

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 4 年 6 月 14 日現在

機関番号：11301
研究種目：基盤研究(B) (一般)
研究期間：2019～2021
課題番号：19H03347
研究課題名(和文)有機ニトロキシラジカル-遷移金属ハイブリッド触媒に基づく精密有機分子構築

研究課題名(英文)Precise construction of organic molecules based on organonitroxyl radical-transition metal hybrid catalysts

研究代表者
岩淵 好治 (Iwabuchi, Yoshiharu)
東北大学・薬学研究科・教授

研究者番号：20211766
交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,400,000円

研究成果の概要(和文)：常温・常圧の分子状酸素を活性化して官能基共存性に優れた酸化的分子変換を可能とする、有機ニトロキシラジカル-遷移金属触媒ハイブリッド触媒の開発と応用を行った。その結果、vic-アミノアルコールの対応するカルボニル化合物への効率的空気酸あるいは減炭的分子変換を実現する反応条件を確立できた。一方、触媒の分子内フェノールカップリング反応の不斉反応への展開を追究した結果、有機ニトロキシラジカルとCr-salen錯体の組み合わせにより、所望の分子内脱芳香族的フェノールカップリング反応を進行させる新規反応系を確立することが出来た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の意義は、常温・常圧の空気中の酸素を触媒的に活性化・制御して、複雑な多官能性分子の高選択的な酸化的分子変換を実現したことにある。本研究によって、研究代表者らが独自に発展させてきた特異な構造を有する有機ニトロキシラジカルが発現するレドックス特性と遷移金属のレドックス特性を統合して、穏和な条件下、分子状酸素を触媒的に活性化して、有機分子の高選択的な酸化反応を進行させ得る精密電子伝達系が構築され、これにより、多官能性化合物中のアルコールあるいはフェノール性水酸基の超精密酸化的活性化を基点とする新たな高度有用分子変換法を確立することができた。今後、医薬品候補化合物創成への応用が期待される。

研究成果の概要(英文)：We have developed novel organo-nitroxyl radical-transition metal catalyst hybrid catalysts that enable aerobic oxidative molecular transformations under room temperature with the activation of molecular oxygen. As a result, we were able to develop reaction conditions for oxidation of vic-amino alcohols to give either the corresponding carbonyl compound or one-carbon degraded product. On the other hand, in pursuit of catalytic intramolecular phenol coupling reactions, we were able to establish a novel reaction system in which the desired intramolecular dearomatizing phenol coupling reaction proceeds by the combination of an organonitroxyl radical and a Cr-salen complex.

研究分野：化学系薬学

キーワード：合成化学 酸化反応 化学選択性 ニトロキシラジカル 協奏触媒 不斉合成

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

創薬科学は、有機合成化学の発展と連動して急速な進歩を遂げてきたが、近年、低分子創薬の成功率の漸減に伴い、アンメット・メディカル・ニーズに応える方策として新規創薬モデルへの転換が模索されている。しかし、現在の有機合成化学の力量と生物が獲得した精巧な生合成マシーナリーを比較するとともに未踏のケミカル・スペースの広大さを鑑みると、創薬研究の成功率の向上のためには有機合成化学の一層の発展が切望される。

現在の有機合成技術は、類似の反応性をもつ多官能性化合物中の官能基選択的な分子変換を不得手とし、その中でも、長年に亘り毒性・危険性の高い反応剤に依存してきた酸化反応は特に遅れた領域として、化学の持続的発展を阻害し続けている。

このような背景のもと、研究代表者らは、有機ニトロキシラジカルを触媒とする環境調和したアルコール酸化手法の開発研究を開始し、コンパクトな 2-azaadamantane *N*-oxyl AZADO が、TEMPO を凌駕する優れたアルコール酸化触媒として機能することを見だし(*J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 8412) その有用性を開発してきた。そしてその途上で、Stahl らによって報告されたアルコール空気酸化 (*J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 16901)を参考に AZADO-Cu 触媒条件を検討したところ、驚くべきことに無保護アミノアルコールのアルコール選択的な酸化が、常温・常圧の大気下で速やかに進行することを見出し、これにより、世界で初めて高効率なアミノアルコールの酸化を可能とする触媒システムを開発することに成功した(*Angew. Chem. Int. Ed.* 2014, 53, 3236)。AZADO-Cu システムは、無保護の第 2 級アミンや第 1 級アミン、さらにはスルフィドやジチアン基の共存をも許容することが確認された(*Org. Lett.* 2018, 20, 6104)。

