

戦略的創造研究推進事業 CREST  
研究領域「プロセスインテグレーションに向けた高  
機能ナノ構造体の創出」  
研究課題「キラルナノ分子ロッドによる機能の  
階層的不齐集積と組織化」

## 研究終了報告書

研究期間 平成21年10月～平成27年3月

研究代表者: 杉野目道紀  
(京都大学大学院工学研究科、教授)

## § 1 研究実施の概要

### (1) 実施概要

本研究は光学活性らせん高分子を「キラルナノ分子ロッド」として扱い、機能や構造集積のプラットフォームとして用いることで、高度なボトムアッププロセスによる機能発現を実現することを目的としている。従来の小分子の自己集積に頼ったプロセスと比較して、ナノロッド上への機能集積が、そのらせん状に整然と配置した側鎖において極めて精密かつ自在に行え、さらにナノロッド自体もその単純な棒状の形状により、極めて精密に集積されて、極めて高度なボトムアッププロセスが実現されると期待される。

これまでの研究において、側鎖に「主鎖らせんキラリティ制御部位」としてキラル置換基を集積したキラルナノロッドが、完全な右巻きおよび左巻きらせんを形成するのみならず、溶媒効果、温度効果等の外部刺激によって、らせんの完全な反転を行うことを見出している。この溶媒依存らせん反転挙動はキラル側鎖の構造に依存している。例えば、光学活性 2-アルキルオキシメチル基を用いると、クロロホルムに代表される大半の溶媒と 1,1,2-トリクロロエタンの中で、逆のキラリティを有するらせん構造が選択的に誘起される。これに対し、3-オクチルオキシメチル基を用いると、もはやクロロホルムと 1,1,2-トリクロロエタンの間ではらせん反転は見られず、シクロアルカン溶媒でらせんが反転するらせん高分子が得られる。例えば *n*-オクタンとシクロオクタンで完全にらせん反転する興味深い現象が見出された。

このらせんキラリティ制御部位に加えて、「触媒活性部位」として配位性官能基／金属をペンダントとして集積したキラルナノロッドは、極めて高い不斉収率を与えるのみならず、生成物の両エナンチオマーをそれぞれ高い選択性で与え、キラリティ転換を特徴とする新しいキラル触媒として働くことを見出した。パラジウム触媒によるスチレン類のヒドロシリル化反応、鈴木-宮浦クロスカップリングによる不斉ビアリール形成反応、メチレンシクロプロパンの不斉非対称化シリルホウ素化反応、1,4-エポキシ-1,4-ジヒドロナフタレンの不斉開環 C-C 結合形成反応や、ニッケル触媒不斉分子内トリイン環化反応による不斉ヘリセン形成反応において、従来の低分子キラル触媒を凌駕するエナンチオ選択性を達成している。二つの機能部位を集積して合成したこのキラルナノロッドは「主鎖らせんキラリティ制御部位」のらせん反転機能を完全に保持しており、クロロホルム／1,1,2-トリクロロエタン、あるいは *n*-オクタン／シクロオクタンの溶媒間で逆のエナンチオマーを極めて高いエナンチオ選択性で与える、新しいキラル触媒として機能することを見出した。このように、キラルナノロッドへの機能集積は直交的であり、お互いの機能を阻害せず、複合機能を発現することが示された。

また、「主鎖間相互作用制御部位」を導入したキラルナノロッドは、らせんキラリティの純度とフィルム成型時の処理法に応じた様々なピッチ長を有するコレステリック構造を形成して集積し、構造色を呈することを見出した。この薄膜は、組成の変化のみならず、様々な溶媒蒸気に暴露することによりその選択反射波長を変化させたり、反射円偏光キラリティを反転させることのできる初めての固体薄膜である。

### (2) 顕著な成果

< 優れた基礎研究としての成果 >

#### 1. キラルナノロッドのキラリティ制御と反転

概要: ポリ(キノキサリン-2,3-ジイル)骨格が溶媒効果によってそのらせんキラリティを鋭敏かつ完全に变化させることを見出した。側鎖構造により、クロロホルム／1,1,2-トリクロロエタン、ジエチルエーテル／*t*-ブチルメチルエーテル、*n*-オクタン／シクロオクタン等、通常は溶媒効果による差異を見出しにくい溶媒間で、完全な右巻きから完全な左巻きにそのキラルらせん主鎖構造をスイッチすることを見出した。

#### 2. キラルナノロッドのキラリティ可換キラル触媒としての利用

概要: ポリ(キノキサリン-2,3-ジイル)骨格が不斉触媒反応のための優れたキラル反応場を提供することを明らかにした。右巻き、および左巻きらせん骨格上に配位性のホスフィンペンダント

を導入したキラルナノロッドは、いくつかのパラジウム触媒反応で従来の低分子キラル配位子を凌ぐエナンチオ選択性を与えるのみならず、溶媒効果によるらせん反転を組み合わせ、両エナンチオマーを自在に作り分ける触媒となることを明らかにした。

### 3. キラルナノロッドの集積によるキラリティ／波長可換円偏光反射膜

概要:「キラリティ制御部位」と「主鎖間相互作用制御部位」を組み合わせたキラルナノロッドを用い、クロロホルム蒸気に曝すと右円偏光を、1,2-ジクロロエタン蒸気に曝すと左円偏光を、可視領域において波長選択的に反射する高分子膜の調製に成功した。クロロホルムと1,2-ジクロロエタンの混合溶媒蒸気に曝した場合、その比によって選択反射波長と反射円偏光キラリティを全可視光領域で自在に制御することに成功した。

< 科学技術イノベーションに大きく寄与する成果 >

#### 1. キラルらせん高分子の集積構造に関する知見

概要:キラルらせん状ナノロッドの3次元集積によりコレステリック状のキラル集積体が得られることがわかった。また、そのコレステリック状超構造は、外部刺激によってピッチの制御やキラリティのスイッチングが行えることも明らかにした。これらの知見は、この新しいキラル集積体を用いることで、選択反射以外にも固体薄膜の関連する様々なキラル機能の開発につながる可能性を示している。

#### 2. 動的キラル触媒の開発

概要:有機合成化学において「不斉増幅触媒反応」、「自己触媒不斉反応」、「絶対不斉合成」は今後20年程の重要な研究課題と考えられており、それらを可能にするのはキラルゲスト分子に応答して自身のキラリティを変化させる「動的キラル触媒」の開発である。本研究で明らかにした P/QX ナノロッドの特性はまさにそのような動的キラル触媒のプロトタイプと考えられ、実践的な多段階不斉触媒反応への応用の可能も秘めている。

## § 2 研究実施体制

### (1) 研究チームの体制について

#### ① 杉野目グループ

研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
杉野目道紀	京都大学	教授	H21. 10～H27.3
長田裕也	京都大学	助教	H21. 10～H27.3
高木圭介	京都大学		H22. 4～H25.3
山本武司	京都大学		H21. 10～H22.3
山本武司	京都大学	助教	H23. 9～H27.3
山田哲也	京都大学		H21. 10～H22.3
日高功介	京都大学		H21. 10～H22.3
柳博之	京都大学		H21. 10～H25.3
正水佳津哉	京都大学		H21. 10～H22.3
高橋光	京都大学		H21. 10～H23.3
足立拓海	京都大学		H22. 4～H25.3
赤井勇斗	京都大学	D3	H22. 4～H27.3
小柳雅史	京都大学		H22. 4～H24.3
梶原和平	京都大学		H22. 12～H26.3
水田清嗣	京都大学		H22. 4～H25.3

田中 瞬	京都大学		H23. 4～H24.3
西川 剛	京都大学	D1	H23. 4～H27.3
三輪恭子	京都大学		H24. 4～H26.3
鳥越 尊	京都大学	D1	H24. 4～H27.3
石橋 葵	京都大学	D1	H24. 4～H27.3
蒲澤 翔	京都大学		H24. 4～H25.3
黒田拓馬	京都大学	M2	H24. 4～H27.3
守政陽平	京都大学	M2	H24. 4～H27.3
Tandiary Michael Andreas	京都大学		H24. 4～H25.3
村上 遼	京都大学	M2	H25. 4～H27.3
宇野 誠人	京都大学	M1	H25. 4～H27.3
西浦 弘樹	京都大学	M1	H25. 4～H27.3
南 賀之	京都大学	M1	H25. 4～H27.3
竹田 龍平	京都大学	D1	H25. 4～H27.3
沖塚真珠美	京都大学	M1	H26. 4～H27.3
良永裕桂子	京都大学	B4	H25. 4～H27.3
佐々木郁雄	京都大学	B4	H25. 4～H27.3
小松聡子	京都大学	B4	H25. 4～H27.3
杉原弘亮	京都大学	B4	H25. 4～H27.3
Yuanzhen Ke	京都大学	特定研究員	H26. 1～H27.3

#### 研究項目

・らせんポリマーの合成と構造制御・ナノ構造体をベースとした選択反射膜の開発・らせんポリマーをキラル配位子とする触媒的不斉合成・反転可能ならせん高分子の開拓・らせん状ポリキノリンの不斉合成法開発・らせん反転の機構解明・芳香族オリゴマーの反復合成法開拓・含ホウ素セミアクロモノマーの合成法開拓・反転可能ならせん高分子触媒の開拓・らせんポリマーをキラル配位子とする触媒的不斉合成・ナノ構造体からの膜形成とその構造観察・発光性キラルナノロッドの開発・触媒的 C(sp<sup>3</sup>)-H 結合活性化反応の開発・ピリジン部位を有するキラルらせん高分子触媒の開発・触媒的脱芳香族化反応・らせん構造の圧力依存性・ホウ素部位を有するキラルらせん高分子触媒の開発 など

#### (2) 国内外の研究者や産業界等との連携によるネットワーク形成の状況について

(研究チーム外での連携や協働についてご記入ください。ライフ分野では臨床医等を含みます。)

本研究でその合成法を確立し、基本的な性質を明らかにしつつあるキラルナノロッド(ポリ(キノキサリン-2,3-ジイル))は本研究グループがほぼ独占的に研究を進めている極めてユニークなキラル骨格である。本 CREST 研究における論文、学会発表などにより、国内外の多くの研究グループがその利用に興味を示しつつある。以下には既に開始した共同研究とともに、現在検討中の共同研究について述べる。企業との共同研究および現在検討中の共同研究については、その性質上非公開とする。

#### 実施中

- ・キラル高分子触媒を用いたキラルヘリセン化合物の不斉合成研究(チェコ科学アカデミー Irena G. Stara 上級研究員、Ivo Stary 上級研究員)
- ・小角中性子散乱および小角 X 線散乱法を用いたポリキノキサリン構造の溶媒依存性に関する研究(京都大学原子炉実験所 杉山正明教授ら)

## § 3 研究実施内容及び成果

### 3.1 キラルナノ構造体の合成(京都大学 杉野目グループ)

#### (1)研究実施内容及び成果

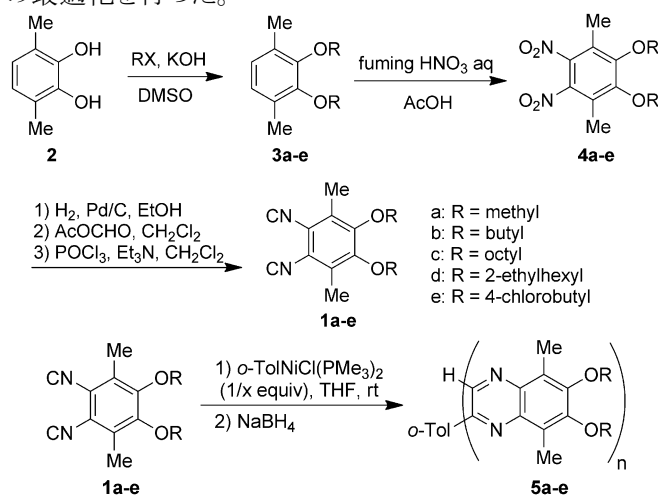
##### 研究のねらい

本CREST研究で用いるキラルナノ分子ロッドはポリ(キノキサリン-2,3-ジイル)骨格を有しており、ロッド上への機能、構造集積を行うにあたっては、高度に精密な重合法の開発が必要になる。従来用いてきた有機パラジウム開始剤を用いるリビング重合は、その目的に適した優れたものであるが、さらに効率や選択性の高い重合系の確立を目指して研究を行った。また、重合を行った後に官能基の導入が行える「プラットフォームポリマー」の開発に取り組み、クロスカップリング反応による官能基導入の条件最適化を行った。

##### 研究実施方法・内容・成果

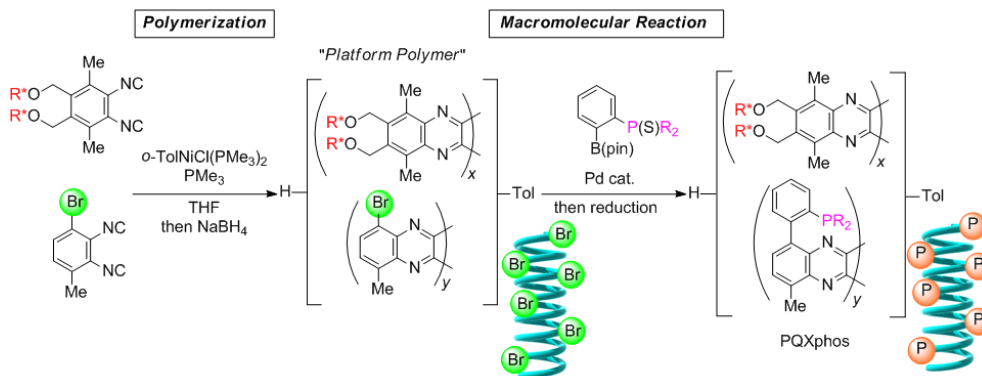
これまでにポリ(キノキサリン-2,3-ジイル) (以下では PQQ と略記)の合成法として用いてきた有機パラジウム錯体を開始剤とするリビング重合法よりも高速かつ経済的な重合法として、有機ニッケル錯体を開始剤として用いるリビング重合を開発した。

また、機能集積において重要な役割を果たす高分子側鎖のバリエーションを高めるため、6,7 位に従来のアルコキシメチル基ではなく 6,7-ジアルコキシ基を有するモノマーの合成および重合条件の最適化を行った。



さらに、市販されておらず、合成に必要な有機ニッケル錯体の代わりに、より安価で市販されている無機ニッケル化合物とトリアルキルホスフィンから調製される開始剤が、十分に高分子量の PQQ を与えることを見出している(論文投稿中)。

また、従来のように必ずそれぞれモノマー合成を行ってから重合させる典型的なキラルナノロッド合成法に代えて、後にクロスカップリングさせることができる臭素原子を有する「プラットフォームポリマー」を合成し、重合後修飾(重合後埋め込み)によって官能基化を行う方法の開発を行った。臭素を有するモノマーの重合も収率よく進行し、キノキサリン環状に臭素を有する光学活性 PQQ が得られた。リン置換基をオルト位に有するフェニルボロン酸誘導体との鈴木-宮浦カップリングを行い、還元処理することで、キラル高分子配位子として用いるキラルナノロッドが得られる。この方法のメリットは、様々な官能基をクロスカップリングにより簡単に導入できる点であり、様々なリン置換基を持つものに加え、ピリジン環等、他の官能基を持つ誘導体の合成を行っている。この方法によってピリジン環を導入したポリキノキサリンの触媒機能については後述する。



### 成果の位置づけ・類似研究との比較

現在極めて特徴的なナノロッドとして本研究で用いているポリ(キノキサリン-2,3-ジイル)の合成法を開発しているのは、我々の研究室だけである。ニッケルを開始剤にする新規リビング重合反応は、このナノロッドをより入手しやすくするものであり、将来的な実用化に向けて重要な一歩となる。また、重合後修飾による誘導体合成を実現したことで、このキラルナノロッドを骨格とする機能分子開拓がこの先活性化されると期待される。

