

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 5 月 19 日現在

機関番号：14301

研究種目：新学術領域研究(研究領域提案型)

研究期間：2015～2019

課題番号：15H05811

研究課題名(和文)らせん高分子を用いた新キラル反応場の創出

研究課題名(英文) Design and Creation of New Chiral Reaction Environment Utilizing Helical Macromolecular Architectures

研究代表者

杉野目 道紀 (Suginome, Michinori)

京都大学・工学研究科・教授

研究者番号：60252483

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 26,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究により、ポリ(キノキサリン-2,3-ジイル)(PQX)をベースとするらせん高分子が、低分子キラル触媒に比肩し、反応によってはそれを上回る選択性を示す優れたキラル反応場を提供することがわかった。共通の高分子骨格に種々のアキラルな触媒ペンドントを共重合によって導入することで、様々な反応に適した触媒を自在に創出できることも明らかとし、PQX骨格の優れた一般性も示すことができた。らせん骨格の動的な性質を利用することで、不斉増幅反応や極めて弱い非結合性相互作用を不斉源として利用する不斉反応も実現され、らせん高分子骨格が、低分子触媒では実現が難しい次世代不斉合成の実現につながる可能性を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

右巻き構造と左巻き構造を速やかに反転させることを特徴とする新しいポリマーを開発し、そのらせん構造中に触媒活性部位を導入することで、鏡像異性体の一方を高い選択性で与える優れた触媒機能確立した。触媒活性部位の構造を変化させることで、全く異なった反応機構で進む様々な反応に対応した触媒を作り出すことができた。また、右巻きと左巻きの区別がないポリマーに対して、天然に由来する鏡像異性体化合物を後で添加することで、右巻きおよび左巻き構造を完全に誘起することができた。これを利用し、オレンジの皮から大量に得られる(R)-リモネン等のキラル溶媒を唯一の不斉源とする不斉合成反応の開発に世界で初めて成功した。

研究成果の概要(英文)：This study revealed that the helical poly(quinoxaline-2,3-diyl) scaffold provides highly effective chiral reaction environments for asymmetric catalysis, of which enantioselectivities are comparable or even superior to those obtained with low-molecular-weight chiral catalysts. Generality of the PQX scaffold as chiral catalysts was demonstrated by incorporation of various chiral catalyst pendants on the basis of copolymerization protocol, leading to the application to a wide array of asymmetric reactions with high enantioselectivities. The dynamic nature of the PQX scaffolds allows "chirality-amplifying" asymmetric catalysis in which chiral molecules with low enantiomeric excesses or those having weak nonbonding molecular interaction are used as sources of chirality. Through this research program, new possibilities of helical polymer scaffolds as a novel type of catalysts for asymmetric catalysis have been successfully demonstrated.

研究分野：有機合成化学

キーワード：不斉合成 高分子触媒 不斉増幅 キラル溶媒 らせん高分子 動的キラリティ キラル触媒 キラリティスイッチング

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

従来の低分子キラル触媒では達成し得ない実践的不斉触媒反応の実現や、動的な構造特性を生かした新しい不斉合成方法論の創出への期待から、キラル高分子が形成する特徴的なキラル空間の不斉反応場としての利用に大きな関心が寄せられてきた。特に、高分子における最も特徴的なキラル構造であるらせん状主鎖を有するらせん高分子は、これまでに多くのらせん構造制御に関する研究が行われ、キラル高分子触媒としての利用が期待されてきた。しかしながら、高選択的不斉反応を実現するためのキラル高分子構造デザインに関する知見の欠如により、我々の最近の報告まで合成高分子のらせん構造を不斉反応場とする高選択的不斉反応は全く知られていなかった。

申請者が手にしているポリ(キノキサリン-2,3-ジイル)(以下 PXX と略記)は、らせん構造の右巻き/左巻きの制御を完全に行うことができる上、側鎖修飾、分子量制御、共重合体合成などが容易であるなどの利点を有し、他のキラルポリマーより格段に大きな可能性を秘めている。申請者はこれまでに、このらせん高分子骨格上にジアリールホスフィノ基(Ar<sub>2</sub>P)をペンダントとして取りつけ、パラジウムと錯形成させて調製した高分子錯体が、スチレンのヒドロシリル化や不斉鈴木-宮浦カップリングを含むいくつかの反応で、従来の低分子キラル触媒を凌ぐ高い選択性を与えることを見出している。この結果は、キラルらせん高分子骨格が極めて効果的な不斉反応場を提供する可能性を初めて示したものである。

### 2. 研究の目的

本研究により、これまでキラル触媒のみならず、キラル分離や分子認識などで「万能(privileged)キラル骨格」として広く用いられてきたピナフチル骨格を凌駕する「超万能キラル骨格」を実現するための基盤となる知見を得る。完全な片巻きらせん構造を形成するポリ(キノキサリン-2,3-ジイル)に様々な触媒活性部位を導入し、活性、選択性、再利用効率など多くの観点で従来の低分子キラル触媒を大きく上回る性能を有する新キラル触媒の創成を行うことを目的とする。

