

令和 4 年 6 月 21 日現在

機関番号：56301

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2021

課題番号：19K15566

研究課題名(和文)レドックスメディエーターを用いる不斉リパーシブル触媒の構築

研究課題名(英文)Development of asymmetric-reversible catalyst via redox mediator

研究代表者

大村 聡(OHMURA, Satoshi)

新居浜工業高等専門学校・生物応用化学科・准教授

研究者番号：50720710

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、金属との相互作用が可能で、可逆的に分子の状態を変化させることが可能な窒素原子を有する有機化合物であるフェニレンジアミン・キノンジイミン誘導体について、金属原子との相互作用を利用した酸化・還元両状態の相互変化の達成、ならびに状態変化を利用するものである。本研究期間において、種々の金属種との相互作用の強さおよび酸化状態からの還元状態への変換について、分光学的見地より検討を行った。これらの研究過程において、酸化状態のみが含まれる溶液から還元体に変換される分子が生じる事を見出している。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で扱っているフェニレンジアミン・キノンジイミン誘導体は容易に合成が可能で、官能基導入による電子状態のチューニングやアミノ酸部位等の不斉構造部位の導入が可能であることから、適切な条件となるよう分子構造を設計することで、幅広い物質に対する酸化、または還元反応を温和な条件下で行うことができると考えられる。省エネルギー的物質変換を可能とする触媒分子の設計指針は、昨今の社会情勢から今後より一層重要度が高くなると考えられる。

研究成果の概要(英文)：We are interested in phenylenediamine-quinonediimine derivatives, which are organic compounds with nitrogen atoms capable of interacting with metals and reversibly changing their molecular states, achieving a mutual change of both oxidation and reduction states through interaction with metal atoms, as well as to use the change of state. The research is to achieve the mutual change of both oxidation and reduction states of phenylenediamine and quinonediimine derivatives through the interaction with metal atoms and to use the change of state.

In the course of this study, the strength of the interaction with various metal species and the conversion from the oxidized state to the reduced state were investigated from a spectroscopic point of view. In the course of these studies, we have found that molecules can be converted from solutions containing only the oxidized state to the reduced state.

研究分野：有機合成化学

キーワード：レドックス フェニレンジアミン キノンジイミン プロトン化 官能基変換

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

(1) 遷移金属が有する d 電子について、光学的・電子的特性や金属原子との配位能を有している π 共役系分子を配位子とすることにより、分子中の p 軌道との相互作用に基づく特異的な電子効果の発現に基づく分子デバイス等の研究が展開されており、設計・合成が容易な有機分子骨格をベースとすることで、分子構造や金属原子の配列制御を適切に行うことで従来の触媒を凌駕する多機能触媒の創生が可能であると考えられる。 π 共役系分子の中でも、導電性高分子の一種であるポリアニリンは化学的安定性や物理的安定性の高さから、研究対象として選択されることが多い分子である。このため、分子間の相互作用により構造制御を行うことで、構造に起因するソレノイド効果や不斉分子認識といった特異的な作用を発現させる試みについて研究が展開されている。

(2) 一方、ポリアニリンの導電性を電子移動という観点から見ると、分子構造内の酸化還元反応の繰り返しに起因することから、酸化還元による電子移動を高分子内ではなく分子外の物質との間で行わせることにより、酸化還元反応を誘起させることが可能である。この点に着目することで、物質間の電子移動を仲介するレドックス(電子)メディエーターとして活用する試みが報告されている(引用文献)。この報告によると、酸素を酸化剤とする酸化反応を仲介する物質としてポリアニリンを利用できることが示されていることから、1)メディエーター部位の電子状態を制御することで、酸化反応のみならず還元反応を行うことが可能で、2)メディエーター部位の構造を不斉構造に制御することで、酸化・還元反応を不斉反応で進行させることが可能な触媒系の構築が可能であると考えられる。

2. 研究の目的

(1) 酸化還元特性および電子的特性を有する導電性高分子ポリアニリンにおいて、酸化・還元の状態を取ることが可能な部分構造に着目し、この構造を基本として電子メディエーターとして利用する触媒系の構築を試みる。さらに、金属原子を導入することで d- π 共役系の錯体を形成させ、電子メディエーター部位であるポリアニリン部分の酸化・還元反応について、使用する溶媒およびガスや添加剤といった外的要因、また、導入する置換基などにより反応の酸化・還元のサイクルの方向を自在に制御させることを目的とする。

(2) 特異かつ高効率な反応を達成する酵素などの生体関連分子はアミノ酸などにより構成されており、光学活性部位を有するアミノ酸構造を電子メディエーター部位に導入することで、不斉構造を誘起させることが可能であると考えられる。不斉構造を誘起させる分子内の構造因子としてのアミノ酸部位について、研究者がこれまでに展開している研究に基づく知見より有効性が示されていることから(引用文献)、研究の目的(1)にて用いる電子メディエーター骨格について、不斉構造を誘起させる因子を導入する部位を持った分子を合成する。アミノ酸部位は N 末端と C 末端にそれぞれ分子の拡張性を持つ官能基を有していることから、設計分子の溶解性や安定性などの物理的特性の制御も可能であると考えられるため、可能であれば置換基検討も試みる。