### 3. 2 キラルナノ構造体の構造制御(京都大学 杉野目グループ)

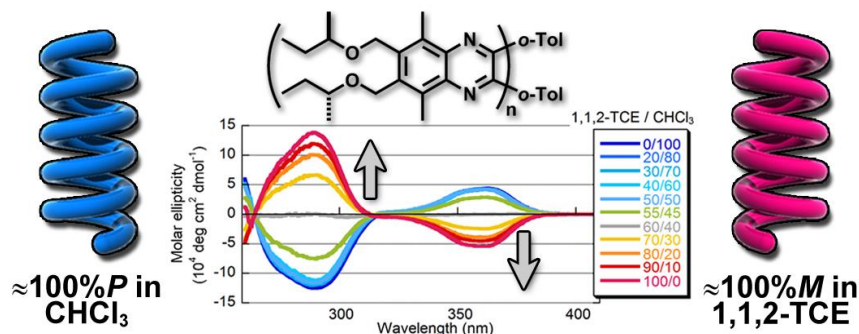
#### (1)研究実施内容及び成果

##### 研究のねらい

本 CREST 研究で用いるキラルナノ分子ロッドはキラルらせん構造をとっており、そのキラル機能発現、あるいは集積のためには、らせんの右巻き、左巻きを制御することが必須である。また、外部刺激によるらせんキラリティの反転に関する検討も重点的に行った。本研究においては、これらのらせんキラリティ制御とスイッチングを、キラル側鎖の導入によって実現することを検討した。また、数本のキラルロッドの集合体を選択的に構築するために、キラルロッドを柔軟な高分子鎖で連結した「ヌンチャク型」のキラルナノ構造体をリビング重合で合成する手法の開発を行った。

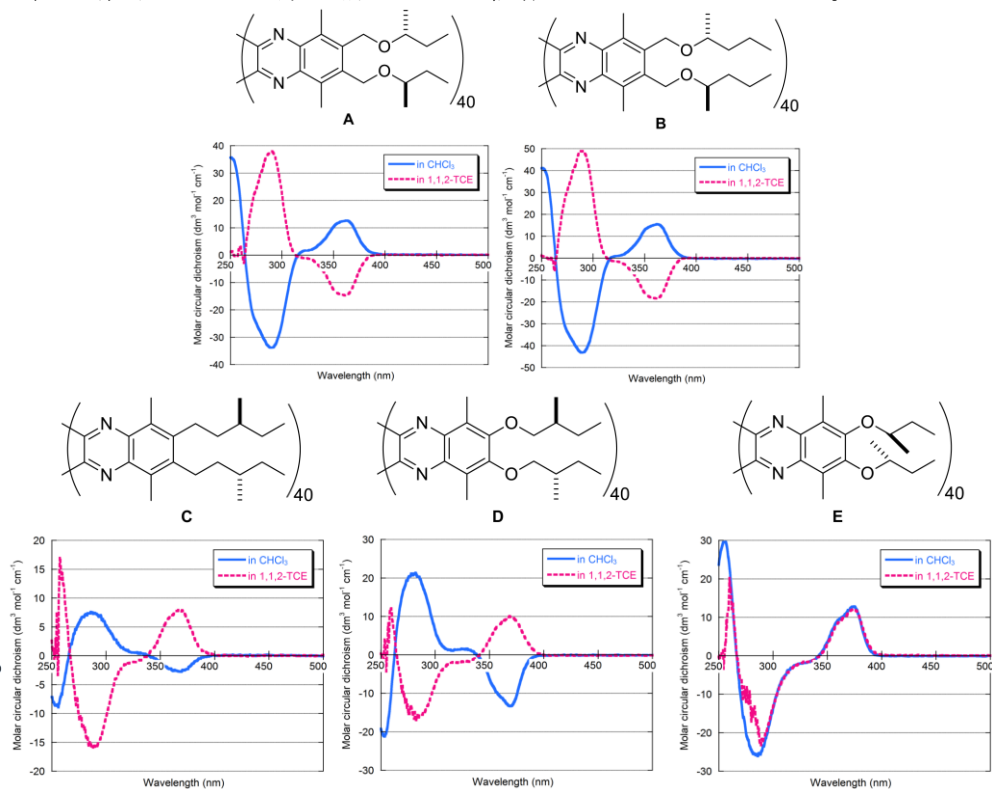
##### 研究実施方法・内容・成果

側鎖に光学活性(R)-2-ブトキシメチル基を有するらせん状 PQX が、多くの溶媒中で完全な右巻き構造を有することを見出した。例えばクロロホルム、塩化メチレン、テトラヒドロフラン中において完全な右巻き構造をとる。このキラル側鎖を有する PQX は、溶媒に依存したらせん反転挙動を示した。クロロホルム中でほぼ完全な右巻き構造を取っていた PQX は、1,1,2-トリクロロエタンに溶解すると、完全な左巻き構造へと室温にて速やかに変化する。この変化は可逆的であり、クロロホルムに再溶解することにより右巻きへと変化する。下のグラフは、1,1,2-トリクロロエタン/クロロホルム混合溶媒の混合比(体積比)と CD スペクトルの関係を表したものであり、この比が 60:40 のとき右巻きらせんと左巻きらせんの分子数が 1:1 となり、CD スペクトルの強度がゼロとなる。

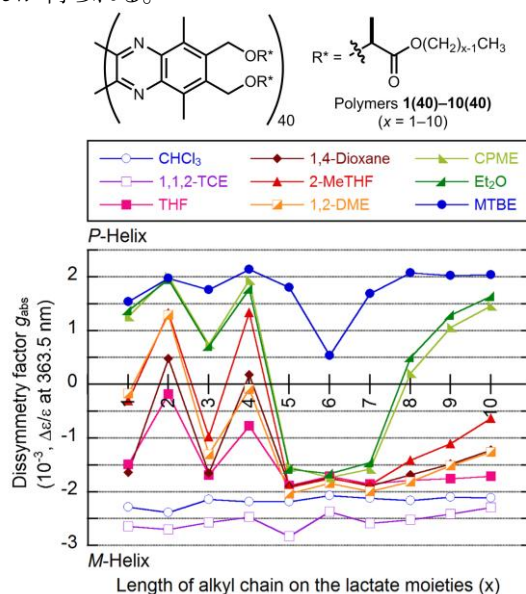


このキララらせん構造の反転については、これまでに様々なキララ側鎖を導入して、その溶媒依存性を調べた(下図)。上記(*R*)-2-ブトキシメチル基を有する**A**に比べて炭素数の一つ大きい(*R*)-2-ペンチルオキシメチル基を有する場合(**B**)、(*R*)-2-ブトキシメチル基と同じ方向のらせん誘起が観測されるとともに、クロロホルムと1,1,2-トリクロロエタンで同様のらせん反転が起こった。炭素数の異なる(*R*)-2-アルコキシメチル基を比較したところ、アルキル差が伸長するに従ってより大きならせん安定化エネルギーが得られることを見出した。例えば、2-オクチルオキシメチル基を側鎖として用いると、クロロホルム中では(*R*)-2-ブトキシメチル基の約1.7倍の右巻きらせん安定化エネルギーが、1,1,2-トリクロロエタン中でも約1.7倍の左巻きらせん安定化エネルギーが得られた。

また、(*R*)-2-ブトキシメチル基から酸素原子を取り除いた形の3-メチルペンチル基をキララ側鎖に有する**C**では、らせん反転現象は見られたものの、そのらせん誘起の程度は小さいものであった。**A**のキララ側鎖における酸素原子と炭素原子を入れ替えた形の**D**はその程度はやや小さいながらもキララらせんを誘起し、キララ反転も観測された。(*R*)-2-ブトキシメチル基をベンゼン環に直結した場合(**E**)には、中程度のらせん誘起は観測されるものの、少なくともクロロホルムと1,1,2-トリクロロエタンの間でのらせん反転は観測されなかった。これらの結果は、PQXにおけるらせん誘起や溶媒によるらせん反転現象が一般的なものであるものの、その効率はキララ側鎖の構造に大きく依存していることを示している。

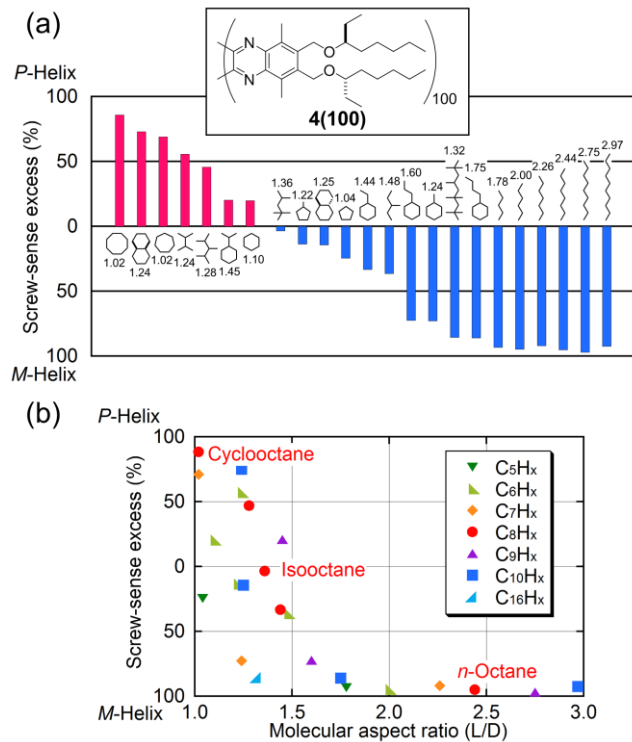


上記に加えて、様々なキラルらせん側鎖の導入を行い、そのらせん構造制御に関する影響を調べた。天然の L-乳酸から誘導されるキラル側鎖を有するポリキノキサリンにおいては、溶媒に対する応答がエステル部位のアルキル鎖長によって大きく変化することを見出した。特に、*n*-ペンチルから *n*-ヘプチル基をエステル部分に有する PQX はクロロホルムや 1,1,2-トリクロロエタンを含む多くの溶媒中で左巻きらせんを形成するのに対し、*t*-ブチルメチルエーテル(MTBE)中では右巻きらせんを形成することを見出した。すなわち、同じエーテル系の溶媒であっても、THF, 1,4-ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン(DME)、シクロペンチルメチルエーテル(CPME)などで左巻きらせんが生成するのに対して、MTBE 中ではほぼ完全な右巻きらせんが得られる。



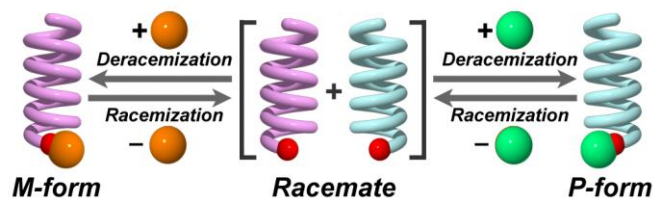
さらに、3-オクチルオキシメチル基をキラル側鎖として用いると、飽和炭化水素溶媒中でのらせん反転が観測されることも見出した。すなわち、(S)-3-オクチルオキシメチル基を有する PQX は様々な直鎖 *n*-アルカン中では左巻きらせん構造をとるのに対し、シクロヘキサンからシクロオクタンまでのシクロアルカン中では右巻きらせん構造をとる。特にシクロオクタン中ではほぼ完全な右巻きらせん構造形成が観測された。すなわち、*n*-オクタンとシクロオクタンは、炭素数が同じ8の飽和炭化水素であるにも係らず、逆のらせんキラリティを誘起する。このようなアルカン溶媒間での溶媒効果によって化学平衡や反応が大きく変化することは極めてまれであり、本研究で用いているキラルナノロッドが高分子主鎖に沿ったごく小さい局所的なエネルギー差を集積して分子全体として鋭敏に応答する、一種の増幅器として優れていることを示している。



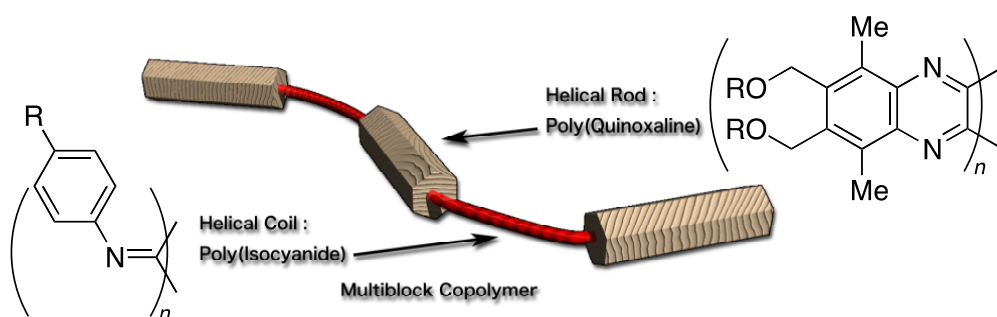


分子のコンフォメーションを圧力によってスイッチングした例はほとんど知られていない。ところが、(R)-2-ブトキシメチル基を側鎖に有するPXQは、2000気圧の高圧条件下で、そのらせん構造の左右反転を行うことがわかった。現在側鎖構造と圧力依存性の相関を調べているところである。

一方、高分子末端にキラル置換基を導入することでも右あるいは左巻らせんをらせん方向選択的に誘起することが可能であった。例えば、ボロニル基を末端に有するラセミ体のポリキノキサリンを合成し、光学活性キラルジオールと縮合させると、光学活性らせんが誘起されることを見出した。この光学活性置換基の導入によるらせん構造形成は可逆であり、一旦生成させた光学活性らせん高分子に対し、まず末端のキラルジオールを除去したのち、逆の絶対配置を有するキラルジオールを反応させると、らせん構造は反転する。



3. 1で述べたニッケル開始剤を用いる重合法の開発により、1,2-ジイソシアノベンゼンとイソシアニドのブロック共重合が可能になった。対応するパラジウム開始剤ではイソシアニドの重合は進行しない。1,2-ジイソシアノベンゼンから生じるポリキノキサリンが極めて剛直ならせん状キラルロッド構造を取るのに対し、イソシアニドの重合で生じるポリイミノメチレンはらせん構造は取るものの、より柔軟性の高い「ひも」状の性質を有する。この剛直なキラルナノロッドを柔軟なひもでつないだ「ヌンチャク型」ナノ構造体は、今後の研究においてキラルナノロッドの精密集積化と、さらなる機能開拓を可能にすると期待される。



### 成果の位置づけ・類似研究との比較

本研究において得られた最も重要な知見は、キラルナノロッドのらせんキラリティが、溶媒効果によって完全反転する現象と思われる。精密に構造制御された高分子では、もともとエネルギー的に小さな摂動が集積されて大きなコンフォメーション変化として観測される現象は報告されており、特に、らせん高分子のコンフォメーション変化については様々な報告がある。しかしながら、本研究において見出されたらせん反転が(1)ほぼ完全な右らせんからほぼ完全な左らせんへの変換であり、(2)左右両主鎖構造が鏡像関係にあり、(3)それを誘起する二つの溶媒がクロロホルムと1,1,2-トリクロロエタンのような極めて類似したものである、などのこれまでの単なる高分子の溶媒依存コンフォメーション変化とは大きく異なる特徴を有しており、少なくとも外部刺激によってらせんの完全反転を実現した初めての例である。有機化学、合成化学、理論化学、物理化学、分析化学等の広い範囲の学術界だけでなく、材料科学産業にも新しいアイデアを提供する成果と判断している。

### 3.3 キラルナノ構造体の集積(京都大学 杉野目グループ)

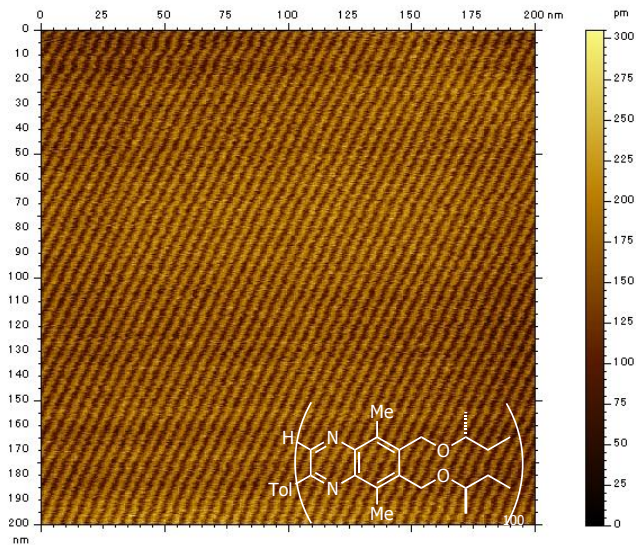
#### (1)研究実施内容及び成果

##### 研究のねらい

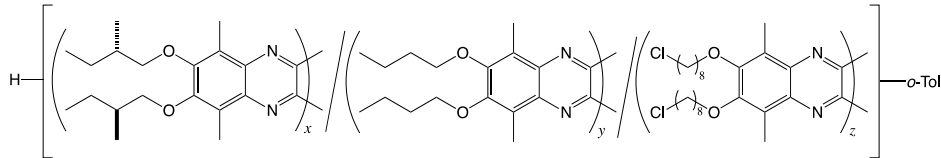
ポリキノキサリンはその高分子主鎖に様々な官能基を導入することによって、新しい分子機能を実現する新しい機能1次元集積プラットフォームとなることが示されつつある。このことは、上記キラル高分子触媒において、キラルらせん構築を司るキラル側鎖と、触媒機能を誘起するリン官能基が独立に導入され、それぞれがお互いの機能を損なうことなく働いて、高度なキラル触媒作用を発現していることによっても示されている。本研究課題においては、それに加えて高分子鎖も集積させることにより、高分子集合体としての新しい機能を創製することを目指している。

