

動的らせん高分子の重合後修飾に基づいた キラリティ可変二座リン配位子の設計

(京都大学) ○松本 祐輔・山本 武司・杉野目 道紀

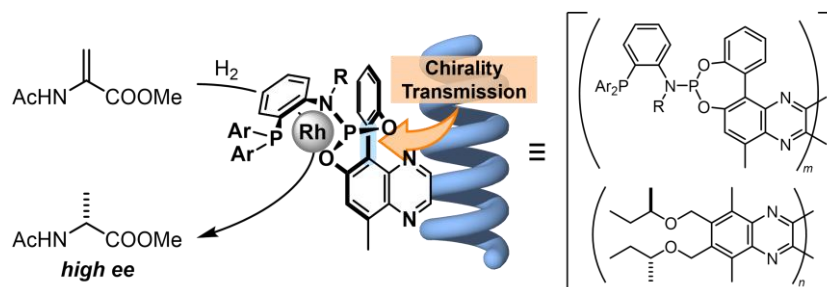
Design of Chirality-Switchable Bidentate Phosphorus Ligands Based on the Post-Polymerization Functionalization of Dynamic Helical Polymers

(Kyoto University) ○Yusuke Matsumoto, Takeshi Yamamoto, Michinori Suginome

Chiral bidentate phosphorus ligand is the most widely utilized ligand type in asymmetric transition-metal catalysis. Poly(quinoxaline-2,3-diyl) (PQX) bearing chiral ether side chains adopts a dynamic single-handed helical structure, whose screw-sense can be controlled by solvent effects.²⁾ In this study, PQX-based chiral bidentate phosphorus ligands containing phosphine-phosphoramidite units were synthesized through post-polymerization functionalization of chiral PQX bearing achiral diol units. By utilizing solvent-dependent helix inversion, the polymer ligands served as chirality-switchable ligands in the rhodium-catalyzed asymmetric hydrogenation reaction, yielding either enantiomer with high optical purity.

Keywords : Asymmetric Synthesis; Rhodium Catalysis; Polymer Ligand; Asymmetric Hydrogenation Reaction; Polyquinoxaline

キラリティ可変配位子を用いる不斉触媒反応は、単一の配位子から両方の鏡像異性体を作り分けることが可能であるが、その実現例は非常に限られている¹⁾。当研究室では、キラルらせん高分子であるポリキノキサリン(PQX)に対し動的軸不斉を持つ配位部位を導入することで、主鎖の動的らせん不斉制御に基づいたキラリティ可変配位子を開発している²⁾。本研究では、ホスホロアミダイト型 PQX 配位子^{2c)}のアミノ基上にホスフィノ基を導入することで、動的軸不斉制御が可能な二座リン型 PQX 配位子を新たに開発した。この配位子はロジウム触媒による不斉水素添加反応において高い立体選択性を示し、溶媒効果による PQX のらせん不斉制御に基づき、生成物であるアミノ酸保護体の鏡像異性体を高選択的に作り分けることができた。



- 1) Zhao, D.; Neubauer, T. M.; Feringa, B. L. *Nat. Commun.* **2015**, 6, 6652.
- 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. (c) Matsumoto, Y.; Fujie, T.; Yamamoto, T.; Suginome, M. *The 104th CSJ Annual Meeting* **2024**, E1112-1pm-01.