3. 研究の方法

(1) レドックスメディエーター部位の構造として、電子授受の機能を有する配位子が 1,4-キノンジイミン構造を持ち、電子状態の制御ならびに不斉構造を誘起させる因子として用いるアミノ酸部位を導入可能なカルボニル部位を有する誘導体の合成を行った。合成したキノンジイミン誘導体について、1) 種々の有機溶媒に溶解させ、開放系/閉鎖系における還元体・フェニレンジアミン誘導体への変換反応の進行の追跡および条件検討を分光学的手法に基づいて行う 2) パラジウムなど遷移金属原子の共存下において、相互作用により錯形成を行うことが先行研究より明らかになっていることから(引用文献)、銅や鉛といった遷移金属原子を作用させることによる電子的効果の研究を行う 以上の 2 点について、候補となる配位子構造の選定を行う。

(2) 設計した配位子を用いた触媒的酸化・還元反応への適用を指向した反応条件の最適化を試みる。特に、方法(1)に述べたように酸化反応の進行については空気中の酸素を活用する温和な反応系を見出すことが期待できることから、配位子部位の電子状態を置換基効果などに基づいて適切に制御することで、より温和な反応系への適用を目指すことを試みる。これらの電子的効果や反応の進行について、紫外可視吸光分光法や核磁気共鳴分光法などの手法に基づき分析を行う。

4. 研究成果

(1) フェニレンジアミンおよびキノンジイミン部位のレドックスサイクルの検討

本研究を進める上で重要な役割を果たす、レドックスメディエーター部位であるフェニレンジアミンおよびキノンジイミン部位に関して、予備実験にて示唆されていたキノンジイミンからフェニレンジアミンへの状態変換について、開放系においてアセトンをはじめとする種々の有機化合物溶液中において進行することを見出している。さらに、キノンジイミンとフェニレンジアミンの状態比が1:1で共存する状態について、キノンジイミンのアセトン溶液より共結晶として得ることに成功し、X線による結晶構造解析を達成している(図1、引用文献)。これらの結果から、用いる溶媒が空気中の水分を取り込むことでプロトン源として作用している可能性が示唆されており、計画調書において示したレドックスメディエーター部位の還元サイクルが空気中の水分のような偏在性の高いプロトン源で進行する可能性を示すものである。

現在はアセトンやエタノールなど種々の溶媒を脱水/非脱水の条件にて使用し、分光学的見地より還元サイクルの反応における検討を行っている。

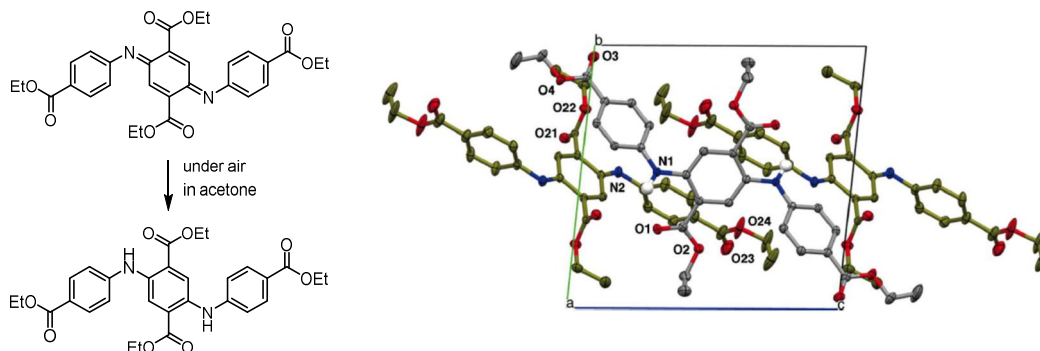


図1 酸化体から還元体への変換条件(図左)およびX線構造解析を達成した結晶構造(図右)(引用文献より)

(2) 窒素原子 - 金属原子間相互作用に基づく特異的な分子変換の開発

本課題に関連するキノンジイミンの窒素原子またはアミド構造 - 金属原子間に生じる相互作用に起因する錯形成に関する検討を行った結果、不斉構造誘起因子として用いるアミノ酸部位に由来するアミド結合について、遷移金属原子ではなくアルカリ土類元素の一種である0価の金属ストロンチウムとの相互作用によりアミド結合が開裂し、プロトン源存在下による水素化によるアルデヒドへの変換が見出した(図2)。本反応については、当時所属していた組織の研究者と共にさらなる検討を行ったところ、プロトン源の代わりとしてヨウ化アルキル化合物を共存させることで、カルボニル構造への官能基変換が可能であることを明らかにしている。反応基質として*N,N*-ジメチルベンズアルデヒドおよびその誘導体や*N,N,N',N'*-テトラメチル尿素を用いることで、アミド結合中の炭素 - 窒素結合の開裂と置換が比較的良好な収率で選択的に起こることを明らかにして国際学術誌における報告を行っている(図2、引用文献)。

