

Title	Design, synthesis, properties of novel quinoline oligomers
Sub Title	
Author	Xu, Wei
Publisher	慶應義塾大学
Publication year	2024
Jtitle	学事振興資金研究成果実績報告書 (2023.)
JaLC DOI	
Abstract	本研究は、キノリン単位を持つ新規大環状分子を合成する。ポルフィリン (porphyrin) は、ピロールの環状4量体構造を持つN4 (窒素x 4) 有機化合物であり、窒素四座配位子として様々な金属錯体を形成することができる。ポルフィリン誘導体は、クロロフィルによる光合成やヘモグロビンによる酸素運搬など、生物におけるいくつかの重要なプロセスに関与している。我々は、2023年に、剛直な環構造や4つの内向きsp²窒素といったポルフィリンの構造的特徴を示す非平面型分子、キノリンオリゴマーTEtraQuinoline(TEQ)を開発した。 これまでの研究成果を基に、TEtraQuinoline(TEQ)/FeCl₂錯体と過酸化水素を用いたベンジルアミンの脱水素反応を開発した。一連の一級および二級アミン基質は、中程度から良好な収率でイミンの合成が成功した。N-Cbz基に対するN-Bn基の化学選択的な脱保護が実現し、Pd触媒による還元条件を補完する脱保護プロトコールとして、この方法の実用性が強調された。 さらに、2つのインドール(In)と2つのキノリン(Q)から構成され、C₂対称性を持つサドル型の新しい窒素四座配位子In₂Q₂を設計した。ジアニオン型配位子として、Zn²⁺と配位し中性のZn錯体を形成することができる。In₂Q₂は溶液相と固体状態の両方で蛍光を示し、置換基の違いにより発光極大は456-527nmであった。 This study focuses on the design and synthesis of novel macrocyclic molecules with quinoline units. Porphyrin is an important type of macrocycles consisting of four pyrrole units that can be used as a tetradentate nitrogen ligand to form various metal complexes. Porphyrin derivatives are involved in several important processes in living organisms, including photosynthesis with chlorophyll and oxygen transport with hemoglobin. As non-planar warped-porphyrins which show structural characteristics of porphyrins such as rigid ring structure and four inward sp² nitrogens, we developed a quinoline oligomer TEtraQuinoline (TEQ) in 2023. Based on our previous work, we developed dehydrogenation of benzylic amines with TEtraQuinoline (TEQ)/FeCl₂ complex and peroxides. A series of primary and secondary amine substrates are compatible to give the products in moderate to good yields, with a turnover number up to 2250. Chemoselective deprotection of the N-Bn group over the N-Cbz group was realised, highlighting the practicality of this methodology as a deprotection protocol complementary to reductive conditions promoted by Pd catalysis. In addition, we designed a new tetradentate nitrogen ligand In₂Q₂, consisting of two indole (In) and two quinoline (Q) units, with a C₂-symmetric saddle-shape structure. As a dianionic type ligand, it can coordinate with Zn²⁺ to form a neutral Zn complex. In₂Q₂ showed fluorescence in both solution phase and solid state with emission maxima ranging from 456-527 nm depending on different substituents.
Notes	
Genre	Research Paper
URL	https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=2023000010-20230171

慶應義塾大学学術情報リポジトリ(KOARA)に掲載されているコンテンツの著作権は、それぞれの著作者、学会または出版社/発行者に帰属し、その権利は著作権法によって保護されています。引用にあたっては、著作権法を遵守してご利用ください。

The copyrights of content available on the Keio Associated Repository of Academic resources (KOARA) belong to the respective authors, academic societies, or publishers/issuers, and these rights are protected by the Japanese Copyright Act. When quoting the content, please follow the Japanese copyright act.