しかし、AZADO-Cu 触媒システムは、優れた官能基選択性を発現する一方で、*vic*-アミノアルコールや *vic*-ジオールなど、それ自身が Cu イオンとキレートを形成しやすい基質では所望とするアルコール酸化生成物が得られないという問題を抱えており、分子複雑系でのアルコール選択的酸化反応を実現するためにも AZADO-Cu 触媒系の有用性の拡張が望まれていた。

一方、AZADO-Cu システムによるアルコールの酸化反応の様式をフェノール類に外挿すると、Cu-フェノキシド中間体からの AZADO による水素ラジカルの引抜きの制御を条件として、C-C 結合形成への展開の可能性が強く示唆された。そこで、その可能性をレドックス活性遷移金属に拡げて鋭意検討した結果、これまで TEMPO と Cr-salen 錯体の組み合わせによって、触媒的な分子内フェノールカップリングが完全な位置選択性で進行するという萌芽的な知見が得られていた。有機ニトロキシラジカルと遷移金属のレドックス特性を協奏して実現する新規骨格構築反応として、その反応機構の解明、さらには不斉合成反応への展開も期待されていた。

2. 研究の目的

本研究は、研究代表者らが独自に発展させてきた有機ニトロキシラジカルの化学と遷移金属のレドックス特性の統合を鍵として、穏和な条件下、空気中の酸素を触媒的に活性化して、多官能性化合物の高選択的酸化的分子変換を実現する電子伝達系を構築し、合成可能な化合物の構造多様性を拡張する手法の創出を目的とするものである。今回の 3 年間の研究計画では、これまで基質として適用できなかった *vic*-アミノアルコールの酸化の実現と、分子内フェノールカップリング反応条件の確立を目指した。

3. 研究の方法

研究代表者らが培ってきた有機合成化学技術を駆使して、アザアダマンタン型ニトロキシラジカル AZADO を精密修飾してレドックス特性を調節するとともに、遷移金属イオンと連動した電子伝達機能を開発して、空気中の酸素の触媒的活性化を原動力とした多官能性複雑分子の高選択的酸化的分子変換の実現を目指した。

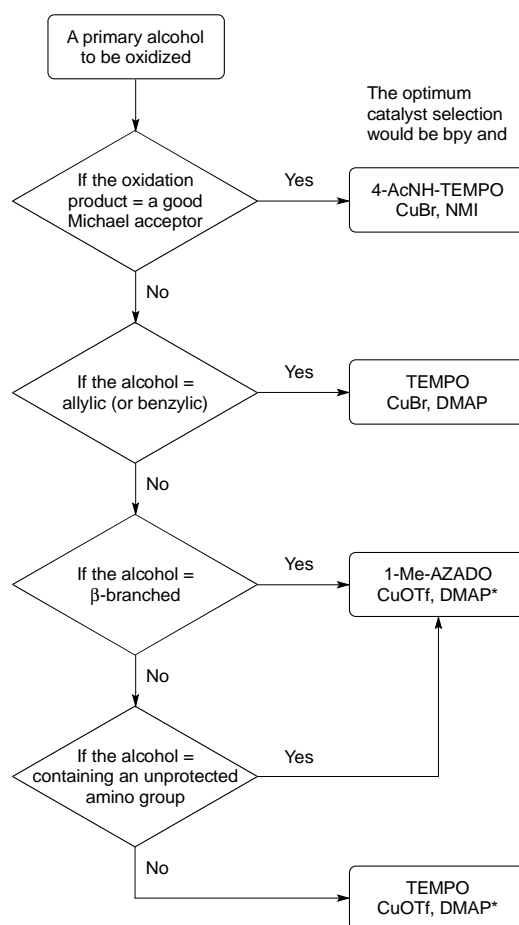
- [1] AZADO 誘導体の網羅的合成と触媒活性の検証 研究代表者らが獲得した萌芽的知見に基づいて、AZADO と遷移金属イオンを近接させてレドックス連携を惹起すると期待される AZADO 誘導体を網羅的に合成する。合成した AZADO 誘導体から順次、単純アルコール基質を用いて、Cu を始めとした遷移金属イオンとの機能協奏による空気酸化活性を評価し、触媒構造 - 活性相関に関する知見を収集する。
- [2] [1]で獲得した、2級アミンの共存および *vic*-アミノアルコール、*vic*-ジオールの効率的空気酸化を可能とする触媒システムの合成化学的有用性を実証する。
- [3] 触媒的フェノールカップリング反応の適用性拡大と有用性の実証：
1 「研究開始当初の背景」で記述した、分子内フェノールカップリング反応における萌芽的知見を基点として、[1]で合成した多座配位型 AZADO と遷移金属イオンとの協奏触媒能を精査する。次いで、本反応系の合成化学的有用性を拡張するべく、電子豊富な複素環を含む種々の基質を合成して、フェノール以外での分子内カップリングの可能性を検討する。