##### 研究実施方法・内容・成果

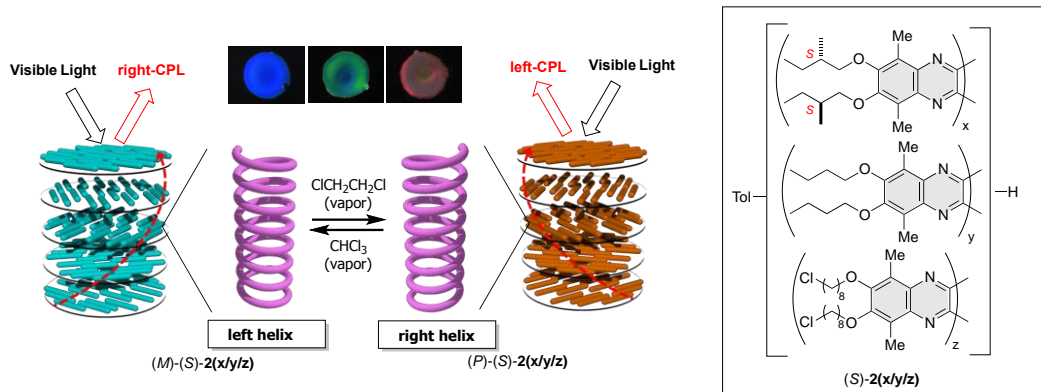
二次元方向での集積の様子を探るため、グラファイト上でのAFM観察を行った。興味深いことに、キラル(*R*)-2-プトキシメチル側鎖を有するホモポリマーにおいて、一方向にポリマー鎖が整列した集積構造が観察された(未発表)。アキラルなプロポキシメチル側鎖を有するポリマーでは同様の集積構造は確認されず、ナノロッドが一様な右巻き構造を有していることが高度な集積構造を実現する鍵である可能性を示している。



ガラス基板上で  $10 \mu\text{m}$  程度の膜厚を有するフィルムを溶媒キャスト法によって作成した。この高分子集積体はコレステリックな規則構造を有しており、可視光の選択反射膜として機能することがわかった。特に塩素置換基を側鎖に有するモノマーとキラル側鎖を有するモノマーユニットを含む3元共重合体(下図)を用いることが重要であり、組成を変化させることで青色反射膜、緑色反射膜、赤色反射膜を得ることができる。興味深いことにこの選択反射機能を得るためには、溶媒キャスト法による薄膜作成後に室温において溶媒蒸気に曝す(アニーリングする)ことが必要である。



このフィルムは、クロロホルム蒸気に曝した場合には右円偏光を、1,2-ジクロロエタンの蒸気では左円偏光を選択的に反射することがわかった。これは、キラルナノロッドの集積によって形成されるコレステリック状超構造のらせんキラリティがらせん高分子キラリティと密接に関係していることを表している。すなわち、クロロホルム蒸気処理によって形成される左巻きキラルナノロッドは右巻きコレステリック状超構造を与えるため、右円偏光が選択的に反射される。これに対し、1,2-ジクロロエタン蒸気への暴露によりらせん構造が右巻きへと変化し、それに伴ってコレステリック状超構造も左巻きへと変化するため、左円偏光が選択的に反射される。この可視光選択反射に係る機能については次節で詳述する。



### 成果の位置づけ・類似研究との比較

キラル側鎖を有するらせん高分子がコレステリック状の積層構造をとり、選択反射特性を

示す系はこれまでも数例知られているが、いずれの例においても選択反射波長(色)の変化は温度変化によるものであった。本研究で見出した溶媒蒸気への暴露による波長および円偏光キラリティのスイッチングは、高分子構造の変化がコレステリック状超構造の変化にダイレクトに影響を与えることを明らかにした初めての例であるとともに、超構造の周期とらせんキラリティを可逆的にスイッチングさせた初めての例であり、次節で示す円偏光選択的反射のみならず、将来の新しい機能を生み出す可能性を秘めている。

### 3. 4 キラルナノ構造体/集積体の機能(京都大学 杉野目グループ)

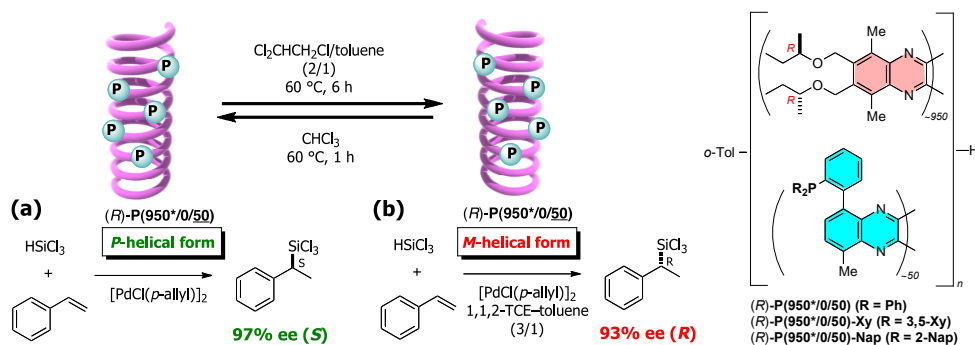
#### 研究のねらい

上記研究項目4. 1-4. 3で極めて精密な合成法とその主鎖らせんキラリティの完全な制御法を確立することができた、特徴的なキラルナノ分子ロッド PQX の新しい分子機能を開拓することを目的に研究を進めた。その一つは、このキラルナノロッド自体の特徴あるキラルらせん構造を活かした、次世代キラル触媒の開拓である。もう一つは、キラルナノロッドの精密集積体の光機能開拓である。この研究項目は二つに分割し、前半4. 4. 1では PQX の分子機能としてキラル触媒機能を中心に詳述し、後半4. 4. 2では PQX を3次元集積した薄膜の光機能について述べる。

#### 3. 4. 1 キラルナノロッドの分子機能

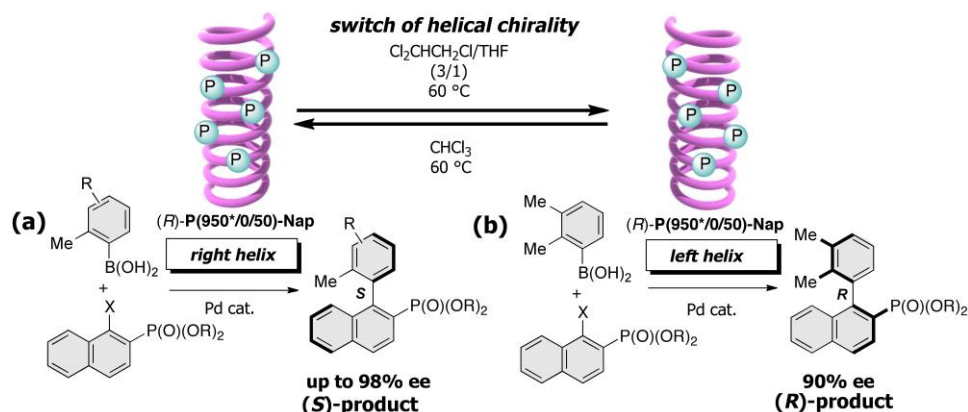
##### (1)研究実施内容及び成果

キラルナノ分子ロッドの側鎖に導入した(*R*)-2-プトキシメチル基がらせんキラリティ制御部位として機能することを利用し、同じ高分子鎖中に金属への配位機能を有するジフェニルホスフィノ基を導入することで、触媒的不斉合成のための新しいキラル高分子配位子の創製を試みた。キラリティ制御部位として光学活性(*R*)-2-プトキシメチル基、金属への配位部位としてジフェニルホスフィノ基を側鎖に集積した高重合度(1000 量体)キラルナノ分子ロッドをランダム共重合により合成し、スチレンのパラジウム触媒ヒドロシリル化反応に不斉配位子として用いた(下図)。クロロホルムまたはトルエン溶液から得た右巻きキラル高分子配位子(**(R)-P(950\*/0/50)**)を用いた場合に、*S*体のヒドロシリル化生成物が 97%ee のエナンチオ選択性で得られた(a)。キラルらせん高分子を不斉配位子として用いる不斉合成反応の開発が精力的に進められているが、60%ee を超える選択性で生成物が得られた例はなく、我々の用いた PQ がキラル高分子触媒として卓越した性質を有していることが明らかとなった。

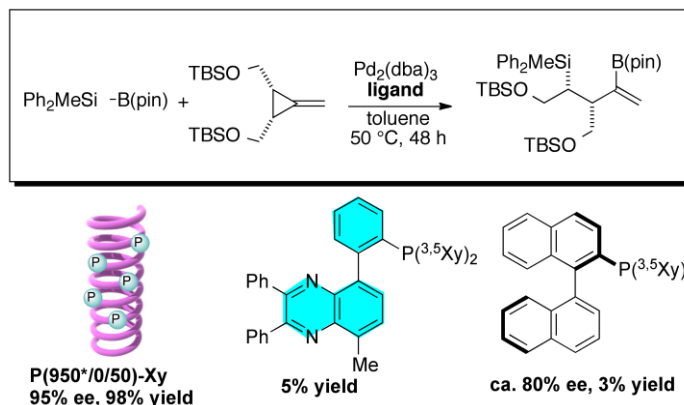


この金属配位部位を導入した高重合度キラルナノ分子ロッドにおいても、1,1,2-トリクロロエタン/トルエン(2/1)溶液中で左巻きらせんへのらせん反転が進行した。らせん反転によって得られた左巻き配位子(**(R)-P(950\*/0/50)**)を用い、スチレンのヒドロシリル化を行ったところ、高いエナンチオ選択性で*R*体の生成物が得られた(上図(b))。通常触媒的不斉合成においては、2つのエナンチオマーをそれぞれ選択的に生成物として得るためには、キラル触媒の両エナンチオマーをそれぞれ用いる必要がある。本系は、単一のキラル触媒から二つのエナンチオマーがいずれも高い選択性で得られる、極めてユニークな不斉触媒系である。

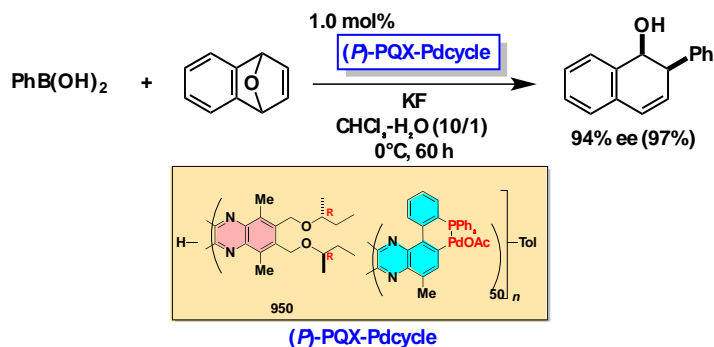
この新しいキラル触媒系の他の触媒反応への利用について検討した。トルエン溶液から得た右巻き高分子配位子(**R**)-**P**(950\*/0/50)を1-臭化ナフチルホスホン酸エステルとオルトメチルフェニルボロン酸の不斉鈴木—宮浦クロスカップリングに用いたところ、以前 Buchwald らによって低分子キラル配位子を用いて達成された 86%ee を大きく超える不斉収率で *S* 体のクロスカップリング生成物が得られた。なかでも 2,3-ジメチルフェニルボロン酸のカップリングでは 98%ee の不斉収率が得られた。また、先のヒドロシリル化と同様に、1,1,2-トリクロロエタン中でらせん反転させた触媒を用いると、同じ反応において今度は *R* 体の生成物が高い選択性で得られ、今回見出したキラル高分子触媒により、低分子配位子を凌駕する選択性が得られることだけでなく、らせん反転を利用した両エナンチオマーの作り分けが一般的に可能であることが示された。



上記の反応に加え、メソ体のメチレンシクロプロパンの不斉非対称化を伴うシリルホウ素化 C-C 切断反応も、今回開発したキラル高分子触媒系が、以前我々の研究室で開発した低分子キラル触媒系を凌駕する選択性を与えることを見出している。興味深いことにこの反応では、キラル高分子 **P**(950\*/0/50)が関連する低分子キラル配位子よりも著しく高い触媒活性を示すことを見出した。



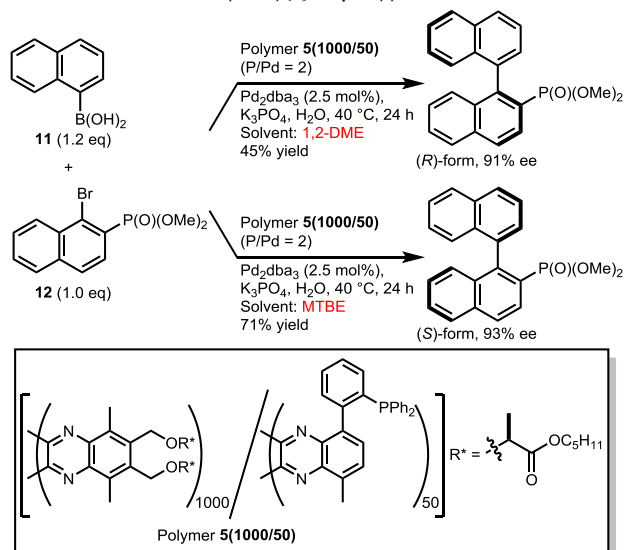
ここまで示した触媒反応はいずれも0価パラジウム触媒が含まれる反応機構で進むと推定されているものであった。これらに加え、炭素—パラジウム結合を含む2価パラジウム錯体が重要な触媒活性種となる触媒反応でも、PQX のキラルらせん骨格が高い選択性を与えることを見出している。上記の反応で用いた右巻き高分子配位子(**R**)-**P**(950\*/0/50)を酢酸パラジウムとともに60°Cで加熱すると、高分子上のキノキサリン環の6位の C-H 結合が活性化されて C-Pd 結合に変換された環状パラジウム化合物が得られた。この高分子反応によって得られた環状パラジウム化合物はアリールボロン酸による 1,4-エポキシ-1,4 ジヒドロナフタレンの開環炭素—炭素結合形成反応において、これまでに知られるどの不斉反応系よりも高いエナンチオ選択性で生成物を与えた。



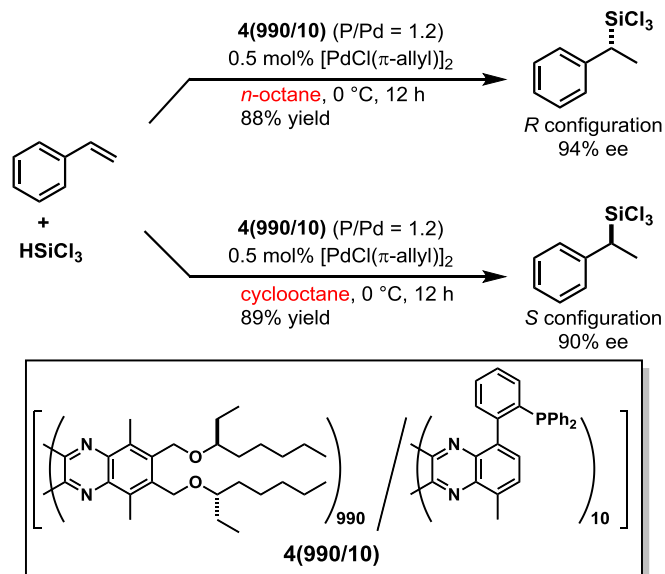
また、パラジウム以外の不斉遷移金属触媒反応への展開を図っており、例えばニッケル触媒存在下でのトリインの分子内環化異性化反応によるヘリセン生成反応において、従来の選択性を上回るエナンチオ選択性(85% ee)を達成している。

3. 2で示したとおり、キラル側鎖の最適化により、ハロゲン溶媒間以外での効率的ならせん反転も可能になった。これを利用して、エーテル溶媒間、さらには飽和炭化水素溶媒間でのエナンチオ選択性のスイッチングを検討した。

