

## ハロゲン結合を鍵とする DMAP ペンダント型ポリマーによるアズラクトンの ppm レベルアシル基転移反応

(分子研<sup>1</sup>・総研大<sup>2</sup>) ○堀 達暁<sup>1,2</sup>・藤波 武<sup>1</sup>・大塚 尚哉<sup>1,2</sup>・榎山 儀恵<sup>1,2</sup>  
 ppm-Level Acyl Transfer Reaction of Azlactone Catalyzed by DMAP-Pendant Polymer via Halogen Bond (<sup>1</sup>*Institute for Molecular Science*, <sup>2</sup>*SOKENDAI*) ○Tatsuaki Hori,<sup>1,2</sup> Takeshi Fujinami,<sup>1</sup> Naoya Ohtsuka,<sup>1,2</sup> Norie Momiyama<sup>1,2</sup>

DMAP is a representative nucleophilic catalyst and has been used for many organic reactions such as acylation. Although the homogeneous catalysis by DMAP has been well-studied to achieve high reaction efficiency, its study on heterogeneous catalysis has not fully established yet. In the last CSJ annual meeting, we reported that DMAP-pendant polymer (PDPX<sub>DMAP</sub>) was able to catalyze efficiently acyl transfer reaction of benzofuranone in water. In this study, we apply our developed catalyst system to acyl transfer reaction of azlactone on the polymer as reaction medium. We found that the reaction proceeded smoothly at ppm-level catalyst loading.

Specifically, the reaction of *O*-acyl azlactone under 1 mol% of PDPX<sub>DMAP</sub> afforded desired *C*-acyl azlactone in 91% yield. We further optimized the reaction condition to achieve lower catalyst loading. Finally, we found that the reaction gave the desired product in 97% yield for 30 minutes in the presence of 25 ppm catalyst.

**Keywords :** *Halogen Bond; Perfluoroiodobenzene; Heterogeneous Catalysis; Nucleophilic Catalyst; Azlactone*

DMAP は代表的な求核触媒であり、アシル化など多くの有機反応に用いられている。均一系触媒反応において研究は盛んに進められているものの、不均一系触媒反応においては未だ発展途上である。昨年の春季年会において我々は、DMAP ペンダント型高分子触媒 (PDPX<sub>DMAP</sub>) が水中でのベンゾフランオンのアシル基転移反応に有用であることを報告した。本研究では、開発した触媒の高分子鎖を反応媒体として用いることにより、アズラクトンのアシル基転移反応が ppm レベルの触媒量で速やかに進行することを見出したので報告する。

反応は、*O*-アシルアズラクトンに対して PDPX<sub>DMAP</sub> 1 mol% 存在下、無溶媒条件で行った。その結果、反応時間わずか 10 分で、目的とする転移体が 91% 収率で得られた。さらに反応条件の最適化を行い、触媒量の低減を試みたところ、触媒量 25 ppm、反応時間わずか 30 分でも 97% 収率で目的生成物が得られることを見出した。