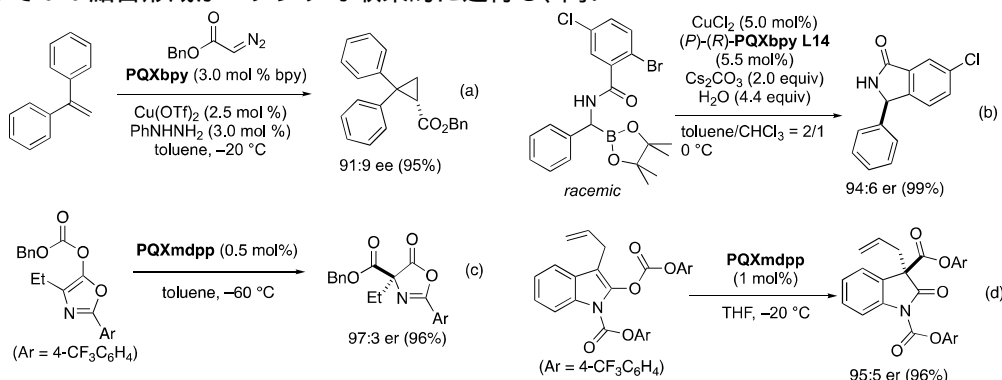
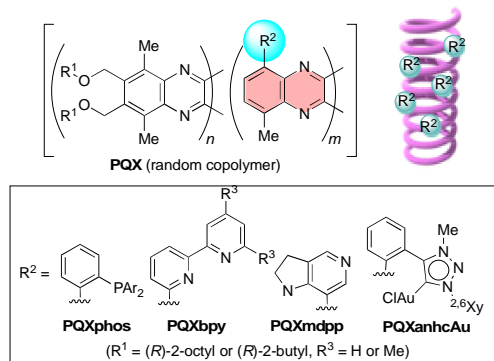
### 3. 研究の方法

本研究においてはキラルらせん骨格上に様々な触媒活性部位をペンダントとして配する分子デザインにより、従来より顕著に高い触媒活性、選択性、再利用効率を与える新キラル触媒の創成を行う。このような新しい高分子構造を活用することで、不斉合成の飛躍的発展が望めるだけでなく、複数の官能部位の協働による全く新しい触媒反応の開拓が可能となる。高分子触媒はその分離、回収、再利用の容易さを特徴としており、実践的な応用の観点からも従来の低分子キラル触媒系を置き換えていくことができると考えられる。

### 4. 研究成果

#### (1) PXX への新規触媒ペンダントの導入に基づいた高分子キラル触媒創製

すでにパラジウム触媒を用いた不斉ヒドロシリル化や不斉クロスカップリング反応で高いエナンチオ選択性を示すことを報告している PXXphos に加え、PXXbpy、PXXmdpp、およびトリアゾール配位子が金に配位した PXXanhcAu を新たに合成し、様々な反応に用いた。PXXbpy は報告例の少ない C<sub>2</sub> 対称キラルピピリジン配位子であり、R<sup>3</sup> がメチル基のとき銅触媒不斉シクロプロパン化反応において高い選択性を与えることを見出した(式 a)。また、本研究で新たに開発した  $\beta$ -アミノボロン酸の分子内カップリング反応において、R<sup>3</sup> が水素の PXXbpy を触媒として用いると、ラセミ体の出発原料に対して C-C 結合形成がエナンチオ収束的に進行し、高い

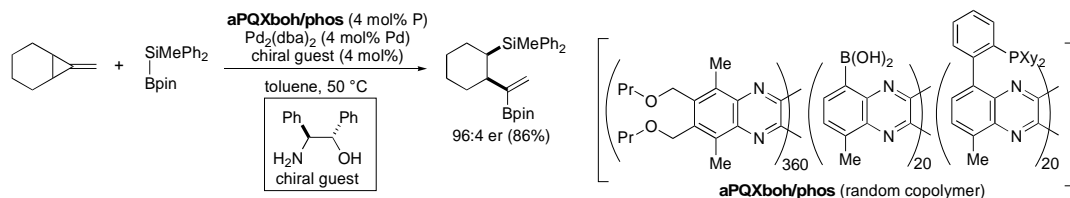


選択性でイソインドロン生成物を与えた(式 b)。低分子ピピリジン配位子を用いると、同じ反応がエナンチオ特異的に進行することを見出しており、キラル高分子触媒の特徴的な不斉誘起効果が明らかとなった。

求核性の *p*-アミノピリジル基を導入した PQXmdpp は不斉求核触媒反応において高い選択性と触媒活性を示し、再利用が極めて容易な実践的触媒となることを明らかにした (式 c, d)。

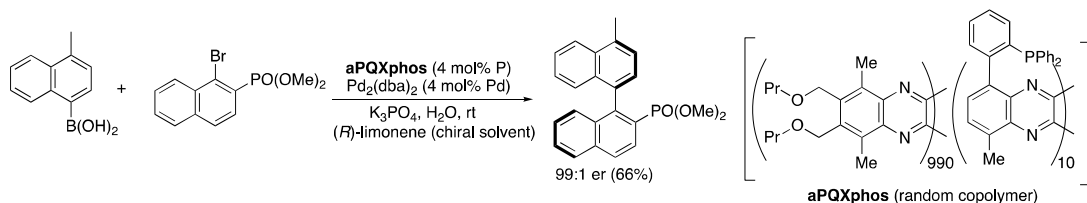
### (2) キラルゲストを不斉源とする不斉増幅反応の開発

分子中に一切のキラル置換基を持たず、ボロン酸部位を有するアキラル aPQXboh/phos の溶液に対し、キラルアミノアルコールをホウ素に対して 1 当量加えたところ、効率的な左巻きらせん誘起が進行した。これを触媒として用いることで 90%ee を超える高い選択性で不斉シリルホウ素化が進行した。33%ee のアミノアルコールを用いた場合でも 87%ee が得られ、らせん誘起が majority-rule 効果による不斉増幅を伴うことが明らかとなった。



