

水溶性キラル高分子を用いた触媒的水中不斉 Diels-Alder 反応

(京都大学) ○神谷 尚明・山本 武司・杉野目 道紀

Asymmetric Catalytic Diels-Alder Reaction in Water with a Water-Soluble Chiral Polymer (Graduate School of Engineering, Kyoto University) ○Naoaki Kamiya, Takeshi Yamamoto, Michinori Suginome

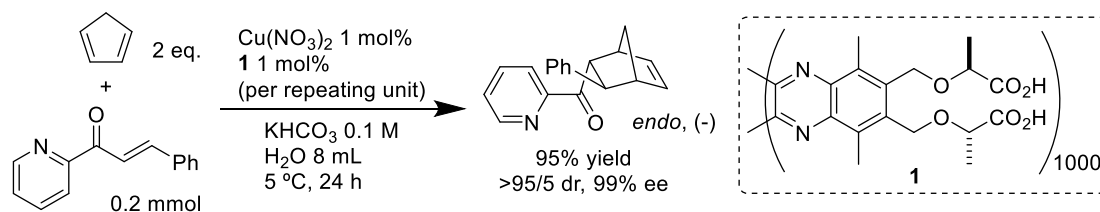
For organic synthesis in water, hydrophobic macromolecules bring about condensation effect of hydrophobic substrates to promote reaction efficiency.¹ In addition, highly ordered structures of macromolecules such as DNAs² and self-assembled nanotubes³ are known to affect the stereoselectivity of the reaction products in water.

As new structures to offer chiral and hydrophobic environments in water, we focused on water-soluble poly(quinoxaline-2,3-diyl)s (PQXs,) bearing L-lactic acid side chains (**1**) which have rigid, hydrophobic and helical main chains surrounded by chiral carboxylic group. In this work, Cu-catalyzed asymmetric Diels-Alder reaction was carried out in the presence of **1**. Although substrates are insoluble in water, the product was obtained in a good yield with high ee. When monomeric model quinoxaline derivative was used, yield and enantioselectivity were dramatically decreased. These results indicate that PQX polymer backbone plays an important role in the generation of the active catalyst structure in the asymmetric catalysis.

Keywords : Poly(quinoxaline-2,3-diyl)s, Polymer Catalyst, Asymmetric Reaction in Water

水を溶媒とする有機合成において、疎水性高分子は疎水性基質の濃縮効果をもたらすことで、反応効率の向上が可能である¹。加えて、その高次構造は生成物の立体選択性にも影響を及ぼし、DNA²や自己集合ナノチューブ³などのキラル構造は水中不斉反応において高いエナンチオ選択性を与えることが知られている。

本研究では、水中でキラル疎水環境を提供する新たな高分子として、L-乳酸側鎖を有する水溶性ポリ(キノキサリン-2,3-ジイル) (PQX, **1**)に着目した。この高分子は剛直な疎水性らせん主鎖周りを親水性のキラルカルボキシ基が取り囲んだ特徴的な不斉構造を有している。この高分子を用いて銅触媒水中不斉 Diels-Alder 反応をおこなったところ、基質が水に不溶にも関わらず、高収率・高 ee で生成物を得た。一方で PQX 単量体モデルを用いた場合では、収率・エナンチオ選択性が著しく低下したことから、PQX が有する高分子骨格が不斉触媒活性に重要な役割を果たすことが分かった。



- 1) Nghiem, T. L.; Coban, D.; Tjaberings, S.; Gröschel, A. H. *Polymers* **2020**, *12*, 2190.
- 2) Roelfes, G.; Feringa, B. L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 3230.
- 3) Jiang, J.; Meng, Y.; Zhang, L.; Liu, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 15629.