不斉増幅を伴う高分子求核触媒の動的らせん不斉誘起：保護アミノ酸をキラル源とする不斉アシル転位反応

（京都大学） ○有木 直人・藤江 峻也・大本 佳奈・山本 武司・杉野目 道紀

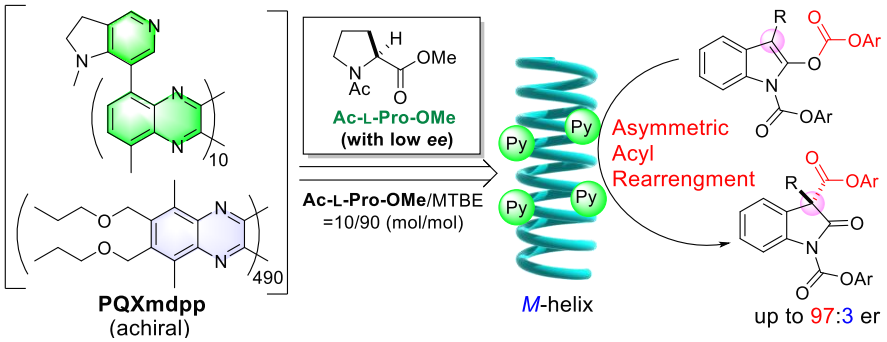
Dynamic Screw-Sense Induction of Helical Nucleophilic Polymer Catalyst with Asymmetric Amplification: Asymmetric Acyl Rearrangement Using Protected Amino Acids as Chiral Sources (*Kyoto University*)

○Naoto Ariki, Takaya Fujie, Kana Omoto, Takeshi Yamamoto, Michinori Suginome

Achiral poly(quinoxaline-2,3-diyl)s bearing 4-aminopyridyl pendants (**PQXmdpp**) were synthesized as chiral guest-responsive nucleophilic polymer catalysts. Single-handed helical chirality of **PQXmdpp** was induced even when Ac-L-Pro-OMe with low ee was used as a chiral additive. The obtained single-handed **PQXmdpp** served as an efficient nucleophilic catalyst in asymmetric O-to-C acyl rearrangement of oxindole derivatives.

Keywords : Organocatalyst; Steglich Rearrangement; Macromolecular Catalyst; Helical Polymer; Asymmetric Amplification

新規機能性キラル材料の創出を目指し、高分子主鎖の動的らせん不斉制御が盛んに研究されている[1]。特に、キラル化合物との非結合相互作用に基づいた動的らせん不斉制御は、高分子キラル環境の簡便かつ効率的な構築法として注目されている。当研究室では保護アミノ酸をキラルゲストとして用いることで、エーテル側鎖を有するアキラルなポリ（キノキサリン-2,3-ジイル）（PQX）に対して完全な一方向巻きらせん不斉を誘起できることを報告している。また、この PQX の側鎖に配位性ホスフィン部位を導入することで、保護アミノ酸をキラル源とする不斉 Pd 触媒反応が進行する[2]。今回我々は、4-アミノピリジン部位を PQX に導入したキラルゲスト応答性求核触媒 **PQXmdpp** を開発し、不斉アシル転位反応へと応用した[3]。**PQXmdpp** は不斉増幅を伴うキラルゲスト応答性を示し、用いた Ac-L-Pro-OMe の鏡像体過剰率よりも高いらせん方向過剰率で左巻きらせん不斉が誘起された。この **PQXmdpp** を用いてオキシインドール誘導体の不斉アシル転位反応[3]をおこなったところ、らせん不斉に由来する高いエナンチオ選択性が発現し、用いたキラルゲストを上回る高い鏡像体過剰率で生成物を得ることができた。



1) Yashima, E.; Ousaka, N.; Taura, D.; Shimomura, K.; Ikai, T.; Maeda, K. *Chem. Rev*. **2016**, *116*, 13752.
2) Ikeda, S.; Takeda, R.; Fujie, T.; Ariki, N.; Nagata, Y.; Suginome, M. *Chem. Sci*. **2021**, *12*, 8811.
3) (a) Hills, I. D.; Fu, G. C.; *Angew. Chem. Int. Ed*. **2003**, *42*, 3921. (b) Yamamoto, T.; Murakami, R.; Suginome, M. *J. Am. Chem. Soc*. **2017**, *139*, 2557. (c) Yamamoto, T.; Takahashi, T.; Murakami, R.; Ariki, N.; Suginome, M.; *Bull. Chem. Soc. Jpn*. **2021**, *94*, 790.

© The Chemical Society of Japan