4. 研究成果

[1] ニトロキシラジカル/Cu 触媒を用いる第一級アルコール空気酸化反応の条件最適化：

詳細な条件最適化検討がほとんど行われていなかったニトロキシラジカル/Cu 触媒による

第一級アルコールの酸化反応の至適条件を検討し、触媒条件選択のガイドラインを作成した。すなわち、第一級アルコールをアリル、脂肪族、含硫黄、含窒素、 β -分枝型に分類し、それぞれのアルコール数種を用いて条件最適化を行い、ニトロキシラジカル、銅塩、添加剤の組み合わせの検討を行った結果、アリルアルコールでは TEMPO/CuBr/bpy/DMAP を、プロモ（ハロ）アリルアルコールでは 4-AcNH-TEMPO/CuBr/bpy/NMI を、直鎖状脂肪族アルコールでは TEMPO/CuOTf/bpy/DMAP を、含硫黄脂肪族アルコールで TEMPO/CuOTf/bpy/DMAP を、含窒素脂肪族アルコールでは 1-Me-AZADO/CuOTf/bpy/DMAP を、 β -分枝型アルコールでは 1-Me-AZADO/CuOTf/bpy/DMAP を第一選択として用いることで効率的にアルコールの酸化が進行することを確認した。AZADO は、第一級アルコールの酸化で生じるアルデヒドに求核的に付加して失活していくため、第一級アルコールの酸化には TEMPO を選択することが望ましいが、立体要求性の大きい β -分枝型アルコールでは TEMPO では触媒効率が低下してしまうことが判明し、1-Me-AZADO が最適となることを確認した。