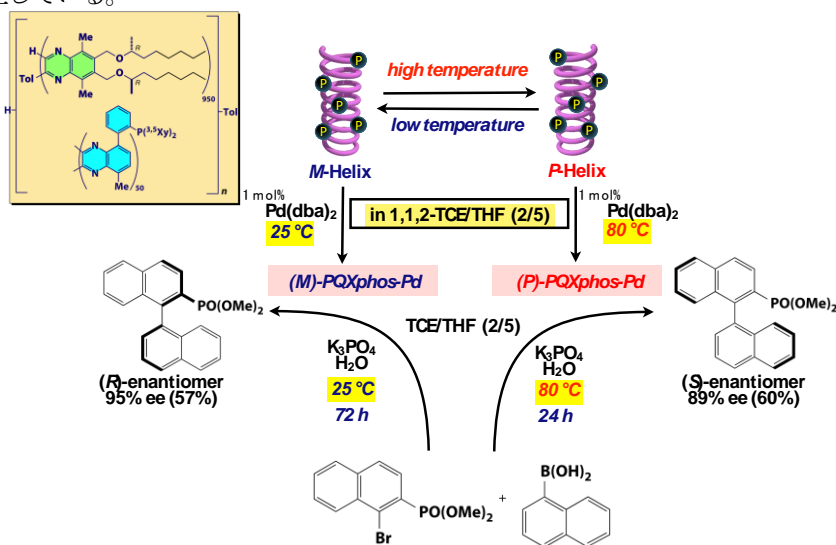
L-乳酸ベンチルエステル由来のキラル側鎖を有するユニットと、従来より用いている単座リン配位ユニットを共重合して得た新規高分子配位子を用い、鈴木-宮浦カップリングによるキラルビナフチル合成を行った。同じキラル側鎖を有するホモポリマーで見られたのと同様に、配位部位を組み込んだ高分子配位子もエーテル溶媒間でのらせん反転挙動を示した。1,2-ジエトキシメタン中で反応を行うとR体のビナフチルが91%eeで得られたのに対し、同じ反応をt-ブチルメチルエーテル中で行うと、S体のビナフチルが93%eeで得られた。



また、3-オクチルオキシメチル基を側鎖に有するユニットと、単座リン配位部位を有するユニットを組み込んだ高分子を合成し、スチレン類のヒドロシリル化反応に用いた。n-オクタンを溶媒を用いた場合にはR体のヒドロシリル化生成物が高いエナンチオ選択性で得られたのに対し、シクロオクタンを溶媒とするとS体の生成物が90%eeで生じた。

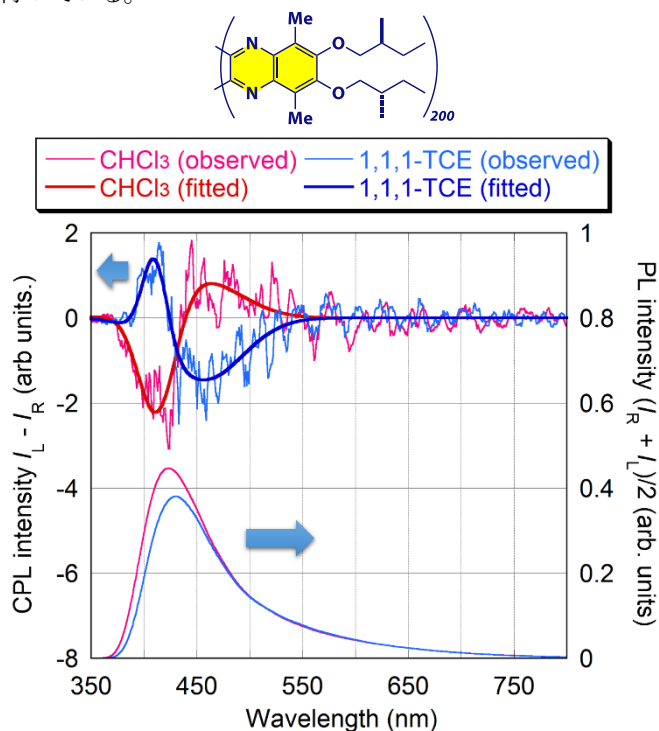


さらに、溶媒効果をベースとして、温度によってエナンチオ選択性が切り替わる触媒系の開発も行っている(論文作成中)。2-オクチルオキシメチル基を側鎖に有する高分子配位子を合成し、鈴木-宮浦カップリングを行った。1,1,2-トリクロロエタンと THF の2:5混合溶媒中で、25°Cで調製したパラジウム触媒を用い、同じ温度で反応を行うと、R 体の生成物が 95%ee で得られた。これに対し、80°Cで同じ高分子配位子から調製したパラジウム触媒を用いて同じクロスカップリングを行うと、89%ee で S 体のクロスカップリング生成物が得られた。一般的には不斉反応を高温で行うと、立体選択性は単純に低下すると認識されており、今回見出した例は、高温で逆のエナンチオマーが高選択的に得られる初めての例である。本系では両エナンチオマーを与える反応機構は同じであり、触媒反応場のキラリティーをスイッチすることによって逆のエナンチオマーを得ている。このため、全く同じ触媒系を他の触媒反応に利用することも可能である。実際、ヒドロシリル化でも同様の温度スイッチングが実現した。この場合には用いる溶媒の混合比を変えることにより、0°Cと30°Cで逆のエナンチオマーを高選択的に得ている。いずれの場合も、温度によって高分子らせんキラリティーの反転が生じている。



最後に、溶媒効果による円偏光発光のスイッチングについても紹介する。溶液中で蛍光円偏光発光のキラリティーを可逆的に変換した例は知られていない。我々は、下図キラルナノ

ロッドがクロロホルム中と 1,1,1-トリクロロエタン中で逆のキラリティを有する円偏光を発光することを見出した。まだその効率は低く  $g_{lum}$  値で  $10^{-4}$  オーダーであるが、現在その効率を高める分子設計を行っている。



#### 成果の位置づけ・類似研究との比較

これまでに知られる高分子触媒は、基本的に回収と再利用の効率化を強く意識したものであり、低分子触媒として既に確立されたキラル分子触媒をポリスチレン等の汎用高分子骨格に固定化したものや、1,1'-ビナフチル等固定化したキラリティを持つ骨格を高分子主鎖に組み込んだものが中心であった。高分子特有のキラル構造を不斉反応場として用いる試みは多かったと推測されるが、合成らせん高分子を用いた場合でも不斉収率は最高で 60%に留まっていた。本研究で開発に成功したキラル高分子触媒は、炭素-炭素結合形成を含むいくつかの反応で 95%を超えるエナンチオ選択性を実現した点で、大きなインパクトを与えた。特にこれらの反応で、低分子キラル触媒を凌ぐ結果を与えたことは、特記される。高選択性に加え、この触媒が溶媒によるらせん反転を行う点が、一層のユニークさをもたらしている。低分子触媒においても、単一の触媒を用いて両エナンチオマーをそれぞれ高不斉収率で得るための触媒系開発が続けられている。しかしながら、全てのそのような例において、添加物や溶媒、圧力等の外部刺激による「反応機構のスイッチング」が含まれており、二つの反応機構の異なる反応を単一のキラル配位子によって最適化しなくてはならないという困難を抱えていた。また、このような触媒系は違う反応へ応用することができない。我々のキラル触媒系は「触媒キラリティのスイッチング」に依存しているため、二つのエナンチオマーを与えるそれぞれの反応は本質的に同一の機構によって進行している。結局、本キラルナノロッドへの「触媒活性部位」と「らせんキラリティ制御部位」の集積が互いに独立であった(オルソゴナルであった)ことが、成功の鍵となっている。アルカン溶媒を換えることでエナンチオ選択性が完全に逆転する触媒系は、これまでの長い不斉合成の歴史をたどっても初めての例であり、本キラルナノロッドの優れた特性を示している。また同様に、この特性により、反応温度を上げると選択性が低下するとの不斉合成の常識を覆す、反応温度によってエナンチオ選択性が高レベルで完全反転する不斉反応が実現した。

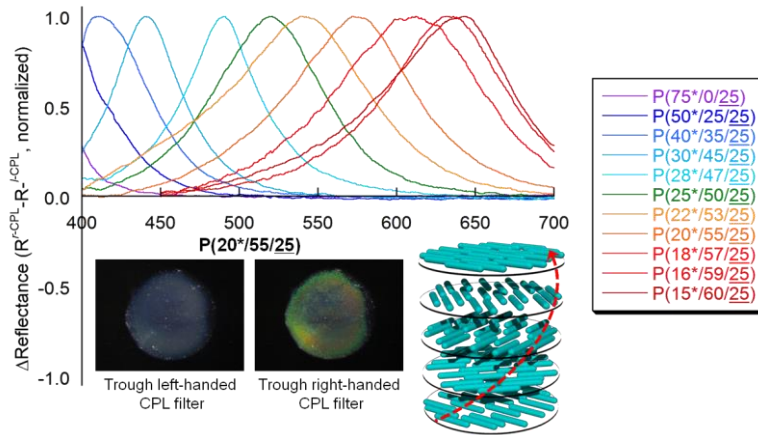


### 3. 4. 2 キラルナノロッド集積体の機能

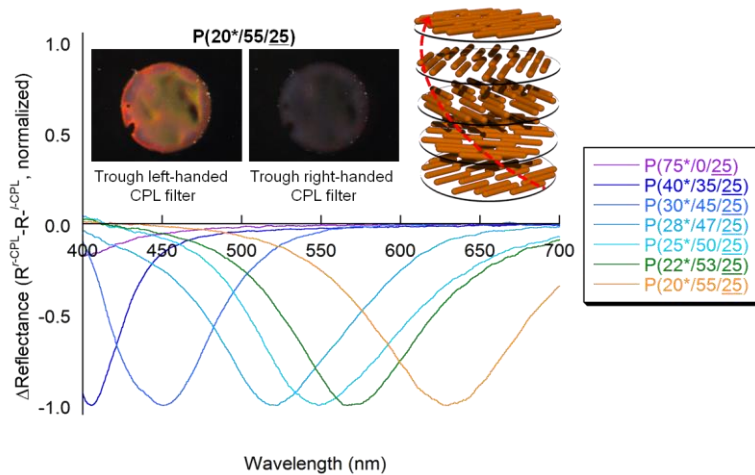
#### (1)研究実施内容及び成果

キラル側鎖として2-メチルプトキシ基を6,7位に有するモノマーユニットと、*m*-プトキシ基及び $\omega$ -クロロオクチルオキシ基を側鎖として有するモノマーユニットから成る3元ランダム共重合体(S)-**2**を合成し、溶媒キャストによって厚さ約10 $\mu$ mの無色の薄膜を作成した。この薄膜を室温でクロロホルム蒸気アニーリングし、再び乾燥したところ、可視光を選択反射する高分子薄膜が形成されることを見出した。

このフィルムにおいてはクロロホルム蒸気に曝した場合には右円偏光を、1,2-ジクロロエタンの蒸気では左円偏光を選択的に反射する。例えば、クロロオクチル基を有するユニット数を25に固定して、キラルユニットとプトキシユニットの数を変化させて作成したフィルムをクロロホルム蒸気でアニーリングした場合を下図に示す。いずれも右円偏光を選択反射し、その選択反射波長はキラルユニットの比率が大きい方が小さくなる。

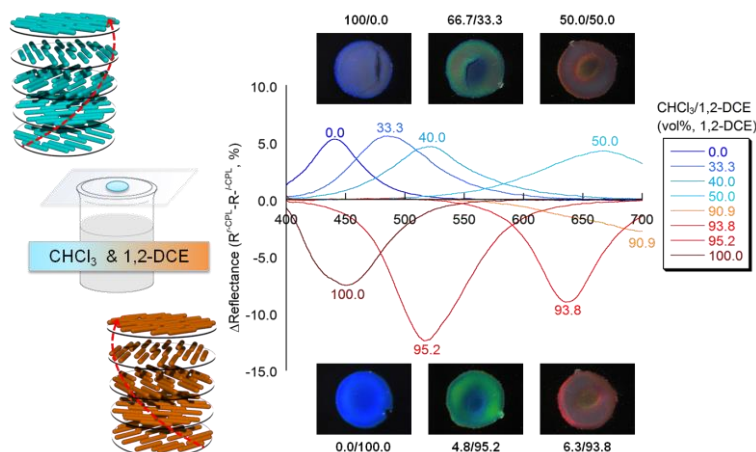


また、同じシリーズの薄膜を1,2-ジクロロエタンでアニーリングした場合には、いずれも左円偏光を反射し、やはりその選択反射波長はキラルユニットの比率が大きい方が小さくなる(下図)。



これらの知見を総合すると、単一の組成を有する高分子膜を、異なる組成を有する溶媒蒸気でアニーリングすることにより、選択反射波長も円偏光のキラリティーも自在に制御することができる。すなわち、 $x:y:z=30:45:25$ で作成した高分子膜を、クロロホルム/1,2-ジクロロエタン(DCE)の混合溶媒蒸気でアニーリングした。100%クロロホルムから50%クロロホルムまでの溶媒組成においては、いずれも右円偏光を反射し、全波長領域をカバーする選択反射膜が得られた。DCE91%以上の混合溶媒でアニーリングすると、左円偏光を

反射する反射膜が得られ、DCE の比率が上がるにつれ選択反射波長は短波長シフトした。



この共重合体におけるクロロオクチル側鎖の役割は、ポリマー主鎖間の相互作用の制御にあると推測される。実際、クロロオクチル側鎖の割合を増加させると選択反射波長は長波長シフトし、X線散乱によっても主鎖間距離と見られるピーク(15-17 Å)の小角側(長距離側)へのシフトが観測された。現在さらに研究を進め、クロロ基以外の官能基を導入したキラルナノロッドを合成し、その選択反射特性を調べているところである。予備的な結果として、クロロ基以外にもフルオロ基やシアノ基など、他の官能基を導入した場合にも選択反射特性が見られる。

#### 成果の位置づけ・類似研究との比較

本研究で用いたキラルナノロッドが集積に適していることは予測した通りであったが、そのようにして合成した薄膜が溶媒応答性の可視光選択反射膜となることは予測していなかった。今回得られた可視光反射膜は、(1)コポリマー組成により選択反射波長を自在に制御できる、(2)溶媒アニーリングにおける溶媒組成により選択反射波長とともに反射円偏光の左右を制御できる、(3)一旦形成した膜を溶媒上記でアニーリングすることにより再び任意の波長、左右偏光反射膜に作り替えることができる、(4)高分子ベースであり 100°C以上の熱をかけても一旦形成された膜は安定であり色の変化がない、などの他には例を見ない特徴を有している。固体薄膜としては、色を可逆的に変化させ、円偏光のキラリティを制御することのできる初めての材料である。

## § 4 成果発表等

(1)原著論文発表 (国内(和文)誌 0 件、国際(欧文)誌 25 件)

1. T. Yamada, H. Noguchi, Y. Nagata, M. Sugimoto, “Chiral Arylnickel Complexes as Highly Active Initiators for Screw-Sense Selective Living Polymerization of 1,2-Diisocyanobenzenes”, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2010**, *48*, 898-904. (11)
2. N. Iwadate, M. Sugimoto, “Differentially Protected Diboron for Regioselective Diboration of Alkynes: Internal-Selective Cross-Coupling of 1-Alkene-1,2-diboronic Acid Derivatives”, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2548-2549. (50)
3. T. Yamada, Y. Nagata, M. Sugimoto, “Non-Hydrogen-Bonding-Based, Solvent-Dependent Helix Inversion Between Pure *P*-Helix and Pure *M*-Helix in Poly(quinoxaline-2,3-diyl)s Bearing Chiral Side Chains”, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4914-4916. (29)
4. Y. Ito, T. Miyake, M. Sugimoto, R. Katakura, M. Mitsuishi, T. Miyashita, “Langmuir-Blodgett Films of Helical Rigid-Rod Poly(quinoxaline-2,3-diyl)s”, *Polymer J.*