2023年度 学事振興資金（個人研究） 研究成果実績報告書

研究代表者	所属	薬学部	職名	助教	補助額	300千円 (A)
	氏名	シュ ウエイ	氏名（英語）	Wei Xu		
研究課題（日本語）						
Design, Synthesis, Properties of Novel Quinoline Oligomers						
研究課題（英訳）						
Design, Synthesis, Properties of Novel Quinoline Oligomers						
1. 研究成果実績の概要						
本研究は、キノリン単位を持つ新規大環状分子を合成する。ポルフィリン（porphyrin）は、ピロールの環状4量体構造を持つN4（窒素x 4）有機化合物であり、窒素四座配位子として様々な金属錯体を形成することができる。ポルフィリン誘導体は、クロロフィルによる光合成やヘモグロビンによる酸素運搬など、生物におけるいくつかの重要なプロセスに関与している。我々は、2023年に、剛直な環構造や4つの内向きsp²窒素といったポルフィリンの構造的特徴を示す非平面型分子、キノリンオリゴマーTEtraQuinoline(TEQ)を開発した。 これまでの研究成果を基に、TEtraQuinoline(TEQ)/FeCl₂錯体と過酸化水素を用いたベンジルアミンの脱水素反応を開発した。一連の一級および二級アミン基質は、中程度から良好な収率でイミンの合成が成功した。N-Cbz基に対するN-Bn基の化学選択的な脱保護が実現し、Pd触媒による還元的条件を補完する脱保護プロトコールとして、この方法の実用性が強調された。 さらに、2つのインドール(In)と2つのキノリン(Q)から構成され、C₂対称性を持つサドル型の新しい窒素四座配位子In₂Q₂を設計した。ジアニオン型配位子として、Zn²⁺と配位し中性のZn錯体を形成することができる。In₂Q₂は溶液相と固体状態の両方で蛍光を示し、置換基の違いにより発光極大は456-527nmであった。						
2. 研究成果実績の概要（英訳）						
This study focuses on the design and synthesis of novel macrocyclic molecules with quinoline units. Porphyrin is an important type of macrocycles consisting of four pyrrole units that can be used as a tetradentate nitrogen ligand to form various metal complexes. Porphyrin derivatives are involved in several important processes in living organisms, including photosynthesis with chlorophyll and oxygen transport with hemoglobin. As non-planar warped-porphyrins which show structural characteristics of porphyrins such as rigid ring structure and four inward sp² nitrogens, we developed a quinoline oligomer TEtraQuinoline (TEQ) in 2023. Based on our previous work, we developed dehydrogenation of benzylic amines with TEtraQuinoline (TEQ)/FeCl₂ complex and peroxides. A series of primary and secondary amine substrates are compatible to give the products in moderate to good yields, with a turnover number up to 2250. Chemoselective deprotection of the N-Bn group over the N-Cbz group was realised, highlighting the practicality of this methodology as a deprotection protocol complementary to reductive conditions promoted by Pd catalysis. In addition, we designed a new tetradentate nitrogen ligand In₂Q₂, consisting of two indole (In) and two quinoline (Q) units, with a C₂-symmetric saddle-shape structure. As a dianionic type ligand, it can coordinate with Zn²⁺ to form a neutral Zn complex. In₂Q₂ showed fluorescence in both solution phase and solid state with emission maxima ranging from 456-527 nm depending on different substituents.						
3. 本研究課題に関する発表						
発表者氏名 (著者・講演者)	発表課題名 (著書名・演題)		発表学術誌名 (著書発行所・講演学会)		学術誌発行年月 (著書発行年月・講演年月)	
Mizuki Nishiwaki, Wei Xu, Naoya Kumagai	Chemoselective Catalytic Dehydrogenation of Benzylic Amines Driven by the TEtraQuinoline/FeCl ₂ Complex		Asian J. Org. Chem.		2023年6月	
Wei Xu, Naoya Kumagai	A Brief Introduction of Highly Symmetrical N-Heteroarene-based Heterocycles		Tetrahedron		2023年7月	
Wei Xu, Naoya Kumagai	Recent Advances in Quinoline-based Macrocycles: Synthesis, Properties, and Applications in Catalytic Reactions		Synthesis		2024年1月	
Kazuki Kihara, Toi Kobayashi, Wei Xu, Naoya Kumagai	In ₂ Q ₂ : A New Entry of 16-Membered Tetraazamacrocyclic Concatenating Indole and Quinoline Units		Chem. Eur. J		2024年2月	

Wei Xu, Kazuki Kihara, Haru Nonaka, Ryota Yagami, Ayami Takeda, Shogo Tashiro, Naoya Kumagai	Design of Novel Quinoline-based Macrocyclic Compounds	日本化学会第104春季年会	2024年3 月
--	--	---------------	-------------