### (3) キラル溶媒との非結合性分子相互作用を不斉源とする不斉反応の開発

分子中にキラル置換基もキラルゲスト受容部位も持たない aPQXphos を (*R*)-リモネンに溶解したところ、完全な右巻きらせん構造が形成されることを見出した。この触媒を用い、リモネン中で不斉クロスカップリング反応を行なったところ、エナンチオマー比 99:1 で反応が進行した。これは、高分子らせん構造をキラル溶媒で完全制御した初めての例であるのみならず、キラル溶媒を不斉源として達成された初めての高選択的不斉反応である。



本研究により、PQX をベースとするらせん高分子が、低分子キラル触媒に比肩し、反応によってはそれを上回る選択性を示す優れたキラル反応場を提供することがわかった。共通の高分子骨格に種々のアキラルな触媒ペナントを共重合によって導入することで、様々な反応に適した触媒を自在に創出できることも明らかとし、PQX 骨格の優れた一般性も示すことができた。PQX らせん骨格の動的な性質を利用することで、不斉増幅反応や極めて弱い非結合性相互作用を不斉源として利用する不斉反応も実現され、らせん高分子骨格が、低分子触媒では実現が難しい次世代不斉合成の実現につながる可能性を明らかにした。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計36件（うち査読付論文 36件 / うち国際共著 1件 / うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Sasaki, I.; Ohmura, T.; Suginome, M.	4. 巻 22
2. 論文標題 Construction of Silicon-Containing Seven-Membered Ring by Catalytic [4+2+1] Cycloaddition through Rhodium Silylenoid	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Org. Lett.	6. 最初と最後の頁 2961-2966
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.orglett.0c00690	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Ohmura, T.; Yagi, K.; Kusaka, S.; Suginome, M.	4. 巻 10
2. 論文標題 Tandem C-H Activation by a Single Iridium Catalyst: Direct Access to Indoles and Indolines from o-Alkyl-N-methylanilines	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Catal.	6. 最初と最後の頁 3152-3157
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscatal.9b05579	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yoshinaga, Y.; Yamamoto, T.; Suginome, M.	4. 巻 59
2. 論文標題 Stereoinvertive C-C Bond Formation at the Boron Bound Stereogenic Centers via Copper-Bipyridine Catalyzed Intramolecular Coupling of Aminobenzylboronic Esters	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Angew. Chem. Int. Ed.	6. 最初と最後の頁 7251-7255
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201914864	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Hosoya, H.; Castro, L. C. M.; Sultan, I.; Nakajima, Y.; Ohmura, T.; Sato, T.; Tsurugi, H.; Suginome, M.; *Mashima, K.	4. 巻 21
2. 論文標題 4,4'-Bipyridyl-catalyzed Reduction of Nitroarenes by Bis(neopentylglycolato)diboron	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Org. Lett.	6. 最初と最後の頁 9812-9817
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.orglett.9b03419	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ohmura, T.; Kusaka, S.; Torigoe, T.; Suginome, M.	4. 巻 361
2. 論文標題 Iridium-Catalyzed C-H Addition of Methyl Ethers across Intramolecular Carbon-Carbon Double Bonds Giving 2,3-Dihydrobenzofurans	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Adv. Synth. Catal.	6. 最初と最後の頁 4448-4453
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/adsc.201900749	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yamamoto, T.; Ishibashi, A.; Suginome, M.	4. 巻 21
2. 論文標題 Boryl-Directed, Ir-Catalyzed C-H Borylation of Alkylboronic Acids Leading to Site-Selective Synthesis of Polyborylalkanes	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Org. Lett.,	6. 最初と最後の頁 6235-6240
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.orglett.9b02112	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Nagata, Y.; Takeda, R.; Suginome, M.	4. 巻 5
2. 論文標題 Asymmetric Catalysis in Chiral Solvents: Transfer, Amplification, and Memory of Chirality Enabled by Macromolecular Scaffold	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Central Science	6. 最初と最後の頁 1235-1240
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscentsci.9b00330	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Morimasa, Y.; Kabasawa, K.; Ohmura, T.; Suginome, M.	4. 巻 8
2. 論文標題 Pyridine-based Catalysts for Organocatalytic Regioselective syn-1,2-Silaboration of Terminal Alkynes and Allenes	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Asian J. Org. Chem.	6. 最初と最後の頁 1092-1096
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ajoc.201900176R1	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yuuya Nagata, Tsuyoshi Nishikawa, Michinori Suginome	4. 巻 54
2. 論文標題 Abnormal Sergeants-and-Soldiers Effect of Poly(quinoxaline-2,3-diyl)s Enabling Discrimination of One-Carbon Homologous n-Alkanes through a Highly Sensitive Solvent-dependent Helix Inversion	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chem. Commun	6. 最初と最後の頁 6867-6870
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C8CC02836B	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Toshimichi Ohmura, Kyoko Miwa, Tomotsugu Awano, Michinori Suginome	4. 巻 13