- 2010 42, 406-410. (1)
5. T. Yamada, M. Suginome, "Synthesis of Helical Rod-Coil Multiblock Copolymers by Living Block Copolymerization of Isocyanide and 1,2-Diisocyanobenzene Using Arylnickel Initiators" *Macromolecules* **2010**, *43*, 3999-4002. (12)
  6. M. Shirakura, M. Suginome, "Nickel-Catalyzed Asymmetric Addition of Alkyne C-H Bonds Across 1,3-Dienes Using TADDOL-Based Chiral Phosphoramidite Ligands" *Angew. Chem., Int. Ed* **2010**, *49*, 3827-3829. (18)
  7. N. Iwadate, M. Suginome, "Rhodium-Catalyzed Dehydroborylation of Styrenes with Naphthalene-1,8-Diaminatoborane ((dan)BH): New Synthesis of Masked  $\square$ -Borylstyrenes as New Phenylene-Vinylene Cross-Coupling Modules" *Chem. Lett.* **2010**, *39*, 558-560. (13)
  8. T. Yamamoto, T. Yamada, Y. Nagata, M. Suginome, "High-Molecular-Weight Polyquinoxaline-Based Helically Chiral Phosphine (PQXphos) as Chirality-Switchable, Reusable, and Highly Enantioselective Monodentate Ligand in Catalytic Asymmetric Hydrosilylation of Styrenes" *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7899-7901. (73)
  9. H. Ihara, M. Koyanagi, M. Suginome, "Anthranilamide: A Simple, Removable Ortho-Directing Modifier for Arylboronic Acids Serving also as a Protective Group in Cross-Coupling Reactions", *Org. Lett.* **2011**, *13*, 2662-2665 (16)
  10. T. Yamamoto, Y. Akai, Y. Nagata, M. Suginome, "High-Molecular-Weight Polyquinoxaline-Phosphine (PQXphos) as an Efficient Chiral Ligand for Asymmetric Biaryl Synthesis by Suzuki-Miyaura Coupling", *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, pp.8844-8847. (42)
  11. Y. Nagata, M. Suginome, "Synthesis of Poly(quinoxaline-2,3-diyl)s with Alkoxy Side Chains by Aromatizing Polymerization of 4,5-Dialkoxy-substituted 1,2-diisocyanobenzenes", *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **2011**, *49*, 4275-4282 (0)
  12. Y. Nagata, S. Ohashi, M. Suginome, "Control of Helical Chirality of Poly(quinoxaline-2,3-diyl)s Based on Post-Polymerization Modification of the Terminal Group by Chiral Small Molecules", *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2012**, *50*, pp.1564-1571. (2)
  13. Y. Akai, T. Yamamoto, Y. Nagata, T. Ohmura, M. Suginome, "Enhanced Catalyst Activity and Enantioselectivity with Chirality-switchable Polymer Ligand PQXphos in Pd-catalyzed Asymmetric Silaborative Cleavage of *meso*-Methylenecyclopropanes", *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 11092-11095. (29)
  14. Y. Nagata, T. Nishikawa, M. Suginome, "Solvent-dependent fluorescence and circular dichroism properties of poly(quinoxaline-2,3-diyl)s bearing pyrene pendants", *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 11193-11195.. (5)
  15. M. Koyanagi, N. Eischenauer, H. Ihara, T. Yamamoto, M. Suginome, "Anthranilamide-Masked *o*-Iodoarylboronic Acids as Coupling Modules for Iterative Synthesis of *ortho*-Linked Oligoarenes", *Chem. Lett.* **2013**, *42*, 541-543.. (1)
  16. Y. Nagata, T. Yamada, T. Adachi, Y. Akai, T. Yamamoto, M. Suginome, "Solvent-Dependent Switch of Helical Main-Chain Chirality in Sergeants-and-Soldiers-type Poly(quinoxaline-2,3-diyl)s: Effect of the Position and Structures of the "Sergeant" Chiral Units on the Screw-Sense Induction", *J. Am. Chem.*

*Soc.* **2013**, *135*, 10104-10113 (16)

17. T. Yamamoto, T. Adachi, M. Suginome, "Complementary Induction of Right- and Left-handed Helical Structures by Positioning of Chiral groups on the Monomer Units: Introduction of (-)-Menthol as Side Chains of Poly(quinoxaline-2,3-diyl)s", *ACS Macro Lett.* **2013**, *2* (9), 790-793.. (1)
18. Y. Nagata, K. Takagi, M. Suginome, "Solid Polymer Films Exhibiting Handedness-switchable, Full-color-tunable Selective Reflection of Circularly Polarized Light", *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 9858–9861. (3)
19. Y. Nagata, T. Nishikawa, M., Suginome, "Chirality-Switchable Circularly Polarized Luminescence in Solution Based on Solvent-dependent Inversion of Helical Chirality of Poly(quinoxaline-2,3-diyl)s", *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 9951–9953. (1)
20. Y. Nagata, T. Kuroda, K. Takagi, M. Suginome, "Ether Solvent-Induced Chirality Inversion of Helical Poly(quinoxaline-2,3-diyl)s Containing L-Lactic Acid Derived Side Chains", *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 4953-4956. (1)
21. T. Yamamoto, Y. Akai, M. Suginome, "Chiral Palladacycle Catalysts Generated on a Single-handed Helical Polymer Skeleton for Asymmetric Arylative Ring Opening of 1,4-Epoxy-1,4-Dihydronaphthalene", *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 12785-12788. (0)
22. Y. Nagata, T. Nishikawa, M. Suginome, "Poly(quinoxaline-2,3-diyl)s Bearing (S)-3-Octyloxymethyl Side Chains as an Efficient Amplifier of Alkane Solvent Effect Leading to Switch of Main Chain Helical Chirality", *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 15901-15904.
23. Y. Nagata, Y.-Z. Ke, M. Suginome, "Facile Preparation of Poly(quinoxaline-2,3-diyl)s via Aromatizing Polymerization of 1,2-Diisocyanobenenes Using Phosphine Complexes of Nickel(II) Salts", *Chem. Lett.* **2015**, *44*, 53-55. (0)
24. Y. Nagata, T. Nishikawa, M. Suginome, "Exerting Control over the Helical Chirality in the Main-Chain of Segeants-and-Soldiers-Type Poly(quinoxaline-2,3-diyl)s by Changing from Random to Block Copolymerization Protocols", *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, ASAP. [DOI: 10.1021/jacs.5b01422] (0)
25. Y. Akai, L. Konnert, T. Yamamoto, , M. Suginome, "Asymmetric Suzuki-Miyaura Cross-Coupling of 1-Bromo-2-naphtoates Using the Helicallyt Chiral Polymer Ligand PQXphos", *Chem. Commun.* **2015**, accepted. [DOI: 10.1039/C5CC01074H] (0)

(2)その他の著作物(総説、書籍など)

1. Y. Nagata, M. Suginome, "Poly(isocyanide)s, Poly(quinoxaline-2,3-diyl)s, and Related Helical Polymers Utilized as Chiral Polymer Catalysts in Asymmetric Synthesis", *In Polymeric Chiral Catalyst Design and Chiral Polymer Synthesis*; Itsuno, S., Ed.; Wiley; 2011, pp 223-266.
2. M. Suginome, T. Yamamoto, Y. Nagata, T. Yamada, Y. Akai, "Catalytic Asymmetric Synthesis Using Chirality-Switchable Helical Polymer as a Chiral Ligand", *Pure App. Chem.* **2012**, *84*, 1759. [DOI: 10.1351/PAC-CON-11-08-23]
3. 山本武司, 長田裕也, 杉野目道紀, "キラリティースイッチングを特徴とするらせん高分子配位子を用いた触媒的不斉合成", *有機合成化学協会誌* **2013**, *71*, 461.

4. 杉野目道紀, "らせん高分子不斉触媒", CSJ カレントレビュー13 『キラル化学』, 日本化学会編, 化学同人, 2013, pp.109-118.

(3)国際学会発表及び主要な国内学会発表

- ① 招待講演 (国内会議 18 件、国際会議 39 件)  
(主要な国際会議への招待講演の前に\*を付記してください)

国際会議

1. Michinori Suginome, Invited Lecture (25 min), "Ortho-C-H Functionalization of Arylboronic Acids Using Attachable and Detachable Directing Groups on the Boronyl" China-Japan Symposium on Advanced Organic Chemistry, Shanghai, China, November 29-29, 2009.
2. Michinori Suginome, Invited Lecture (30 min), "Oligo- and Polyarenes with Well-Defined Primary and Secondary Structures: New Synthetic Strategies and Functions" Catalysis and Fine Chemicals 2009 (C&FC 2009), Seoul, Korea, December 13-17, 2009.
3. Michinori Suginome, Invited Lecture (30 min), "New Metal-Mediated Organic Synthesis by Virtue of New Protecting, Directing, and Reacting Groups on the Boron Atoms of Organoboronic Acids", 6th Asian-European Symposium on Metal Mediated Efficient Reactions, Singapore, June 7-9, 2010.
4. \*Michinori Suginome, Plenary Lecture (60 min), "From Iterative Synthesis to Application to Chiral Ligand: New Aspects of the Chemistry of Polyarenes", the 18th International Conference on Organic Synthesis (IUPAC ICOS-18), Bergen, Norway, August 1-6, 2010.
5. Michinori Suginome, Invited Lecture (30 min), "New Accesses to Functionalized Organoboronic Acids Using Protecting and Directing Groups on the Boron Atom", Pacificchem 2010, Honolulu, Hawaii, USA, Dec. 15-20, 2010.
6. Michinori Suginome, Invited Lecture (30 min), "Helically Chiral Polyquinoxalines as Chirality-Switchable Ligand in Asymmetric Catalysis", Molecular Chirality 2011 (MC2011), Tokyo, May 20-21, 2011.
7. \*Michinori Suginome, Invited Lecture (35 min), "Asymmetric Synthesis Using Chirality-Switchable Helical Polymer as a Chiral Ligand", 16th Symposium on Organometallic Chemistry Directed Toward Organic Synthesis (IUPAC OMCOS-16), Shanghai, China, July 24-28, 2011.
8. Michinori Suginome, Invited Lecture (30 min), "Helically Chiral Polyquinoxalines as Chirality-Switchable Ligand in Asymmetric Catalysis", the 15th Korea-Japan Organic Chemistry Symposium, Gyeongju, Korea, Sept 30-Oct. 3, 2011.
9. Michinori Suginome, Invited Lecture (20 min), "Inversion or Retention? Highly Stereospecific Suzuki-Miyaura Coupling of Chiral □-(Acylamino)benzylboronic Esters", the 10th International Conference on Organic Reactions (ISOR10), Yokohama, November 21-24, 2011.
10. Michinori Suginome, Invited Lecture (25 min), "Chirality-Switchable Polymer-Based Chiral Ligand in Asymmetric Catalysis", International Symposium on Catalysis and Fine Chemicals 2011 (C&FC 2011), Nara, December 4-8, 2011.
11. Michinori Suginome, Invited Lecture (30 min), "Asymmetric Catalysis Using Chiral Polymer Ligand Featuring Switch of Helical Chirality", the 6th International Conference on Cutting-Edge Organic Chemistry in Asia (ICCEOCA-6), Hong Kong, China, December 11-15, 2011.
12. Michinori Suginome, Invited Lecture (40 min), "Chirality-Switchable Polymer-based Ligands for Catalytic Asymmetric Synthesis," International Green Catalysis Symposium (IGCS-2012), Rennes, France, March 7-9, 2012.
13. Michinori Suginome, Invited Lecture (35 min), "Helical-Polymer-Based Chiral Catalyst for Asymmetric Catalysis," Functional Materials and Related Devices, Hsinchu, Taiwan, June 15-17, 2012.
14. Michinori Suginome, Invited Lecture (40 min), "Two enantiomers from a single enantiomer," 6th Spanish-Portuguese-Japanese Organic Chemistry Symposium, Lisbon, Portugal, July 18-20, 2012.

15. Michinori Suginome, Invited Lecture (30 min), "Chirality-Switchable Ligand for Asymmetric Catalysis," 7th Asian European Symposium on Metal-Mediated Efficient Organic Synthesis, Tarragona, Spain, July 22-27, 2012.
16. \* Michinori Suginome, Invited Lecture (40 min), "Selective Organic Synthesis via Boron-Based Transition Metal catalysis," Celebration of International Chemistry Symposium (ORGN203), 224th ACS National Meeting, Philadelphia, PA, USA, August 19-23, 2012.
17. Michinori Suginome, Invited Lecture (35 min), "Chirality-Switchable Ligands for Catalytic Asymmetric Synthesis," 6th Takeda Science Foundation Symposium on PharmaSciences, Osaka, September 13-14, 2012.
18. \* Michinori Suginome, Invited Lecture (30 min), "Helical-Polymer-Based Chiral Phosphine PQXphos as Highly Enantioselective, Chirality-Switchable Ligands for Asymmetric Catalysis," International Conference Catalysis in Organic Synthesis (ICCOS-2012), Moscow, Russia, September 15-20, 2012.
19. Michinori Suginome, Invited Lecture (20 min), "Single-Handed Helical Polymer as a New Scaffold for Chiral Ligands in Catalytic Asymmetric Reactions," Cambodian Malaysian Chemical Conference, Siem Reap, Cambodia, October 19-21, 2012.
20. Michinori Suginome, Invited Lecture (35 min), "Catalytic Asymmetric Synthesis on the Basis of Single-Handed, Chirality-Switchable Polymer Scaffold", 7th International Forum on Chemistry of Functionalized Organic Chemicals (IFOC-7), Tokyo, Japan, November 18-19, 2012.
21. Michinori Suginome, Invited Lecture (45 min), "Catalytic Asymmetric Synthesis with Chirality-Switchable Ligands", 8th RIKEN International Symposium on Frontiers in Organometallic Chemistry, Wako, Japan, November 30, 2012.
22. Michinori Suginome, Invited Lecture (30 min), "Catalytic Asymmetric Synthesis Using Chirality-Switchable, Single-Handed Helical Polymer Catalysts", Inaugural KAUST-Symposium on Functional Molecules and Materials (1st KFMM), Thuwal, Saudi Arabia, December 17-19, 2012.
23. \* Michinori Suginome, Invited Lecture (50 min), "Macromolecular and Supramolecular Functions of Chirality-Switchable, Single-Handed Polymers", the 14th Tetrahedron Conference, Vienna, Austria, June 25-28, 2013.
24. Michinori Suginome, Invited Lecture (30 min), "Chirality-Switchable Polymer-Based Ligands for Asymmetric Catalysis", the 2nd international Conference on the Frontier research in Organic Synthesis and Materials, Nanyang Technological University, Hsinchu, Taiwan, Sep. 21, 2013.
25. Michinori Suginome, Invited Lecture, "Interplay of Silicon and Boron in Transition Metal Catalysis", the 16th Korea-Japan Seminar on Organic Chemistry, Sendai, September 28-30, 2013.
26. Michinori Suginome, Invited Lecture (50 min), "New Functions of Chirality-Switchable, Single-Handed Helical Macromolecules", 14th Tetrahedron Symposium Asia Edition, Seoul, Korea, October 22, 2013.
27. Michinori Suginome, Invited Lecture (50 min), "Chirality-Switchable catalysts in Asymmetric Synthesis, "23rd Conference on Optical Active Compounds (Yamada-Koga Prize Award Ceremony), Tokyo, Japan, November 1, 2013.
28. Michinori Suginome, Invited Lecture (20 min), "Interplay of Silicon and Boron in Transition Metal Catalysis", the 11th International Conference on Organic Reactions (ISOR11), Taipei, Taiwan, November 19-22, 2013.
29. Michinori Suginome, Invited Lecture (30 min), "Helical-Polymer-Based Thin Film for Selective Reflection of Visible Light: Reversible Full Color Tuning with Switch of CPL Handedness", post-ISOR symposium 2013, Taipei, Taiwan, November 23-24, 2013.
30. Michinori Suginome, Invited Lecture (25 min), "Interplay of Silicon and Boron in Transition Metal Catalysis", International Symposium on Catalysis and Fine Chemicals 2013 (C&FC 2013), Renmin University, Beijing, China, Dec. 1-5, 2013.
31. Michinori Suginome, Invited Lecture (30 min), "New Functions of Chirality-Switchable Helical Macromolecules", IGER International Symposium on Chemical Science in Asia, Nagoya University, Nagoya, Japan, May 26-28, 2014.

