用紙】（P3）に３人目以降を追記してください。	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		

概要 （600 字～800 字程度にまとめてください。）

本研究課題では，既存骨格から脱却した独自の分子デザインに基づく多座配位子を新規創出し，既存の分子では到達不可能な化学現象を追求した。ポルフィリンはその剛直環状骨格内部に 4 座型窒素配位空間を有し，様々な金属カチオンに対して強固な金属錯体形成が可能であることから，広範な生命化学反応の触媒活性部位として利用されるに留まらず，人工の色素材料・発光材料・触媒反応，さらには超分子形成のユニットとしても利用される超機能性一大分子群を形成している。ポルフィリンの構造特性である，剛直環状構造・4 つの内向性 sp2 窒素は踏襲しつつ，サドル形状の非平面型アナログとして，キノリンの環状連結 4 量体である TEtraQuinoline（TEQ），その 8 水素還元体 TEQ-H8，ならびに 2 つのキノリンをインドールに置換した Linked Quinolino Indole（LQI）の合成に成功した。TEQ の再現性の高い安定供給が可能となる合成法を確立し，各種遷移金属と立体型錯体を形成し，Zn(II)選択的に大幅な蛍光強度増強が起こることを見出した。Fe(II)錯体はわずか 0.1 mol%の触媒量で各種酸化反応を促進することを突き止め，TEQ のキラリティーを利用した不斉触媒化の糸口を得た。キノリンの連結様式を head-to-tail 型から head-to-head 型にした亜種の合成にも成功し，X 線結晶構造解析から 4 つの窒素は異なる相対位置を呈することを明らかにした。キノリン 2 ユニットをインドールに置換した LQI は 2 価の金属と中性金属錯体を与え，同様のトポロジーを有しながらもカチオニック錯体となる TEQ と相補的な配位子として活用が期待される。

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	TEtraQuinolines: A Missing Link in the Family of Porphyrinoid Macrocycles				
	著者名	Wei Xu, Yuuya Nagata, Naoya Kumagai	雑誌名	Journal of the American Chemical Society		
	ページ	2609 ～ 2618	発行年	2 0 2 3	巻号	145
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		総ﾍﾟｰｼﾞ	
図書	書名					
	著者名					
	出版社		発行年		総ﾍﾟｰｼﾞ	

英文抄録（100 語～200 語程度にまとめてください。）

With this esteemed financial support, we have done the first synthesis of TEtraQuinoline (TEQ), which was now published and opened in the chemistry community worldwide. The synthesis of TEQ was hurdled by low-yielding concatenation reaction, but realized by strategic macrocyclic diamide formation followed by a wall-reinforcement reaction to construct the quinoline unit. The nitrogen-based tetradentate coordinative nature of TEQ was fulfilled by complexation with a number of transition metals, leading to a new avenue in the field of catalysis. TEQ/metal complex was also proven to elicit intriguing photophysical properties, opening a new avenue of non-flat porphyrinoid macrocycle.