2. 論文標題 Enantiospecific Suzuki-Miyaura Coupling of Nonbenzylic (Acylamino)alkylboronic Acid Derivatives	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chem. Asian J.	6. 最初と最後の頁 2414-2417
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/asia.201800536	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yuuya Nagata, Yasuo Shimada, Tsuyoshi Nishikawa, Ryohei Takeda, Makoto Uno, Tomoki Ogoshi, Michinori Suginome	4. 巻 29
2. 論文標題 A Planar-Chiral Pillar[5]arene-based Monophosphine Ligand with Induced Chirality at the Biaryl Axis	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Synlett	6. 最初と最後の頁 2167-2170
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 19.1055/s-0037-1610635	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yuuya Nagata, Tsuyoshi Nishikawa, Ken Terao, Hirokazu Hasegawa, Michinori Suginome	4. 巻 57
2. 論文標題 A Bidirectional Screw-sense Induction of Poly(quinoxaline-2,3-diyl)s that Depends on the Degree of Polymerization	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.	6. 最初と最後の頁 260-263
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/pola.29224	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Pinglu Zhang, Takeshi Yamamoto, Michinori Suginome	4. 巻 11
2. 論文標題 Helical Poly(quinoxaline-2,3-diyl)s Bearing 1,2,3-Triazole Pendants: Synthesis by CuAAC, Luminescence Properties, and Use as Reusable Abnormal NHC Ligands in Gold Catalysis	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ChemCatChem	6. 最初と最後の頁 424-429
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cctc.201801361	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yamamoto, T.; Murakami, R.; Komatsu, S.; Suginome, M.	4. 巻 91
2. 論文標題 Chirality-Amplifying, Dynamic Induction of Single-handed Helix by Chiral Guests to Macromolecular Chiral Catalysts Bearing Boronyl Pendants as Receptor Sites	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 J. Am. Chem. Soc.	6. 最初と最後の頁 3867-3870
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.8b00529	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Nagata, Y.; Nishikawa, T.; Suginome, M.; Sato, S.; Sugiyama, M.; Porcar, L.; Anne, M.; Inoue, R.; Sato, N.	4. 巻 91
2. 論文標題 Elucidating the Solvent Effect on the Switch of the Helicity of Poly(quinoxaline-2,3-diyl)s: A Conformational Analysis by Small-Angle Neutron Scattering	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 J. Am. Chem. Soc.	6. 最初と最後の頁 2722-2726
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.8b00529	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Ohmura, T.; Nishiura, H.; Suginome, M.	4. 巻 36
2. 論文標題 Palladium-Catalyzed $\beta$ -Elimination of Aminoboranes from (Aminomethylsilyl)boranes Leading to the Formation of Silene Dimers	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Organometallics	6. 最初と最後の頁 4298-4304
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.organomet.7b00695	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ohmura, T.; Morimasa, Y.; Suginome, M.	4. 巻 46
2. 論文標題 4,4'-Bipyridine-Catalyzed Stereoselective trans-Diboration of Acetylenedicarboxylates Giving 2,3-Diborylfumarates	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Chem. Lett.	6. 最初と最後の頁 1793-1796
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.170848	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Hasegawa, H.; Nagata, Y.; Terao, K.; Suginome, M.	4. 巻 50
2. 論文標題 Synthesis and Solution Properties of a Rigid Helical Star Polymer: Three-arm Star Poly(quinoxaline-2,3-diyl)s	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 7491-7497
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.7b01797	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Torigoe, T.; Ohmura, T.; Suginome, M.	4. 巻 56
2. 論文標題 Asymmetric Cycloisomerization of o-Alkenyl-N-methylanilines to Indolines through Iridium-Catalyzed C(sp <sup>3</sup> )-H Addition to Carbon-Carbon Double Bonds	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Angew. Chem. Int. Ed.	6. 最初と最後の頁 14272-14276
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201708578	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yoshinaga, Y.; Yamamoto, T.; Suginome, M.	4. 巻 6
2. 論文標題 Chirality-Switchable 2,2'-Bipyridine Ligands Attached to Helical Poly(quinoxaline-2,3-diyl)s for Copper-Catalyzed Asymmetric Cyclopropanation of Alkenes	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 ACS Macro Lett.	6. 最初と最後の頁 705-710
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsmacrolett.7b00352	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -



1. 著者名 Yamamoto, T.; Ishibashi, A.; Suginome, M.	4. 巻 46
2. 論文標題 Rhodium-Catalyzed Directed C(sp <sup>2</sup> )-H Addition of Arylboronic Acids to Arylpropiolates Using a Boron-based, Convertible ortho-Directing Group	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Chem. Lett.	6. 最初と最後の頁 1169-1172
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.170404	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Leung, F. K.-C.; Ishiwari, F.; Shoji, Y.; Nishikawa, T.; Takeda, R.; Nagata, Y.; Suginome, M.; Uozumi, Y.; Yamada, Y.; Fukushima, T.	4. 巻 2
2. 論文標題 Synthesis and Catalytic Applications of a Triptycene-Based Monophosphine Ligand for Palladium-Mediated Organic Transformations	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 1930-1937
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.7b00200	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Nishikawa, T.; Nagata, Y.; Suginome, M.	4. 巻 6
2. 論文標題 Poly(quinoxaline-2,3-diyl) as a Multifunctional Chiral Scaffold for Circularly Polarized Luminescent Materials: Color Tuning, Energy Transfer, and Switching of the CPL Handedness	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 ACS Macro Lett.	6. 最初と最後の頁 431-435
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsmacrolett.7b00131	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yamamoto, T.; Ishibashi, A.; Koyanagi, M.; Ihara, H.; Eichenauer, N.; Suginome, M.	4. 巻 90
2. 論文標題 C-H Activation-Based Transformation of Naphthalenes to 3-Iodo-2-Naphthylboronic Acid Derivatives for Use in Iterative Coupling Synthesis of Oligo(naphthalene-2,3-diyl)s	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Bull. Chem. Soc. Jpn.	6. 最初と最後の頁 604-606
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20170026	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Torigoe, T.; Ohmura, T.; Suginome, M.	4. 巻 22
2. 論文標題 Iridium-Catalyzed Intramolecular Methoxy C-H Addition to Carbon-Carbon Triple Bond: Direct Synthesis of 3-Substituted Benzofurans from o-Methoxyphenylalkynes	5. 発行年 2016年
3. 雑誌名 Chem. Eur. J.	6. 最初と最後の頁 10415-10419
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.201602152	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Nagata, Y.; Uno, M.; Suginome, M.	4. 巻 55
2. 論文標題 Three-Way Switchable (Right/Left/OFF) Selective Reflection of Circular Polarized Light on Solid Thin Films of Helical Polymer Blends	5. 発行年 2016年
3. 雑誌名 Angew. Chem., Int. Ed.	6. 最初と最後の頁 7126-7130
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201602035	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ohmura, T.; Sasaki, I.; Torigoe, T.; Suginome, M.	4. 巻 35
2. 論文標題 A (Borylmethyl)silane Bearing Three Hydrolyzable Groups on Silicon: Synthesis via Iridium-Catalyzed C(sp <sup>3</sup> )-H Borylation and Conversion to Functionalized Siloxanes	5. 発行年 2016年
3. 雑誌名 Organometallics	6. 最初と最後の頁 1601-1603
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.organomet.6b00316	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Nagata, Y.; Takeda, R.; Suginome, M.	4. 巻 6
2. 論文標題 High-Pressure Circular Dichroism Spectroscopy up to 400 MPa Using Polycrystalline Yttrium Aluminum Garnet (YAG) as Pressure-Resistant Optical Windows	5. 発行年 2016年
3. 雑誌名 RSC Adv.	6. 最初と最後の頁 109726-109729
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C6RA23736C	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yamamoto, T.; Ishibashi, A.; Suginome, M.	4. 巻 19
2. 論文標題 Regioselective Synthesis of o-Benzenediboronic Acids via Ir-catalyzed o-C-H Borylation Directed by a Pyrazolylaniline-Modified Boronyl Group	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Org. Lett.	6. 最初と最後の頁 886-889
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.orglett.7b00041	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yamamoto, T.; Murakami, R.; Suginome, M.	4. 巻 139
2. 論文標題 Single-Handed Helical Poly(quinoxaline-2,3-diyl)s Bearing Achiral 4-Aminopyrid-3-yl Pendants as Highly Enantioselective, Reusable Chiral Nucleophilic Organocatalysts in the Steglich Reaction	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 J. Am. Chem. Soc.	6. 最初と最後の頁 2557-2560
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.6b12349	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Torigoe, T.; Ohmura, T.; Suginome, M.	4. 巻 82
2. 論文標題 Utilization of a Trimethylsilyl Group as a Synthetic Equivalent of a Hydroxyl Group via Chemoselective C-H Borylation at the Methyl Group on Silicon	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 J. Org. Chem.	6. 最初と最後の頁 2943-2956
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.joc6b02917	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yuuya Nagata, Ryouhei Takeda, Michinori Suginome	4. 巻 51
2. 論文標題 Pressure-Dependent Helix Inversion of Poly(quinoxaline-2,3-diyl)s Containing Chiral Side Chains in Non-aqueous Solvents	5. 発行年 2015年
3. 雑誌名 Chem. Commun.	6. 最初と最後の頁 11182-11185
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C5CC04255K	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Yuan-Zhen Ke, Yuuya Nagata, Tetsuya Yamada, Michinori Suginome	4. 巻 54
2. 論文標題 Majority-Rules-Type Helical Poly(quinoxaline-2,3-diyl)s as Highly Efficient Chirality-Amplification Systems for Asymmetric Catalysis	5. 発行年 2015年
3. 雑誌名 Angew. Chem., Int. Ed.	6. 最初と最後の頁 9333-9337
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201502209	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yuuya Nagata, Hirokazu Hasegawa, Ken Terao, Michinori Suginome	4. 巻 48
2. 論文標題 Main-Chain Stiffness and Helical Conformation of a Poly(quinoxaline-2,3-diyl) in Solution	5. 発行年 2015年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 7983-7989
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.5b01919	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yuuya Nagata, Tsuyoshi Nishikawa, Michinori Suginome	4. 巻 5
2. 論文標題 Solvent Effect on the Sergeants-and-Soldiers Effect Leading to Bidirectional Induction of Single-Handed Helical Sense of Poly(quinoxaline-2,3-diyl)s Copolymers in Aromatic Solvents	5. 発行年 2016年
3. 雑誌名 ACS Macro Lett.	6. 最初と最後の頁 519-522
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsmacrolett.6b00191	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Michinori Suginome, Takeshi Yamamoto, Yuuya Nagata	4. 巻 73
2. 論文標題 Poly(quinoxaline-2,3-diyl)s: A Fascinating Helical Macromolecular Scaffold for New Chiral Functions	5. 発行年 2015年
3. 雑誌名 J. Synth. Org. Chem. Jpn.	6. 最初と最後の頁 1141-1155
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.5059/yukigoseikyokaishi.73.1141	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

