

軸性および中心性キラリティーを有する 3-(*N*-インドリル)キノリンの エナンチオ選択的合成

Enantioselective synthesis of 3-(*N*-indolyl)quinolines containing axial and central chiralities

山野本 健,^{1,2} 山本康太,¹ 吉田知史,³ 佐藤宗太^{3,4}, 秋山隆彦^{1,*}

¹学習院大学理学部化学科 〒171-8588 東京都豊島区目白 1-5-1

²東京理科大学 理学部第一部 化学科 〒162-8601 東京都新宿区神楽坂 1-3

³東京大学大学院工学系研究科応用化学専攻 〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1

⁴分子科学研究所 〒444-8787 愛知県岡崎市明大寺町字東山 5-1

Ken YAMANOMOTO,^{1,2} Kota YAMAMOTO,¹ Satoshi YOSHIDA,³ Sota SATO^{3,4}
and Takahiko AKIYAMA^{1,*}

¹Department of Chemistry, Faculty of Science, Gakushuin University,
Mejiro, Toshima-ku, Tokyo 171-8588, Japan

²Department of Chemistry, Faculty of Science, Tokyo University of Science,
Kagurazaka, Shinjuku-ku, Tokyo 162-8601, Japan

³Department of Applied Chemistry, School of Engineering, The University of Tokyo,
7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656, Japan

⁴Division of Advanced Molecular Science, Institute for Molecular Science, National Institutes of
Natural Sciences, 5-1 Higashiyama, Myodaiji-cho, Okazaki, Aichi 444-8787, Japan

1 はじめに

光学活性化合物（キラル化合物）は生理活性物質や機能性材料に広く含まれており、それらの機能発現において重要な役割を果たしている。これらを光学純度良く合成する手法の開発は有機合成化学者が古くから取り組んできた課題である。触媒的不斉合成は触媒量のキラル化合物を用いることで有用キラル化合物を効率的に合成することができる強力な手法として精力的な研究がなされている。また、キラル化合物の絶対立体配置の決定のためには単結晶 X線構造解析は主要な方法であり、反応機構の解明にも繋がる必要不可欠な解析手法である。

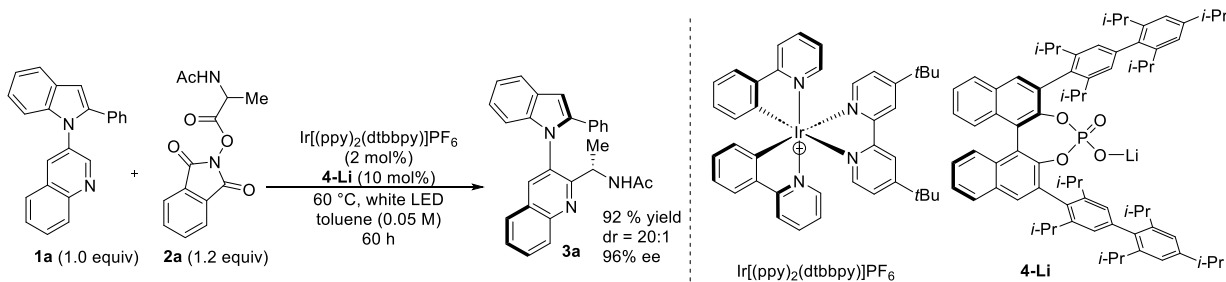
近年、我々は光酸化還元触媒とキラル酸触媒を用いた不斉合成法の開発に注力している。この手法は従来の方法論では合成が困難な骨格を合成することができる。本研究では、生理活性物質に広く存在す

るインドールとキノリンの骨格から成る 3-(*N*-インドリル)キノリンに着目し、更には軸不斉及び中心不斉の 2 つの異なるキラル要素を有するユニークな新規化合物の不斉合成に取り組んだ。

2 実験・結果・考察

キラル酸触媒と光触媒としてイリジウムのポリピリジル錯体を用いて、可視光照射下、**scheme 1** の反応を行った。これに対し種々の条件検討を行い、目的物が高収率かつ高立体選択的に得られる条件を探した。

キラルリン酸のリチウム塩 (**4-Li**) を用いた場合に目的物 **3a** が 92% 収率、*dr* = 20:1、96% *ee* と優れた結果で得られた。絶対立体配置の決定のために、化合物 **3a** の結晶をジクロロメタンとヘキサンの混合溶媒から作成したところ、0.1 x 0.02 x 0.02 mm³ という



Scheme 1. Enantioselective synthesis of 3-(*N*-indolyl)quinoline

細い針状結晶が得られた。この結晶に対して BL-17A の高輝度な放射光線源による X 線構造解析に成功し、その絶対立体配置は (*S*, *S*) であることが明らかとなった。本反応は十分な基質適用範囲を示し、官能基許容性も高いことが実証できている。¹

3 まとめ

本研究ではキラル酸と光酸化還元触媒の協働触媒作用により、キラル 2-アルキル-3-(*N*-インドリル)キノリン (**3**) の合成を達成した。得られた **3** は軸不斉及び中心不斉という異なるキラル要素を有するユニークな新規化合物である。その絶対立体配置は BL-17A の高輝度な放射光線源を用いることで決定することができた。

謝辞

学習院大学の稲熊宜之教授と岩田耕一教授には本研究におけるサイクリックボルタンメトリー測定、紫外可視吸光測定、蛍光測定においてご協力を頂きました。この場を借りて厚く御礼を申し上げます。

参考文献

[1] K. Yamanomoto, K. Yamamoto, S. Yoshida, S. Sato, and T. Akiyama, *Chem. Commun.* **2024**, *60*, 582-585.

* takahiko.akiyama@gakushuin.ac.jp