一方、アミド結合の代わりにカルボキシ基を有するフェニレンジアミン構造のモデル分子を用いた検討により、銅(II)塩の共存下においてキノンジイミン構造への酸化反応が進行することを示唆する結果が得られている。本現象について、現在分光分析を中心とした精査を行っている段階ではあるものの、研究成果(1)との組み合わせにより、「還元 酸化」「酸化 還元」の両サイクルの進行を確認することについて、達成できたと考えている。

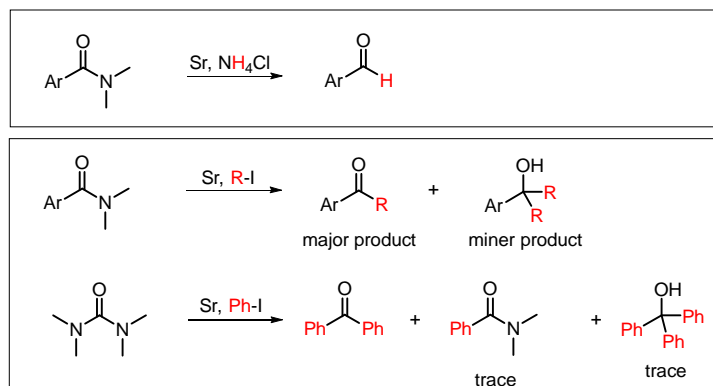


図2 金属ストロンチウム - アミド結合相互作用によるアルデヒド構造への変換(上)およびアルキル基導入に基づく官能基変換反応(下)

<引用文献>

Hirao, T. Higuchi, M. Hatano, B. Ikeda, I. *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 5925-5928.
Ohmura, S.D. Moriuchi, T. Hirao, T. *J. Org. Chem.* **2010**, 75, 7909-7912. など
Ohmura, S.D. Moriuchi, T. Hirao, T. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mat.* **2013**, 23, 251-255.
Ohmura, S.D. Hirao, T. Miyoshi, N. Moriuchi, T. *X-ray Structure Analysis Online*, **2019**, 35, 63-65.
Miyoshi, N. Kimura, S. Kubo, S. Ohmura, S.D. Ueno, M. *Asian J. Org. Chem.* **2020**, 9, 1660-1664.

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] 計 2 件 (うち査読付き論文 2 件/うち国際共著 0 件/うちオープンアクセス 1 件)

1. 著者名 Satoshi D. Ohmura, Toshikazu Hirao, Norikazu Miyoshi, and Toshiyuki Moriuchi	4. 巻 35
2. 論文表題 Cocrystal Structure of the Redox-active Phenylenediamine and Quinonediimine Derivatives	5. 発行年 2019 年
3. 雑誌名 X-Ray Structure Analysis Online	6. 最初と最後の頁 63~65
掲載論文の DOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2116/xraystruct.35.63	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている	国際共著 -

1. 著者名 Norikazu Miyoshi, Shodai Kimura, Shigeki Kubo, Satoshi D. Ohmura, and Masaharu Ueno	4. 巻 9
2. 論文表題 Chemoselective Ketone Synthesis by the Strontium-mediated Alkylation or Arylation of <i>N,N</i> -Dimethylamides or Urea	5. 発行年 2020 年
3. 雑誌名 Asian Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 1660~1664
掲載論文の DOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ajoc.202000389	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない	国際共著 -

[学会発表] 計 1 件 (うち招待講演 0 件/うち国際学会 0 件)

1. 発表者名 野田 大雅、木村 将大、久保 誠輝、大村 聡、上野 雅晴、三好 徳和
2. 発表標題 金属ストロンチウムを用いる種々のアミド化合物への半アルキル化反応の応用
3. 学会等名 日本化学会第 101 回春季年会
4. 発表年 2021 年

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Miyoshi Norikazu, Kimura Shodai, Kubo Shigeki, Ohmura Satoshi D., Ueno Masaharu	4. 巻 9
2. 論文標題 Chemoselective Ketone Synthesis by the Strontium mediated Alkylation or Arylation of N, N-Dimethylamides or Urea	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Asian Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 1660 ~ 1664
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ajoc.202000389	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Satoshi D. Ohmura, Toshikazu Hirao, Norikazu Miyoshi, and Toshiyuki Moriuchi	4. 巻 35
2. 論文標題 Cocrystal Structure of the Redox-active Phenylenediamine and Quinonediimine Derivatives	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 X-Ray Structure Analysis Online	6. 最初と最後の頁 63-65
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2116/xraystruct.35.63	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 野田大雅, 木村将大, 久保誠輝, 大村聡, 上野雅晴, 三好徳和
2. 発表標題 金属ストロンチウムを用いる種々のアミド化合物への半アルキル化反応の応用
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------