[学会発表] 計50件(うち招待講演 39件/うち国際学会 35件)

1. 発表者名 Suginome, M.
2. 発表標題 Macromolecular Chiral Catalyst for Transfer, Switch, and Amplification of Chirality in Asymmetric Catalysis
3. 学会等名 the 20th IUPAC International Symposium on Organometallic Chemistry Directed towards Organic Synthesis (IUPAC OMCOS-20), Heidelberg, Germany (招待講演)(国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Suginome, M.
2. 発表標題 Asymmetric Catalysis with Chirality-Amplifiable Dynamic Helical Macromolecular Catalysts
3. 学会等名 Chirality 2019, Bordeaux, France (招待講演)(国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Suginome, M.
2. 発表標題 Catalytic Asymmetric Reactions in Chiral Solvents
3. 学会等名 Markovnikov Congress on Organic Chemistry, Kazan, Russia (招待講演)(国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Suginome, M.
2. 発表標題 Catalytic Chirality Transfer through Single-Handed, Helically Dynamic Macromolecules PQX
3. 学会等名 2019 United States-Japan Polymer Symposium, Stanford, USA (招待講演)(国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Suginome, M.
2. 発表標題 Modular Helical Macromolecules as Chirality-Switchable/Amplifiable Chiral Catalysts for Asymmetric Catalysis
3. 学会等名 the 19th Bristol Synthesis Meeting, Bristol, UK (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Michinori Suginome
2. 発表標題 Directed Catalytic C-H Activation Using Boronyl-Based Directing Groups
3. 学会等名 Boron in the Americas (BORAM-XVI), Boston, USA (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Michinori Suginome
2. 発表標題 Chirality-Switchable Macromolecular Catalysts for Asymmetric Synthesis
3. 学会等名 Molecular Chirality Asia, Harbin, China (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Michinori Suginome
2. 発表標題 Catalytic Chirality Transfer through Single-Handed Helical Macromolecules
3. 学会等名 Gordon Research Conference (Stereochemistry), Newport, USA (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Michinori Suginome
2. 発表標題 Asymmetric Catalysis in Chiral Solvent
3. 学会等名 10th Asian-European Symposium on Metal-Mediated Efficient Organic Synthesis, Hsinchu, Taiwan (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Michinori Suginome
2. 発表標題 Boryl-Directed Catalytic Borylation of Aromatic and Aliphatic C-H Bonds
3. 学会等名 The 13th International Symposium on Organic Reactions (ISOR-13), Hsinchu, Taiwan (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Michinori Suginome
2. 発表標題 Dynamic Helical Macromolecules for Catalytic Transfer, Amplification, and Up-conversion of Molecular Chirality in Asymmetric Synthesis
3. 学会等名 Solvay Workshop on Chiral Symmetry Breaking at Molecular Level, Brussels, Belgium (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Michinori Suginome
2. 発表標題 Chirality-Switchable Functions of Helical Macromolecules PQX
3. 学会等名 the 1st International Conference on Polymeric and Organic Materials, Yonezawa, Japan (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Suginome, M.
2. 発表標題 New Facets of Asymmetric Catalysis with Helical Macromolecular Catalysts Featuring Dynamic Chirality
3. 学会等名 ACS National Meeting & Exposition (Herbert C. Brown Award for Creative Research in Synthetic Methods: Symposium in Honor of Gregory C. Fu) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Suginome, M.
2. 発表標題 Chirality Transfer through Dynamic Helical Macromolecules
3. 学会等名 CEMS International Symposium on Supramolecular Chemistry and Functional Materials 2018 (CEMSupra2018) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Suginome, M.
2. 発表標題 Asymmetric Catalysis with Chirality-Switchable Helical Macromolecules
3. 学会等名 Toyota Riken International Workshop on Chirality in Soft Matter (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Suginome, M.
2. 発表標題 Selective Organic Synthesis via Transition-metal-catalyzed C-H Activation
3. 学会等名 Singapore Japan Germany Trilateral Symposium on Precision Synthesis and Catalysis (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年