32. \* Michinori Suginome, Invited Lecture (30 min), "Synthesis and Functions of Screw-Sense-Switchable Helical Polyquinoxalines", IUPAC MACRO 2014, Chiang Mai, Thailand, July 6–11, 2014.
33. \* Michinori Suginome, Invited Lecture (30 min), "New Functions of Chirality-Switchable Helical Macromolecules", International Symposium on Chiral Discrimination (Chirality 2014), Prague, Czech Republic, July 27-30, 2014.
34. \* Michinori Suginome, Invited Lecture (30 min), "Interplay of Silicon and Boron in Transition Metal Catalysis", The 17th International Symposium on Silicon Chemistry (ISOS XVII 2014), Berlin, Germany, August 3–8, 2014.
35. \* Michinori Suginome, Invited Lecture (30 min), "Interplay of Silicon and Boron in Transition Metal Catalysis", XXV Annual Meeting of Italian Chemical Society, Rende, Italy, September 8, 2014.
36. Michinori Suginome, Invited Lecture (40 min), "New Functions of Chirality-switchable, Single-handed Macromolecules", Germany-Japan Bilateral Meeting on Organic Synthesis and Materials, Berlin, Germany, September 10, 2014.
37. Yuuya Nagata, Invited Lecture (20 min), "Thin Films of Poly(quinoxaline-2,3-diyl)s Exhibiting Handedness-switchable, Full-color-tunable Selective Reflections", Molecular Chirality Asia 2014 (MCAAsia 2014), Beijing, China, Nov. 30-31, 2014.
38. Yuuya Nagata, Invited Lecture (20 min), "Helix Sense Selectivities of Poly(quinoxaline-2,3-diyl)s and Selective Reflections of Their Thin Film", The International Symposium on Organometallic Chemistry 2011 (ISOMC 2011), Osaka, Japan, Nov. 11-12, 2011.
39. \* Michinori Suginome, Keynote Lecture (30 min), "New Functions of Chirality-Switchable Helical Macromolecules", 4th Symposium on Foldamers, Bordeaux, France, January 26-28, 2015.

#### 国内会議

40. 杉野目道紀 “芳香環連結の化学—構造制御と機能発現” 有機合成協会関東支部シンポジウム (東京農工大学) 2010年5月22日 (招待講演, 60分)
41. 杉野目道紀 “新しい分子・反応デザインに基づいた触媒的有機合成反応の開拓” 野依セミナー (三島, 東レ研修センター) 2010年6月25日 (招待講演, 90分)
42. 杉野目道紀 “キラル高分子触媒: 高分子の構造特性に立脚した次世代キラルテクノロジーに向けて” 第30回野依フォーラム例会 (パシフィックホテル東京) 2010年9月4日 (招待講演, 30分)
43. 杉野目道紀 “ホウ素と高分子の利用を鍵とする有機合成” 名古屋メダルセミナー (名古屋大学) 2010年10月25日 (招待講演, 20分)
44. 杉野目道紀 “芳香環連結の化学—構造制御と機能発現” 近畿化学協会有機金属部会平成22年度第3回例会 (金沢大学) 2010年11月19日 (招待講演, 60分)
45. 杉野目道紀 “官能性有機ボロン酸の触媒的合成” 有機合成化学協会関西支部2月セミナー (キャンパスプラザ京都) 2011年2月3, 4日 (招待講演, 60分)
46. 杉野目道紀 “キラリティーのスイッチングを特徴とするキラル高分子触媒 PQXphosを用いた触媒的不斉合成” 第39回有機反応懇談会 (関西大学) 2012年8月3日 (招待講演, 55分)
47. 杉野目道紀 “新しい反応・分子設計に基づいた高度官能基化有機ボロン酸の触媒的精密合成・変換反応の開拓” 日本化学会第93春季年会 (立命館大学) 2013年3月24日 (学術賞受賞講演, 60分)
48. 杉野目道紀 “キラリティーの自在制御を特徴とする新しいキラル触媒: らせん高分子の新しい機能” 第24回万有仙台シンポジウム (仙台国際センター) 2013年6月29日 (招待講演, 40分)
49. “キラリティーのスイッチングを特徴とする次世代キラル触媒” 日本薬学会第39回反応と合成の進歩シンポジウム (九州大学) 2013年11月6日 (特別講演, 50分)

50. 杉野目道紀 “らせん高分子の外部刺激応答性と機能集積直行性に立脚した機能創成” 日本化学会第94春季年会 (名古屋大学) 2014年3月27日 (招待講演, 30分)
51. 杉野目道紀 “らせん状ポリキノキサリンの外部刺激応答性キラリティースイッチングに基づいた機能創成” 高分子学会第63年次大会 (名古屋国際会議場) 2014年5月29日 (招待講演, 45分)
52. 杉野目道紀 “高分子キラリティーのスイッチングに基づいた新しいキラル機能” 第4回CSJ化学フェスタ2014 (タワーホール船堀) 2014年10月16日 (招待講演, 45分)
53. 長田裕也, "不斉らせん高分子の キラリティースイッチングに基づく新機能の発現", 第9回元素化学セミナー, 京都大学宇治キャンパス, 2013年11月29-30日 (招待講演, 30分)
54. 長田裕也, "ポリキノキサリンの主鎖らせん不斉制御: どうやってキラリティーを反転させるか/反転させてどうするか", 革新的キラルマテリアルの創製を目指したキラルナノテクノロジーの研究拠点形成講演会, 金沢大学角間キャンパス, 2013年11月28日 (招待講演, 60分)
55. 長田裕也, "不斉らせん構造を有する ポリキノキサリン類の精密合成と その新機能の探索, 第139回東海高分子研究会講演会, 名古屋工業大学, 2012年4月28日 (招待講演, 60分)
56. 山本武司 ”キラルらせん高分子配位子を用いた触媒的不斉合成” 第10回触媒相模セミナー (東ソー東京研究センター) 2013年11月14日 (招待講演, 35分)
57. 杉野目道紀 “ラセン高分子機能の合成と不斉触媒活性” 平成26年度高分子学会東海シンポジウム (名古屋国際会議場) 2015年1月15-16日 (招待講演, 60分)

上記学会等での招待講演の他, 国内外において以下の大学, 企業に招待され, 講演を行っている。

(発表者はいずれも杉野目道紀)

国外:

- University of Münster (Germany, Sep. 29, Oct. 7, 14, 19, 2010, four lectures)
- Max-Planck-Institut für Kohlenforschung (Mülheim, Germany, Oct. 1, 2010)
- LMU Munchen (Germany, Oct. 11, 2010)
- University of Nijmegen (the Netherlands, Oct. 13, 2010)
- RWTH Aachen University (Germany, Oct. 15, 2010)
- Göttingen University (Germany, Oct. 18, 2010)
- Queen's University (Canada, Sep. 8-9, 2011, 3 lectures)
- University of Alberta (Canada, Sep. 20, 2011)
- National Tsing-Hua University (Taiwan, Oct. 5, 2011)
- National Taiwan University (Taiwan, Oct. 6, 2011)
- National Sun Yat Sen University (Taiwan, Oct. 7, 2011)
- Universite Pierre et Marie Curie (Paris, France, Mar. 12, 2012)
- Laboratoire de Chimie de Coordination (LCC) and Laboratoire Hétérochimie Fondamentale et Appliquée (LHFA) (Toulouse, France, Mar. 5, 2012)
- Korea University (Korea, Oct. 9, 2012)
- KAIST (Korea, Oct. 10, 2012)
- Seoul National University (Korea, Oct. 11, 2012)
- Yonsei University (Korea, Oct. 12, 2012)
- POSTECH (Korea, Oct 14, 2012)
- Hong Kong Polytechnic University (Hong Kong, China, Dec 4, 2012)
- Hong Kong Baptist University (Hong Kong, China, Dec 5, 2012)
- The University of Hong Kong (Hong Kong, China, Dec. 6, 2012)
- The Chinese University of Hong Kong (Hong Kong, China, Dec 7, 2012)



- Nanyang Technological University, Singapore (Singapore, March 3, 2013)
- National University of Singapore (Singapore, March 6, 2013)
- Technische Universität Berlin (Germany, June 21, 2013)
- Technische Universität Dresden (Germany, August 1, 2014)
- CNR, Florence (Italy, Sept. 3, 2014)
- University of Parma (Italy, Sept. 4, 2014)
- University of Bologna (Italy, Sept. 5, 2014).
- City University of Hong Kong (Hong Kong, Dec.10, 2014).
- Hong Kong University of Science and Technology (Hong Kong, Dec.11, 2014).
- The Chinese University of Hong Kong (Hong Kong, Dec.12, 2014).
- National Chung Hsing University (Taiwan, Dec.22, 2014).
- National Taiwan Normal University (Taiwan, Dec.23, 2014).
- National Tsing Hua University (Taiwan, Dec.24, 2014).
- National Sun Yat-sen University (Taiwan, Dec.25, 2014).
- University of Groningen (the Netherlands, Jan. 23, 2015)

国内: 北陸先端化学技術大学院大学(2009年11月20日), 北海道大学(2010年1月8日), 協和発酵キリン株式会社(2010年4月22日), 山口東京理科大学(2010年9月7日), 富士フイルム株式会社(2010年11月15日), チッソ株式会社(2010年12月3日), JSR株式会社(2011年3月3日), 出光興産株式会社(2011年5月23日), 岐阜大学(2011年7月4日), 分子研(2012年1月24日), 和光純薬工業株式会社(2012年2月2日), 名古屋工業大学(2012年3月3日), 新化学技術推進協会(2012年6月25日), 北海道大学(2013年1月8日), 住友化学(株)(2014年1月31日), (独)産業技術総合研究所(2014年4月11日), 関西学院大学(2014年8月28日)

② 口頭発表 (国内会議 50 件、国際会議 8 件)

1. Michinori Suginome, Oral Presentation (20 min), “Chirality-Switchable Polymer Ligand for Catalytic Asymmetric Synthesis”, 22<sup>nd</sup> International Symposium on Chirality (ISCD-22), Sapporo, Japan, July 12–15, 2010.
2. 山本 武司・杉野目 道紀, “キララらせんポリマー配位子を用いた不斉ヒドロシリル化: 可逆的らせん反転を利用した両エナンチオマーの高選択的作り分け”, 日本化学会第 90 春季年会(1F2-39), (近畿大学) 2010 年 3 月 26-29 日
3. 山田 哲也・長田 裕也・杉野目 道紀, “キララ側鎖を有するポリ(キノキサリン-2,3-ジイル)の溶媒依存性動的らせん不斉制御”, 日本化学会第 90 春季年会(2G4-10), (近畿大学) 2010 年 3 月 26-29 日
4. 長田 裕也・杉野目 道紀, “側鎖にイオン液体構造を有するポリキノキサリンの合成とその特性”, 日本化学会第 90 春季年会(2G4-12), (近畿大学) 2010 年 3 月 26-29 日
5. 日高 功介・長田 裕也・杉野目 道紀, “ルテニウム触媒による連続的 C-H 結合活性化を利用した 2, 3 位連結キノリンオリゴマーの合成”, 日本化学会第 90 春季年会(2G4-13), (近畿大学) 2010 年 3 月 26-29 日
6. 杉野目 道紀・高橋 光, “ホウ素上にマスキング基を有する 2 価芳香族オリゴマー AB 型モノマーとする反復鈴木-宮浦クロスカップリング”, 日本化学会第 90 春季年会(3F2-52), (近畿大学) 2010 年 3 月 26-29 日
7. 正水 佳津哉・塩田 隆之・杉野目 道紀, “分子内活性化基を有するボロン酸保護基を用いた反復クロスカップリングによる多置換芳香族化合物の精密合成”, 日本化学会第 90 春季年会(3F2-53), (近畿大学) 2010 年 3 月 26-29 日
8. 小柳 雅史・井原 秀樹・杉野目 道紀, “アントラニルアミドを着脱可能配向基とするアリールボロン酸のルテニウム触媒オルト位 C-H シリル化反応”, 日本化学会

- 第 90 春季年会 (3F2-54), (近畿大学) 2010 年 3 月 26-29 日
9. 杉野目 道紀・岩楯 展行, “非対称ジボロン (pin)B-B(dan) を用いた非対称アルキンの位置選択的ジホウ素化”, 日本化学会第 90 春季年会 (3F2-57), (近畿大学) 2010 年 3 月 26-29 日
  10. 長田裕也, 杉野目道紀 “イオン液体構造を有するポリキノキサリンの合成と光学的特性”, 第 59 回高分子年次大会 (パシフィコ横浜) 2010 年 5 月 26-28 日
  11. 杉野目道紀, 山本武司, 山田哲也, 赤井勇斗, 足立拓海, 長田裕也, “らせんキラリティーの溶媒依存制御を特徴とするキラル高分子配位子 PQXphos を用いた触媒的不斉合成”, 第 59 回高分子討論会 (北海道大学) 2010 年 9 月 15-17 日
  12. 赤井勇斗, 山本武司, 長田 裕也, 杉野目 道紀, “高重合度キラル高分子配位子 PQXphos を用いた不斉鈴木-宮浦カップリング”, 第 59 回高分子討論会 (北海道大学) 2010 年 9 月 15-17 日
  13. 長田裕也, 高木圭介, 杉野目道紀, “可視領域に選択反射を有するポリキノキサリンの合成とその光学薄膜特性”, 日本化学会第 91 春季年会講演予稿集 (2E1-03), 2011/03/11
  14. 赤井勇斗, 山本武司, 長田 裕也, 杉野目 道紀 “キラルらせんキノキサリンポリマーを配位子として用いる高エンタチオ選択的不斉鈴木-宮浦カップリング”, 日本化学会第 91 春季年会講演予稿集 (2C9-33), 2011/03/11
  15. 小柳雅史, 井原秀樹, 杉野目道紀, “アントラニルアミドをアリールボロン酸の保護及びオルト配向基として用いる多置換芳香族化合物の合成”, 日本化学会第 91 春季年会講演予稿集 (4C7-30), 2011 年 3 月 11 日発行
  16. 足立拓海, 赤井勇斗, 山本武司, 長田裕也, 杉野目道紀, “らせんキラリティーの可逆的スイッチングを特徴とするキラル高分子配位子 PQXphos を用いたスチレンの不斉ヒドロシリル化”, 日本化学会第 91 春季年会講演予稿集 (2C9-32), , 2011 年 3 月 11 日発行
  17. 高橋光, 杉野目道紀, “AB 型クロスカップリングモノマーとしての 2 価反応性クアテルアレーン類の合成及びポリアレーン合成への利用”, 日本化学会第 91 春季年会講演予稿集 (3C9-42), 2011 年 3 月 11 日発行
  18. 赤井勇斗, 山本武司, 長田裕也, 杉野目道紀, “不斉らせん配位子 PQXphos の新規合成法の開発: 高分子反応による触媒活性ユニットの導入”, 第 60 回高分子学会年次大会 (大阪国際会議場) 2011 年 5 月 25-27 日
  19. 長田裕也, 高木圭介, 田中瞬, 杉野目道紀, “可視領域に選択反射を有するポリキノキサリン薄膜とその不斉構造制御”, 第 60 回高分子討論会 (岡山大学) 2011 年 9 月 28-30 日
  20. 長田裕也, 赤井勇斗, 足立拓海, 山田哲也, 山本武司, 杉野目道紀, “キラルらせん高分子配位子 PQXphos のらせんキラリティー反転を利用した触媒的不斉合成”, 第 60 回高分子討論会 (岡山大学) 2011 年 9 月 28-30 日
  21. Yuuya Nagata, "Synthesis and Helix Sense Selectivities of Poly(quinoxaline-2, 3-diyl)s Exhibiting Selective Reflection of Visible Light", The 1st International Kyoto Symposium on Organic Nanostructures (IKSON-1), Nov 10, 2011, Kyoto, Japan
  22. Yuuya Nagata, "Helix Sense Selectivities of Poly(quinoxaline-2, 3-diyl)s and Selective Reflections of Their Thin Film", The International Symposium on Organometallic Chemistry 2011 (ISOMC 2011), Nov. 11-12, 2011, Osaka, Japan.
  23. 長田裕也, 西川剛, 杉野目道紀, “側鎖にピレン部位を有するポリ(キノキサリン-2, 3-ジイル)の合成とその蛍光特性”, 日本化学会第 92 春季年会 (1J1-55) (慶應義塾大学) 2012 年 3 月 25-28 日
  24. 井原秀樹, 小柳雅史, Nils Eichenauer, 杉野目道紀, “アリールボロン酸のオルト位シリル化を利用した  $\alpha$ -ヨードアリールボロン酸の合成”, 日本化学会第 92 春季年会 (1L2-20) (慶應義塾大学) 2012 年 3 月 25-28 日

