

動的らせん高分子骨格を有する キラリティ可変ホスホロアミダイト配位子の開発

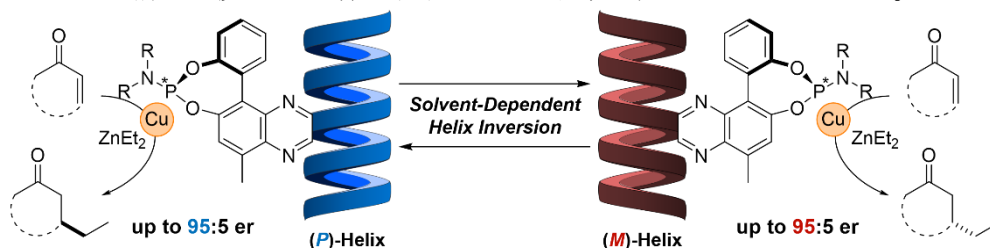
(京大院工) ○松本 祐輔・藤江 峻也・山本 武司・杉野目 道紀

Chirality-Switchable Phosphoramidite Ligands Attached to Helical Poly(quinoxaline-2,3-diyl)s (*Graduate School of Engineering, Kyoto University*) ○Yusuke Matsumoto, Takaya Fujie, Takeshi Yamamoto, Michinori Suginome

Chiral phosphoramidite is one of the most privileged classes of ligand in asymmetric catalysis.^[1] We previously reported chirality-switchable monophosphine and bipyridine ligands attached to dynamic helical poly(quinoxaline-2,3-diyl)s (PQXs), whose helicity can be controlled by solvents.^[2] In this work, PQX-based chiral phosphoramidite ligands **PQXpham** were synthesized by post-polymerization functionalization of PQXs bearing diol units. The **PQXpham** served as chirality-switchable ligands in copper-catalyzed asymmetric conjugate addition reaction.

Keywords: Polyquinoxaline; Polymer Ligands; Post-polymerization Functionalization; Copper Catalysis; Asymmetric Conjugate Addition Reaction

キラルなジオールとアミンから合成されるホスホロアミダイトは、不斉遷移金属触媒反応において最も有効なキラル配位子の一つであり、新たな分子設計に基づいた高機能化が期待される^[1]。当研究室では、キラル側鎖を有するポリ（キノキサリン-2,3-ジイル）（PQX）の溶媒による主鎖らせん不斉制御を報告しており、PQXに単座ホスフィンやビピリジン部位を導入することで立体選択性をスイッチングできるキラルらせん高分子配位子を開発している^[2]。今回我々は、ジオール部位を導入したPQXの重合後修飾を行うことで、様々なアミノ基が置換したホスホロアミダイト部位を有するキラルらせん高分子配位子（**PQXpham**）を新たに開発した。右巻きの(*P*)-**PQXpham**を配位子として用いて銅触媒による不斉共役付加反応を行ったところ、最高で99%収率、95:5 erの立体選択性で生成物が得られた。また、溶媒によるらせん反転によって調製した左巻きの(*M*)-**PQXpham**を用いると立体選択性が逆転し、もう一方の鏡像体を得られた。**PQXpham**の配位部位構造を模した低分子モデル配位子では、リン原子上の不斉中心は立体選択性にほとんど影響を与えなかったことから、高分子主鎖のキラルらせん構造が反応の立体選択性に大きく寄与することが示された。



[1] Teichert, J. F.; Feringa, B. L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 2486.

[2] (a) Yamamoto, T.; Yamada, T.; Nagata, Y.; Suginome, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 7899. (b) Yoshinaga, Y.; Yamamoto, T.; Suginome, M. *ACS Macro Lett.* **2017**, 6, 705.