1. 発表者名 Suginome, M.
2. 発表標題 Asymmetric Catalysis with Switch, Amplification, and Transfer of Chirality Using Helical Macromolecular Catalysts
3. 学会等名 GDR Chirafun Chirality, Chemistry and Supramolecular Catalysis (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Suginome, M.
2. 発表標題 Switch, Amplification, and Transfer of Chirality in Asymmetric Catalysis Using Helical Macromolecular Catalysts
3. 学会等名 International Symposium on Catalysis for Sustainable Chemical Synthesis (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Suginome, M.
2. 発表標題 Directed C-H Functionalization of Organoboronic Acids Using Temporary Modifiers Attached onto the Boron Atom
3. 学会等名 16th International Meeting on Boron Chemistry (IMEBORON XVI) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Suginome, M.
2. 発表標題 Triarylphosphines Attached to Chirality-Switchable Helical Macromolecules as Chiral Ligands in Asymmetric Catalysis
3. 学会等名 The 12th International Conference on Heteroatom Chemistry (ICHAC-12) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Suginome, M.
2. 発表標題 Asymmetric Catalysis with Single-Handed Helical Polymer PQX
3. 学会等名 The 12th International Symposium on Organic Reactions (ISOR-12) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 Suginome, M.
2. 発表標題 Chirality-Switchable Catalysts in Asymmetric Synthesis
3. 学会等名 51st EUACHEM Conference on Stereochemistry (Burgstock Conference) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 Suginome, M.
2. 発表標題 Chirality-Switchable Macromolecular Platform for New Chiral Functions
3. 学会等名 Telluride Conference (Molecular Motors, Rotors, and Switches) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 Suginome, M.
2. 発表標題 Poly(quinoxaline-2,3-diyl): A Single-Handed Helical Polymer Platform for Creating New Chiral Functions
3. 学会等名 2016 Japan-USA Seminar on Polymer Synthesis--Polymer Synthesis for a Sustainable Future-- (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 Suginome, M.
2. 発表標題 Polymer-Based, Dynamic Chiral Catalysts for Asymmetric Synthesis
3. 学会等名 The 3rd International Conference on Organometallics and Catalysis (OM&Cat 2016) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 Suginome, M.
2. 発表標題 Polymer-Based, Dynamic Chiral Catalysts for Asymmetric Synthesis
3. 学会等名 2016 LMRF Symposium on Frontiers in Asymmetric Catalysis, Institute of Chemistry (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 Suginome, M.
2. 発表標題 Chiral Macromolecular Catalysts Enabling Switch, Transfer, and Amplification of Chirality
3. 学会等名 3rd International Conference on Molecular & Functional Catalysis (ICMFC2017) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 杉野目道紀
2. 発表標題 らせん高分子PQXの精密構造制御とキラル機能
3. 学会等名 高分子学会講演会 (招待講演)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 杉野目道紀
2. 発表標題 動的かつ剛直ならせん高分子をプラットフォームとするキラル触媒創製
3. 学会等名 第33回有機合成化学セミナー(有機合成化学協会)(招待講演)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 杉野目道紀
2. 発表標題 何がいいの?キラルらせん高分子配位子
3. 学会等名 第44回オルガノメタリックセミナー(触媒学会有機金属研究会)(招待講演)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 杉野目道紀
2. 発表標題 Polymer-Based, Dynamic Chiral Catalysts for Asymmetric Synthesis
3. 学会等名 大塚有機合成シンポジウム2016(招待講演)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 杉野目道紀
2. 発表標題 動的らせん構造を有するキラル高分子触媒を用いた不斉反応
3. 学会等名 ファインケミカルズ研究会第95回例会(招待講演)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 杉野目道紀
2. 発表標題 高分子らせんキラリティを不斉源とするキラル求核触媒
3. 学会等名 第9回有機触媒シンポジウム(日本学術振興会) (招待講演)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 Michinori Suginome
2. 発表標題 New Functions of Single-Handed, Chirality-Switchable Helical Macromolecules PQX
3. 学会等名 KIPS International Symposium (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2015年

1. 発表者名 Michinori Suginome
2. 発表標題 Asymmetric Synthesis with Chirality-Switchable Helical Macromolecular Catalysts
3. 学会等名 NYUAD International Chemistry Conference on Organic and Bioorganic Chemistry (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 Michinori Suginome
2. 発表標題 Helical-Polymer-Based, Modular, Chirality-Switchable Chiral Catalysts for Highly Enantioselective Asymmetric Reactions
3. 学会等名 Symposium on Asymmetric Supramolecular Catalysis, Pacificchem 2015 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2015年

1. 発表者名 Michinori Suginome
2. 発表標題 Masked Boronyl Groups as a Convertible Directing Group
3. 学会等名 Symposium on Organoboron Chemistry, Pacificchem 2015 (国際学会)
4. 発表年 2015年

1. 発表者名 杉野目道紀
2. 発表標題 らせんが拓く次世代触媒の不斉合成
3. 学会等名 有機合成化学協会関西支部 有機合成夏期セミナー (招待講演)
4. 発表年 2015年

1. 発表者名 杉野目道紀
2. 発表標題 高分子化学と精密有機合成の共鳴がもたらす新しい分子機能
3. 学会等名 第46回中部化学関係学協会支部連合秋季大会 (招待講演)
4. 発表年 2015年