25. 長田裕也, 田中瞬, 高木圭介, 杉野目道紀, “クロロオクチル側鎖を有するキラリポリキノキサリン薄膜の波長/円偏光選択反射: 共重合比と機能の相関”, 日本化学会第92春季年会(1J1-56) (慶應義塾大学) 2012年3月25-28日
26. 長田裕也, 高木圭介, 杉野目道紀, “水溶性光学活性らせん状ポリキノキサリンの合成”, 日本化学会第92春季年会(3J2-07) (慶應義塾大学) 2012年3月25-28日
27. 山本武司, 赤井勇斗, 足立拓海, 長田裕也, 杉野目道紀, “キララらせん高分子配位子 PqXphos を用いた Pd 触媒不斉ヒドロシリル化反応”, 日本化学会第92春季年会(4K8-38) (慶應義塾大学) 2012年3月25-28日
28. 赤井勇斗, 山本武司, 長田裕也, 大村智通, 杉野目道紀, “キララらせん高分子配位子 PqXphos を用いたパラジウム触媒によるメチレンシクロプロパンの不斉開環シリルホウ素化”, 日本化学会第92春季年会(4K8-39) (慶應義塾大学) 2012年3月25-28日
29. 山本武司・赤井勇斗・長田裕也・杉野目道紀, “重合後修飾によるキララらせん高分子配位子 PqXphos の効率的合成法の開発”, 日本化学会第92春季年会(4K8-40) (慶應義塾大学) 2012年3月25-28日
30. Yuuya Nagata, Keisuke Takagi, Shun Tanaka, Michinori Suginome, "Helix sense selectivities of poly(quinoxaline-2,3-diyl)s and their selective reflections of visible light," Symposium on molecular chirality ASIA 2012, May 17-18, 2012, Fukuoka, Japan.
31. Takeshi Yamamoto, Yuto Akai, Yuuya Nagata, Toshimichi Ohmura, and Michinori Suginome, "Helical-polymer-based Chiral Phosphine PqXphos as Highly Active, Enantioselective Ligand in Silaboration of meso-Methylenecyclopropanes", The 24th International Symposium on Chiral Discrimination (Chirality 2012; ISCD-24) (2A-18), Jun 10-13, 2012, Fort Worth, Texas, USA
32. Yuuya Nagata, Keisuke Takagi, Shun Tanaka, and Michinori Suginome, "Fabrication of Cholesteric Solid Thin Films of Poly(quinoxaline-2,3-diyl)s and Their Selective Reflection Behavior", International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry (IKCOC-12) (OP-10), Nov 12-16, 2012, Kyoto, Japan
33. 長田裕也, 山田哲也, 足立拓海, 赤井勇斗, 山本武司, 杉野目道紀, “ポリ(キノキサリン-2, 3-ジイル) のらせん構造制御: キラル側鎖の構造と不斉らせん誘起特性の相関”, 第62回高分子学会年次大会(1F05), 京都国際会館, 2013年5月29-31日
34. 長田裕也, 西川剛, 杉野目道紀, “キララ側鎖とアキララ側鎖を有するキノキサリンコポリマーの不斉らせん構造: アキララ側鎖の影響によるらせん方向選択性の逆転”, 第62回高分子学会年次大会(1F06), 京都国際会館, 2013年5月29-31日
35. 山本武司, 足立拓海, 赤井勇斗, 長田裕也, 杉野目道紀, “光学活性エーテル側鎖のチューニングによるキララらせん高分子配位子 PqXphos の高機能化”, 第62回高分子学会年次大会(2K21), 京都国際会館, 2013年5月29-31日
36. 赤井勇斗, 山本武司, 杉野目道紀, “キララらせん高分子配位子から調製したパラジウム触媒による1,4-エポキシ-1,4-ジヒドロナフタレンの不斉開環アリール化反応”, 第62回高分子学会年次大会(2K19), 京都国際会館, 2013年5月29-31日
37. Takeshi Yamamoto, Takumi Adachi, Yuto Akai, Yuuya Nagata, Michinori Suginome, "Tuning the Chiral Ether Side Chains of Helically Chiral Polymer Ligand PqXphos", The Sixteenth International Symposium on Relations between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis (ISHHC-16) (OA25), Aug 4-9, 2013, Sapporo, Japan
38. 山本武司, 足立拓海, 杉野目道紀, JANCARIK Andrej, STARY Ivo, STARA Irena, “キララらせん高分子配位子 PqXphos を用いたニッケル触媒による光学活性ヘリセンの高エナンチオ選択的合成”, 第62回高分子討論会(3D03), 金沢大学角間キャンパス, 2013年9月11-13日
39. 長田裕也, 西川剛, 山田哲也, 足立拓海, 赤井勇斗, 山本武司, 杉野目道紀, “ポリ(キノキサリン-2, 3-ジイル) のらせん構造: キラル・アキララ側鎖の最適化による不斉らせん誘起特性の制御”, 第62回高分子討論会(1D18), 金沢大学角間キャンパス

ス, 2013年9月11-13日

40. Takeshi Yamamoto, Yuto Akai, Michinori Suginome, "Enantioselective Ring-Opening Arylation of 1, 4-Epoxy-1, 4-dihydronaphthalenes Using Chiral Phosphapalladacycle on Single-Handed Helical Polymer Ligand", 12th International Conference on Frontiers of Polymers and Advanced Materials (12th ICFPAM) (SYN-O-33), Dec 8-13, 2013, Auckland, New Zealand
41. 長田裕也, 黒田拓馬, 高木圭介, 杉野目道紀, "光学活性乳酸エステル構造を側鎖に有するポリキノキサリン: エーテル溶媒中での主鎖らせんキラリティ反転", 日本化学会第94春季年会 (1C3-51), 名古屋大学, 2014年3月27-30日
42. 石橋葵, 山本武司, 杉野目道紀, "光学活性ホウ素末端を有するオリゴ (ナフタレン-2, 3-ジイル) の反復鈴木-宮浦カップリングによる合成とキラル高次構造制御", 日本化学会第94春季年会 (1A2-17), 名古屋大学, 2014年3月27-30日
43. 赤井勇斗, 山本武司, 杉野目道紀, "らせん高分子配位子 PQXphos の温度によるらせんキラリティ反転と不斉鈴木-宮浦クロスカップリングへの応用", 日本化学会第94春季年会 (3B4-17), 名古屋大学, 2014年3月27-30日
44. 村上遼, 山本武司, 杉野目道紀, "キノキサリン環上にボロン酸エステルを有するポリ (キノキサリン-2, 3-ジイル) の合成とらせん不斉誘起", 日本化学会第94春季年会 (1C3-50), 名古屋大学, 2014年3月27-30日
45. 長田裕也, 西川剛, 杉野目道紀, "アルカン溶媒の分子形状に依存したポリ (キノキサリン-2, 3-ジイル) の不斉らせん反転", 日本化学会第94春季年会 (1C3-52), 名古屋大学, 2014年3月27-30日
46. 長田裕也, 竹田龍平, 杉野目道紀, "キラル側鎖を有するポリ (キノキサリン-2, 3-ジイル) の圧力依存的な不斉らせん反転", 日本化学会第94春季年会 (1C3-53), 名古屋大学, 2014年3月27-30日
47. 長田裕也, 宇野誠人, 高木圭介, 杉野目道紀, "8-フルオロオクタチルオキシ基を側鎖に有するポリキノキサリン薄膜の可視領域における円偏光選択反射特性", 日本化学会第94春季年会 (3C3-08), 名古屋大学, 2014年3月27-30日
48. 赤井勇斗, 山本武司, 杉野目道紀, "ポリ (キノキサリン-2, 3-ジイル) の温度によるらせんキラリティスイッチングを利用した触媒的不斉合成", 第63回高分子学会年次大会 (1D21), 名古屋国際会議場, 2014年5月28-30日
49. 長田裕也, 黒田拓馬, 高木圭介, 杉野目道紀, "キラル乳酸エステル構造を側鎖に有するポリ (キノキサリン-2, 3-ジイル): エーテル溶媒間における高選択的不斉らせん反転", 第63回高分子学会年次大会 (1D20), 名古屋国際会議場, 2014年5月28-30日
50. 長田裕也, 西川剛, 杉野目道紀, "溶媒として用いるアルカンの分子形状に基づいたポリキノキサリンの高選択的らせん反転", 第63回高分子学会年次大会 (1D19), 名古屋国際会議場, 2014年5月28-30日
51. 赤井勇斗, 山本武司, 杉野目道紀, "キラルらせん高分子触媒 PQXphos/Pd を用いたエナンチオ選択性の温度スイッチング", 第61回有機金属化学討論会 (01-06), 九州大学, 2014年9月23-25日
52. 山本武司, 村上遼, 小松聡子, 杉野目道紀, "ボロン酸ペンダントを有するポリ (キノキサリン-2, 3-ジイル) のらせん不斉誘起", 第63回高分子討論会 (2013), 長崎大学文教キャンパス, 2014年9月24-26日
53. 長田裕也, 黒田拓馬, 高木圭介, 杉野目道紀, "乳酸から誘導されるキラル側鎖を有するポリキノキサリンのエーテル溶媒依存性らせん反転と高分子不斉配位子への応用", 第63回高分子討論会 (2012), 長崎大学文教キャンパス, 2014年9月24-26日
54. 長田裕也, ○西川剛, 杉野目道紀, "Chirality-switchable Circularly Polarized Luminescent Material Based on the Solvent-dependent Helix Inversion of Poly (quinoxaline-2, 3-diyl) s", 日本化学会第95春季年会、日本大学船橋キャンパス、2015年3月26-29

- 日
55. 長田裕也, ○宇野誠人, 杉野目道紀, "Thin Films of Polyquinoxaline Blends Exhibiting Selective Reflection in the Visible Light Region: Chirality and On-Off Switches of Selective Reflection", 日本化学会第95春季年会、日本大学船橋キャンパス、2015年3月26-29日
  56. 長田裕也, ○黒田拓馬, 杉野目道紀, "Water-soluble Poly(quinoxaline-2,3-diyl)s Having Side Chains Derived from Chiral Lactic Acid: Control of Helical Chirality by Salt Effect", 日本化学会第95春季年会, 日本大学船橋キャンパス, 2015年3月26-29日
  57. ○赤井勇斗, Konnert Laure, 山本武司, 杉野目道紀, "Enantioselective Synthesis of Axially Chiral Biaryls Bearing an Ester Group via Asymmetric Suzuki-Miyaura Coupling Using Helically Chiral Polymer Ligand PQXphos", 日本化学会第95春季年会, 日本大学船橋キャンパス, 2015年3月26-29日
  58. 長田裕也, ○竹田龍平, 杉野目道紀, "Solvent Effect on the Pressure-dependent Helix Inversion of Poly(quinoxaline-2,3-diyl)s", 日本化学会第95春季年会, 日本大学船橋キャンパス, 2015年3月26-29日

③ ポスター発表 (国内会議8件、国際会議41件)

1. 山本武司, 山田哲也, ○長田裕也, 杉野目道紀, "らせんキラリティーの可逆的制御を特徴とするキラル高分子配位子(PQXphos)を用いたスチレン類の不斉ヒドロシリル化", 第57回有機金属化学討論会, (P3C-09) (中央大学) 2010年9月16-18日
2. Hikaru Takahashi, Michinori Sugimoto, "Synthesis of AB-Type Oligoarene Monomers Bearing a Masked Boronyl Group by Iterative Suzuki-Miyaura Coupling," 6th Asian-European Symposium on Metal Mediated Efficient Reaction, June 7-9, 2010, Singapore
3. Masashi Koyanagi, Hideki Ihara, Michinori Sugimoto, "Ruthenium-Catalyzed ortho-C-H Silylation of Arylboronic Acid Using an Easily Detachable and Attachable Directing Group on the Boron Atom," 6th Asian-European Symposium on Metal Mediated Efficient Reaction, June 7-9, 2010, Singapore
4. Yuuya Nagata, Michinori Sugimoto, "Synthesis and optical properties of poly(quinoxaline-2,3-diyl)s bearing imidazolium salt pendants," 22nd International Symposium on Chirality (Chirality 2010; ISCD-22), July 12-15, 2010, Sapporo
5. Takeshi Yamamoto, Yuto Akai, Yuuya Nagata, Michinori Sugimoto, "Palladium-catalyzed asymmetric Suzuki-Miyaura coupling using polymer-based chiral ligand," 22nd International Symposium on Chirality (Chirality 2010; ISCD-22), July 12-15, 2010, Sapporo
6. Yuuya Nagata, Michinori Sugimoto, "Poly(quinoxaline-2,3-diyl)s Bearing Imidazolium Salt Pendants: Synthesis and Optical Properties," 18th International Conference on Organic Synthesis, Aug. 1-6, 2010, Bergen, Norway.
7. 井原秀樹, 小柳雅史, 杉野目道紀 "Synthesis of Polysubstituted Arylboronic Acid Using an ortho-Directing Protective Group for a Boronyl Group" 第58回有機金属化学討論会 (名古屋大学) 2011年9月7-9日
8. Takeshi Yamamoto, Yuto Akai, Takumi Adachi, Yuuya Nagata, Michinori Sugimoto, "Palladium-catalyzed asymmetric Hydrosilylation of styrene using helically chiral polymer ligand PQXphos," the 23rd International Symposium on Chiral Discrimination (Chirality 2011; ISCD-23), Jul 10-13, 2011, Liverpool, United Kingdom
9. Yuuya Nagata, Tetsuya Yamada, Michinori Sugimoto, "Synthesis and Helix Sense Selectivities of Poly(quinoxaline-2,3-diyl)s Bearing Chiral Side Chains," the 23rd International Symposium on Chiral Discrimination (Chirality 2011; ISCD-23), Jul 10-13, 2011, Liverpool, United Kingdom
10. Hideki Ihara, Masashi Koyanagi, Michinori Sugimoto, "Synthesis of Polysubstituted Arylboronic Acid Using an ortho-Directing Protective Group for a Boronyl Group," The XIVth International Conference on Boron Chemistry (IME Boron XIV), Sep 11-15, 2011,

Niagara Falls, Canada

11. Takeshi Yamamoto, Yuto Akai, Yuuya Nagata, Michinori Suginome, "Asymmetric Biaryl Synthesis via Enantioselective Suzuki-Miyaura Coupling Using a Polymer-Based Chiral Phosphine Ligand," The XIVth International Conference on Boron Chemistry (IME Boron XIV), Sep 11-15, 2011, Niagara Falls, Canada
12. Yuuya Nagata, Keisuke Takagi, Shun Tanaka, Michinori Suginome, "Helix sense selectivities of poly(quinoxaline helix sense selectivities of poly(quinoxaline-2,3-diyl)s and their selective reflections of visible light," Symposium on molecular chirality ASIA 2012, May 15, 2012, Fukuoka, Japan
13. Yuto Akai, Takeshi Yamamoto, Yuuya Nagata, Toshimichi Ohmura, Michinori Suginome, "Asymmetric Silaboration of Methylene-cyclopropanes with Helical-Polymer-Based Chiral Ligand PQXphos," Symposium on molecular chirality ASIA 2012, May 15, 2012, Fukuoka, Japan
14. Yuuya Nagata, Keisuke Takagi, Shun Tanaka, Michinori Suginome, "Synthesis and helix sense selectivities of poly(quinoxaline-2, 3-diyl)s exhibiting selective reflection in the visible region," The 24th International Symposium on Chiral Discrimination (Chirality 2012; ISCD-24), June 10-13, 2012, Fort Worth, Texas, USA
15. Yuuya Nagata, Tsuyoshi Nishikawa, Michinori Suginome, "Synthesis and fluorescent properties of Poly(quinoxaline-2,3-diyl)s bearing pyrene pentants," International Conference on Functional Organic Materials and Related Devices, June 16-17, 2012, Hsinchu, Taiwan
16. Yuto Akai, Takeshi Yamamoto, Yuuya Nagata, Toshimichi Ohmura, Michinori Suginome, "Asymmetric Ring-Opening Silaboration of Methylene-cyclopropanes with Chirality-Switchable Helical Polymer Ligand," 7th Asian European Symposium on Metal Mediated Efficient Organic Synthesis, July 22-27, 2012, Tarragona, Spain
17. Seiji Mizuta, Kousuke Hidaka, Yuuya Nagata, and Michinori Suginome, "Ru-catalyzed Polycondensation of 3-Bromoquinolines via Iterative Directed C-H Activation Taking Place Only on the Growing Oligo(quinoxaline-2,3-diyl)s", XXV International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC-25) (PA.28), Sep 2-7, 2012, Lisbon, Portugal
18. Yuto Akai, Takeshi Yamamoto, Yuuya Nagata, Toshimichi Ohmura, Michinori Suginome, "Enhanced Catalyst Activity and Enantioselectivity with Helical-Polymer Ligand in Asymmetric Silaboration of Methylene-cyclopropanes", The 6th Takeda Science Foundation Symposium on Pharma Sciences (P087), Sep 13-14, 2012, Osaka, Japan
19. Takeshi Yamamoto, Yuto Akai, Yuuya Nagata, Michinori Suginome, "Preparation of Poly(quinoxaline-2,3-diyl)-Based Helically Chiral Phosphine Ligand PQXphos via Post-Polymerization Functionalization", International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry (IKCOC-12) (PA-006), Nov 12-16, 2012, Kyoto, Japan
20. Yuuya Nagata, Tsuyoshi Nishikawa, Michinori Suginome, "Solvent-dependent fluorescent change of poly(quinoxaline-2,3-diyl)s bearing pyrene pendants", International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry (IKCOC-12) (PA-082), Nov 12-16, 2012, Kyoto, Japan
21. Yuto Akai, Takeshi Yamamoto, Yuuya Nagata, Toshimichi Ohmura, Michinori Suginome, "Enhanced Catalyst Activity and Enantioselectivity with Helical-Polymer-Based Chiral Ligand PQXphos in Asymmetric Silaboration of Methylene-cyclopropanes", International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry (IKCOC-12) (PC-012), Nov 12-16, 2012, Kyoto, Japan
22. Takumi Adachi, Takeshi Yamamoto, Michinori Suginome, "Single-handed Helical Polymer Ligand PQXphos Bearing l-Menthol-Derived Side Chains", International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry (IKCOC-12) (PC-010), Nov 12-16, 2012, Kyoto, Japan
23. Masashi Koyanagi, Nils Eichenauer, Hideki Ihara, Aoi Ishibashi, Takeshi Yamamoto, Michinori Suginome, "Anthranilamide-Masked o-Iodoarylboronic Acids as Coupling Modules for the Iterative Synthesis of Oligo(o-arene)s", International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry (IKCOC-12) (PC-121), Nov 12-16, 2012, Kyoto, Japan
24. 赤井勇斗, 山本武司, 杉野目道紀, "不斉らせん構造のキラルスイッチングを特徴と

- する高分子触媒を用いた高エナンチオ選択的の不斉合成”, 第二回 J A C I / G S C シンポジウム (A-49), メルパルク大阪, 2013年6月6-7日
25. Yuuya Nagata, Tetsuya Yamada, Takumi Adachi, Yuto Akai, Takeshi Yamamoto, and Michinori Suginome, "Sergeants-and-Soldiers-Type Poly(quinoxaline-2,3-diyl)s: Effect of the Structures of Chiral Units on the Screw-Sense Induction and Solvent-Dependent Switching of Helical Main Chain", 25th International Symposium on Chirality (ISCD-25) (P49), Jul 7-10, 2013, Shanghai, China
  26. Yuuya Nagata, Tsuyoshi Nishikawa, Michinori Suginome, "Poly(quinoxaline- 2,3-diyl)s Bearing Pyrene Pendants on their Side Chains: Solvent-dependent Change of Fluorescent and Circular Dichroism Properties ", 25th International Symposium on Chirality (ISCD-25) (p48), Jul 7-10, 2013, Shanghai, China
  27. Yuuya Nagata, Keisuke Takagi, Takuma Kuroda, and Michinori Suginome, "Synthesis of Poly(quinoxaline-2,3-diyl)s Bearing Chiral Side Chains Derived from Natural L-Lactic Acid ", 25th International Symposium on Chirality (ISCD-25) (P47), Jul 7-10, 2013, Shanghai, China
  28. Aoi Ishibashi, Takeshi Yamamoto and Michinori Suginome, "Iterative Suzuki-Miyaura Cross-Coupling of B-Masked 3-Iodo-2-naphthylboronic Acids Directed Toward New Helical Architecture", 17th IUPAC International Symposium on Organometallic Chemistry Directed Towards Organic Synthesis (OMCOS 17) (P-87), Jul 28-1, 2013, Fort Collins, CO, USA
  29. Yuuya NAGATA, Keisuke TAKAGI, Shun TANAKA, Michinori SUGINOME, "Synthesis of Well-defined Poly(quinoxaline-2,3-diyl)s by Living Polymerization of 1, 2-Diisocyanobenzenes", The Sixteenth International Symposium on Relations between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis (ISHHC-16) (3P-57), Aug 4-9, 2013, Sapporo, Japan
  30. Aoi Ishibashi, Masashi Koyanagi, Nils Eichenauer, Hideki Ihara, Takeshi Yamamoto, Michinori Suginome\*, "Synthesis of Oligo(naphthalene-2,3-diyl)s by Iterative Suzuki-Miyaura Cross-Coupling with 1, 8-Diaminonaphthalene-Masked 3-Iodo-2-naphthylboronic Acids.", The Sixteenth International Symposium on Relations between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis (ISHHC-16) (2P-10), Aug 4-9, 2013, Sapporo, Japan
  31. Yuuya Nagata, Tsuyoshi Nishikawa, Michinori Suginome, "Synthesis of Poly(quinoxaline-2,3-diyl)s Bearing Pyrene Pendants by Living Polymerization of Functionalized 1, 2-Diisocyanobenzenes", The Sixteenth International Symposium on Relations between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis (ISHHC-16) (3P-06), Aug 4-9, 2013, Sapporo, Japan
  32. Yuto Akai, Takeshi Yamamoto, Yuuya Nagata, Toshimichi Ohmura, and Michinori Suginome, "Pd-Catalyzed Enantioselective Ring-Opening Desymmetrization of meso-Compounds Using Helical-Polymer-Based Chiral Ligand PQXphos", The Sixteenth International Symposium on Relations between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis (ISHHC-16) (3P-11), Aug 4-9, 2013, Sapporo, Japan
  33. Yuuya Nagata, Keisuke Takagi, Shun Tanaka, Michinori Suginome, "Synthesis of Well-defined Pol(quinoxaline-2,3-diyl)s by Living Polymerization of 1, 2-Diisocyanobenzenes: Their Selective Reflection Properties in Visible Light Region", The Sixteenth International Symposium on Relations between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis (ISHHC-16) (3P-57), Aug 4-9, 2013, Sapporo, Japan
  34. 石橋葵, 山本武司, 杉野目道紀, "らせん状分子の精密合成を指向した反復鈴木-宮浦カップリングによるオリゴ(ナフタレン-2,3-ジイル)の合成", 第60回有機金属化学討論会 (P1C-34), 学習院大学, 2013年9月12-14日
  35. 赤井勇斗, 山本武司, 杉野目道紀, "らせん高分子上でのC-H結合活性化に基づいたパラダサイクル型キラル高分子触媒の創製と合成化学的利用", 第60回有機金属化学討論会 (P3C-06), 学習院大学, 2013年9月12-14日
  36. 長田裕也, 西川剛, 杉野目道紀, "キラル側鎖とアキラル側鎖を有するキノキサリンコポリマー: らせん方向選択性に対するアキラル側鎖の影響", 第3回CSJ化学フェス

- タ 2013 (P4-89), タワーホール船堀, 2013 年 10 月 21-23 日
37. Ryo Murakami, Takeshi Yamamoto, Michinori Suginome, "Post-Polymerization Cross-Coupling for the Synthesis of Helically Chiral Poly(quinoxaline-2,3-diyl)s Bearing Pyridyl Groups", The International Symposium on Organic Reaction (ISOR-11 Taipei) (PA-023), Nov 19-22, 2013, Taipei, Taiwan
  38. Yuto Akai, Takeshi Yamamoto, Michinori Suginome, "Switch of Enantioselection in Palladium-Catalyzed Asymmetric Reactions through Temperature-Dependent Helix Inversion of PQXphos", XXVI International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC-26) (1P128), Jul 13-18, 2014, Sapporo, Japan
  39. 西川剛, 長田裕也, 杉野目道紀, "アルカン溶媒間でのポリキノキサリンのらせん反転: 溶媒の分子形状と不斉らせん誘起方向 の相関", 第 60 回高分子研究発表会 (Pb-42), 兵庫県民会館, 2014 年 7 月 24-25 日
  40. Takeshi Yamamoto, Aoi Ishibashi, Michinori Suginome, "Synthesis and Helical Chirality Induction of Oligo(naphthalene-2,3-diyl)s Bearing a Chiral Terminal Boronyl Group", 26th International Symposium on Chiral Discrimination, ISCD-26 (Chirality 2014) , Jul 27-30, 2014, Prague, Czech Republic
  41. Yuto Akai, Takeshi Yamamoto, Michinori Suginome, "Inverting Enantioselection by Temperature in Palladium-Catalyzed Asymmetric Reactions Using Chiral Helical Polymer Ligand", 26th International Symposium on Chiral Discrimination, ISCD-26 (Chirality 2014) (P002), Jul 27-30, 2014, Prague, Czech Republic
  42. Yuuya Nagata, Makoto Uno, Keisuke Takagi, and Michinori Suginome, "Thin Films of Poly(quinoxaline-2,3-diyl)s Exhibiting Handedness-switchable, Full-color-tunable Selective Reflections", 26th International Symposium on Chiral Discrimination, ISCD-26 (Chirality 2014) , Jul 27-30, 2014, Prague, Czech Republic
  43. Yuuya Nagata, Tsuyoshi Nishikawa, Michinori Suginome, "Switch of the Helical Chirality of Poly(quinoxaline-2,3-diyl)s by the Arrangement of Sergeant and Soldier Monomers", 26th International Symposium on Chiral Discrimination, ISCD-26 (Chirality 2014) , Jul 27-30, 2014, Prague, Czech Republic
  44. Yuuya Nagata, Ryohei Takeda, Michinori Suginome, "Helix Inversion of Poly (quinoxaline-2,3-diyl) Induced by Pressure in Organic Solvent", 26th International Symposium on Chiral Discrimination, ISCD-26 (Chirality 2014) , Jul 27-30, 2014, Prague, Czech Republic
  45. Yuuya Nagata, Takuma Kuroda, Keisuke Takagi, and Michinori Suginome, "Ether Solvent-induced Chirality Inversion of Helical Ploy(quinoxaline-2,3-diyl)s Containing L-Lactic Acid Derived Side Chains ", 26th International Symposium on Chiral Discrimination, ISCD-26 (Chirality 2014) (P243), Jul 27-30, 2014, Prague, Czech Republic
  46. Yuuya Nagata, Makoto Uno, Keisuke Takagi, and Michinori Suginome, "Thin Films of Poly(quinoxaline-2,3-diyl)s Exhibiting Handedness-switchable, Full-color-tunable Circularly Polarized Selective Reflection: Effect of  $\omega$ -Substituted Octyl Side Chains on Their Reflection Efficiency", Challenges in Organic Chemistry (ISACS14) (P118), Aug 7-10, 2014, Shanghai, China
  47. Masumi Okitsuka, Takeshi Yamamoto, Takumi Adachi, Andrej Jancarik, Ivo Stary, Irena G. Stara, Michinori Suginome, "Helically Chiral Polymer Ligands for the Enantioselective Synthesis of Helicenes via Nickel-Catalyzed Intramolecular Cycloisomerization of Triynes", Challenges in Organic Chemistry (P119), Aug 7-10, 2014, Shanghai, China
  48. Aoi Ishibashi, Takeshi Yamamoto, Michinori Suginome, "Boron-Masking Strategies for the synthesis of Helically Chiral Oligo(naphthalene-2,3-diyl)s", Imeboron XV, Aug 24-28, 2014, Prague, Czech Republic
  49. ○村上遼, 小松聡子, 山本武司, 杉野目道紀, "ボロン酸部位を有するポリ (キノキサリン-2, 3-ジイル) のキラルゲストによる高選択的ならせん不斉誘起", 第 4 回 CSJ 化学フェスタ, タワーホール船堀, 2014 年 10 月 14-16 日



(4)知財出願

①国内出願 (0 件)

(5)受賞・報道等

① 受賞

- \*1. 受賞者:杉野目道紀 「日本学術振興会賞(平成22年)」 授賞理由「高機能ホウ素反応剤のデザインと創製に基づいた触媒的精密有機合成の研究」
- 2. 受賞者:杉野目道紀 「Asian Core Program Lectureship Award (Hong Kong)(平成23年)」
- 3. 受賞者:杉野目道紀 「Asian Core Program Lectureship Award (Korea)(平成23年)」
- \*4. 受賞者:杉野目道紀 「日本化学会学術賞(平成25年)」 授賞理由「新しい分子設計に基づいた官能基化有機ボロン酸の触媒的精密合成・変換法の開発」
- 5. 受賞者:杉野目道紀 「Asian Core Program Lectureship Award (Taiwan)(平成24年)」
- 6. 受賞者:赤井勇斗 「国際学会 22nd International Symposium on Chirality におけるポスター賞 賞名:Chirality 2010 Poster Award Gold Medal」(平成22年)
- 7. 受賞者:赤井勇斗 「国際学会 Symposium on Molecular Chirality Asia 2012 (MCASIA 2012) におけるポスター賞 賞名:Poster Award」(平成24年)
- 8. 受賞者:赤井勇斗 「日本化学会第94春季年会における学生講演賞 賞名:学生講演賞」(平成26年)
- 9. 受賞者:赤井勇斗 「国際学会 XXVI International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC-26) におけるポスター賞 賞名:Student Poster Prize」(平成26年)
- 10. 受賞者:西川剛 「国際学会 25th International Symposium on Chirality (ISCD-25) におけるポスター賞 賞名:BioTools poster award」(平成25年)
- 11. 受賞者:西川剛 「第 60 回高分子研究発表会(高分子学会関西支部主催) におけるポスター賞 賞名:エクセレントポスター賞」(平成26年)
- 12. 受賞者:鳥越尊 「国際学会 4th Asian Silicon Symposium (ASiS-4) におけるポスター賞 賞名:Best Poster Award」(平成24年)
- 13. 受賞者:鳥越尊 「国際学会 26th International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC-26) におけるポスター賞 賞名:Student Poster Prize」(平成26年)
- 14. 受賞者:村上遼 「第4回 CSJ 化学フェスタ(日本化学会主催) におけるポスター賞 賞名:優秀ポスター発表賞」(平成26年)

(6)成果展開事例

①実用化に向けての展開

<公開可能なもの>

- 本研究で開発した光学活性ポリマー配位子の量産化を検討する共同研究を行った結果、試薬会社からの市販に至った。(共同研究・和光純薬工業株式会社)。

②社会還元的な展開活動

該当なし。

## § 5 研究期間中の活動

### 主なワークショップ、シンポジウム、アウトリーチ等の活動

年月日	名称	場所	参加人数	概要
平成 23 年 11 月 10 日	the 1st International Kyoto Symposium on Organic Nanostructure	京都大学桂キャンパス	30 人	中国、シンガポール、香港、韓国、台湾、サウジアラビアから若手研究者 7 名を招待し、有機ナノ構造体に関するシンポジウムを開催した。(主催)
平成 24 年 11 月 8 日	the 2nd International Kyoto Symposium on Organic Nanostructure	京都大学桂キャンパス	30 人	中国、シンガポール、香港、韓国、台湾、サウジアラビアから若手研究者 9 名、国内から 1 名を招待し、有機ナノ構造体に関するシンポジウムを開催した。(主催)
平成 25 年 11 月 7 日	the 3rd International Kyoto Symposium on Organic Nanostructure	京都大学桂キャンパス	40 人	中国、シンガポール、香港、韓国、台湾、サウジアラビアから若手研究者 9 名、国内から 2 名を招待し、有機ナノ構造体に関するシンポジウムを開催した。(主催)
平成 26 年 11 月 6 日	the 4th International Kyoto Symposium on Organic Nanostructure	京都大学桂キャンパス	45 名	中国、シンガポール、香港、韓国、台湾、サウジアラビアから若手研究者 13 名を招待し、有機ナノ構造体に関するシンポジウムを開催した。(主催)

## § 6 最後に

研究途上の予期しない発見に助けられた部分も大きかったが、キラルナノロッドの優れたキラル触媒機能を確認することができただけでなく、やや不透明な部分であったその集積体の新しい機能を見出し、仕組みを明らかにできたのは、プロジェクト開始前の予想を上回る成果であったのではないかと。今後、キラル触媒機能に関してはその動的機能を活かし、不斉増幅や絶対不斉合成を可能にする究極の不斉触媒反応系へと展開し、「どんなキラル化合物でも自在に不斉合成できる」時代を創りだしたい。また、キラル光機能に関しては、その応用も含めて、他分野の研究者を巻き込んで研究を進めたい。近い将来、ポリキノキサリンがあらゆるキラル機能構築のための世界標準となる日を迎えるべく、基礎的研究を進めるとともに、応用につながるような展開研究を進めたい。

今回のプロジェクトでは我々の研究室が従来行っていた有機合成研究の枠から抜け出し、高分子化学への挑戦を掲げて研究を進めた。CREST の研究費はこのような場合に変大有効であり、高分子研究に欠くことのできない研究機器を導入することができ、研究の推進に大変役立った。最後になったが、研究室一同、今回の研究に対する支援に心より感謝申し上げます。