1. 発表者名 杉野目道紀
2. 発表標題 キラリティのスイッチングと増幅を特徴とする次世代キラル触媒システム
3. 学会等名 日本化学会 第96春季年会 (招待講演)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 NAGATA, Yuuya; UNO, Makoto; SUGINOME, Michinor
2. 発表標題 Preparation and Selective Reflection Properties of Cholesteric Liquid Crystals Containing Helical Poly (quinoxaline-2,3-diyl)s as Chiral Dopants
3. 学会等名 日本化学会 第96春季年会
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 小松 聡子・村上 遼・山本 武司・杉野目 道紀
2. 発表標題 ボロン酸ペンダントを有するポリキノキサリンのキラルゲストによるらせん不斉誘起を利用した触媒的不斉合成
3. 学会等名 日本化学会 第96春季年会
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 NAGATA, Yuuya; KE, Yuanzhen; SUGINOME, Michinori
2. 発表標題 Synthesis and Screw-sense Induction of Poly (quinoxaline-2,3-diyl)s Bearing Chiral Ester Side Chains
3. 学会等名 日本化学会 第96春季年会
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 良永裕佳子・山本武司・杉野目道紀
2. 発表標題 ピピリジン配位部位を有するキラルらせんポリ(キノキサリン-2,3-ジイル)の合成と銅触媒による不斉合成反応への応用
3. 学会等名 日本化学会 第96春季年会
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 MURAKAMI, Ryo; YAMAMOTO, Takeshi; SUGINOME, Michinori
2. 発表標題 Highly Enantioselective Steglich Rearrangement with Poly(quinoxaline-2,3-diyl)-based Helically Chiral DMAP Derivatives
3. 学会等名 日本化学会 第96春季年会
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 山本武司 沖塚真珠美・足立拓海・Jancarik Andrej・Stary Ivo・Stara Irena G.・杉野目道紀
2. 発表標題 キララらせん高分子配位子を用いたニッケル触媒トリイン環化異性化によるヘリセン類の不斉合成
3. 学会等名 日本化学会 第96春季年会
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 Ryo Murakami, Takeshi Yamamoto, Michinori Suginome
2. 発表標題 Asymmetric Steglich Rearrangement with Poly(quinoxaline-2,3-diyl)-based Helically Chiral DMAP Derivatives
3. 学会等名 The 13th International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry ( IKCOC-13 ) ( 国際学会 )
4. 発表年 2015年

1. 発表者名 Satoko Komatsu, Ryo Murakami, Takeshi Yamamoto, Michinori Suginome
2. 発表標題 Poly(quinoxaline-2,3-diyl)s bearing boronyl pendants: synthesis and helical chirality induction with chiral guests
3. 学会等名 16th Tetrahedron Symposium Asia Edition ( 国際学会 )
4. 発表年 2015年



1. 発表者名 Yukako Yoshinaga, Yuto Akai, Takeshi Yamamoto, Michinori Suginome
2. 発表標題 Post-polymerization functionalization of poly(quinoxaline-2,3-diyl)s for the facile synthesis of helically chiral polymer ligands
3. 学会等名 16th Tetrahedron Symposium Asia Edition (国際学会)
4. 発表年 2015年

1. 発表者名 Yuan-Zhen Ke, Yuuya Nagata, Tetsuya Yamada, Michinori Suginome
2. 発表標題 Majority-Rules-Type Helical Poly(quinoxaline-2,3-diyl)s as Efficient Chiral Amplification Systems for Asymmetric Catalysis
3. 学会等名 Yuan-Zhen Ke, Yuuya Nagata, Tetsuya Yamada, Michinori Suginome (国際学会)
4. 発表年 2015年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>記者発表および報道</p> <p>(1) 高分子のらせん構造を自在にあやつる - 溶媒が支配する右巻き / 左巻き構造形成の仕組みを解明 - (2018年2月15日 京都大学による記者発表) <a href="http://www.kyoto-u.ac.jp/ja/research/research_results/2017/180215_1.html">http://www.kyoto-u.ac.jp/ja/research/research_results/2017/180215_1.html</a></p> <p>(2) 左巻き 右巻き 高分子のナゾ解明 医薬品効率的製造 一助に 京大グループ発表 (2018年2月21日 京都新聞による報道)</p> <p>(3) 合成高分子らせん構造 京大、方向変化の原理解明 光学活性医薬品向け 新素材開発に期待 (2018年2月16日 日刊工業新聞による報道)</p> <p>(4) 天然キラル溶媒を不斉源とする触媒的不斉合成を開発 - 高分子らせん骨格による高効率不斉転写・不斉増幅の実現 - (2019年7月3日 京都大学による記者会見) <a href="http://www.kyoto-u.ac.jp/ja/research/research_results/2019/190703_1.html">http://www.kyoto-u.ac.jp/ja/research/research_results/2019/190703_1.html</a></p> <p>(5) 低コスト・高効率制御 京大、リモネン活用 (2019年7月5日 日刊工業新聞による報道)</p> <p>(6) かんきつ類成分活用 不斉合成の触媒作成 (2019年7月15日 日本経済新聞による報道)</p>
---

6. 研究組織			
	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	大村 智通  (Ohmura Toshimichi)		

## 6. 研究組織（つづき）

	氏名 (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	長田 裕也  (Nagata Yuuya)		
研究協力者	山本 武司  (Yamamoto Takeshi)		