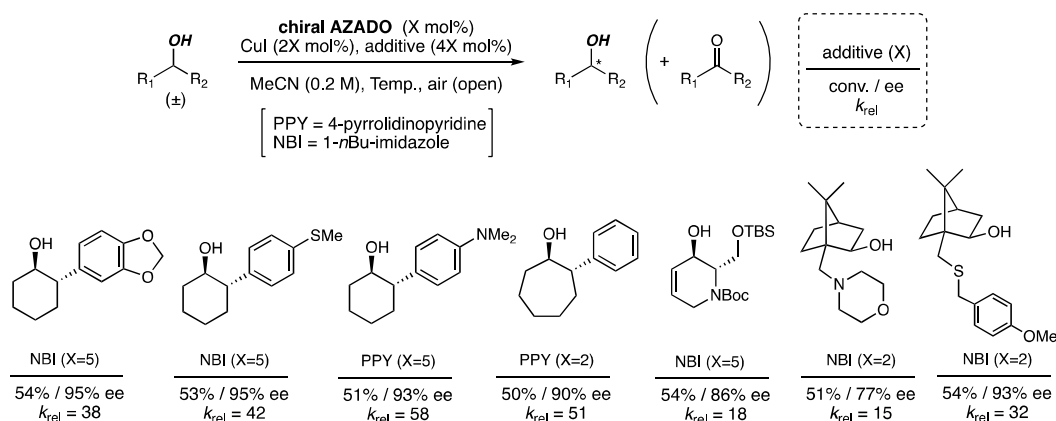


*If the alcohol contains an amino or divalent sulfur group, CuBr and/or NMI might give a slightly better yield of the aldehyde than CuOTf and/or DMAP.

多座配位型 AZADO のアルコール酸化触媒としての有用性の検証：

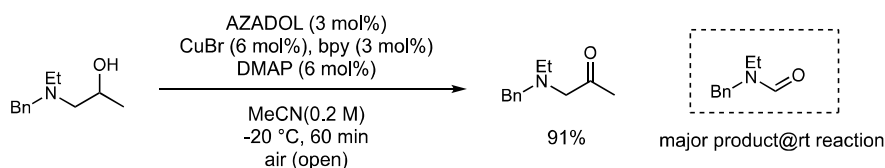
常温・常圧の分子状酸素の活性化して官能基共存性に優れた酸化的分子変換に展開を視野に入れた多座配位型 AZADO の合成を行った。具体的には、構造活性相関情報の効果的抽出を視野に入れて、アザアダマンタン型ニトロキシラジカルとオキサゾリンの連結を基本モチーフとした多座配位型ニトロキシラジカル誘導体を種々合成した。多座配位型ニトロキシラジカル誘導体は、bipyridyl リガンド不在下でも Cu と協働して種々のアルコールの触媒的空気酸化反応を実現することを確認した。

次いで AZADO-Cu 協奏触媒の不斉反応への展開を企図して種々検討したピピリジルリガンドをキラル *t*Bu-BOX へと変更し、(±)-*trans*-2-フェニルシクロヘキサノールの光学分割を試みたところ、酸化反応の進行は確認されたが、回収されたアルコールはラセミ体であった。そこで、AZADO にキラルオキサゾリン部を介してイミダゾール配位子を組み込んだ三座配位型キラル AZADO を設計・合成し、OKR に適用した。その結果、適切な添加剤共存下に、常温・常圧空気中の酸素を酸化剤として、*trans*-2-フェニルシクロヘキサノールのフェニル基上にメチレンジオキシ基、ジメチルアミノ基、メチルスルフィド基が置換した基質、2-ピペリジノール類、さらにイソボルネオール類に対して中程度から良好なエナンチオ選択性で OKR が進行することを確認した。

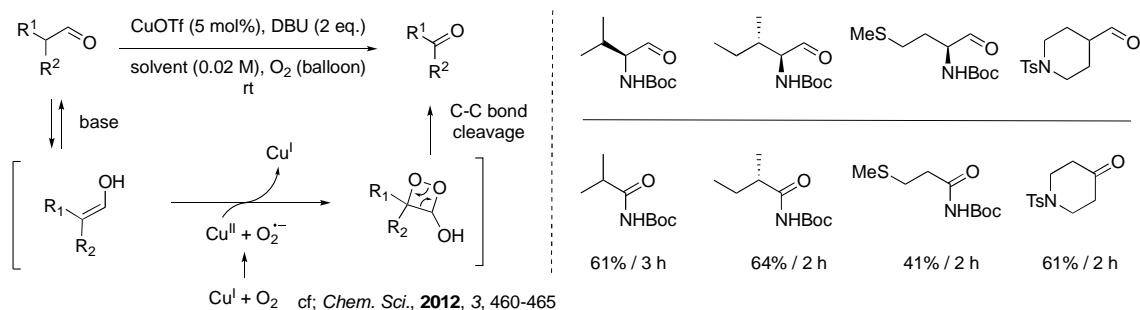


[2] 2級アミンの共存および *vic*-アミノアルコール効率的空気酸化：

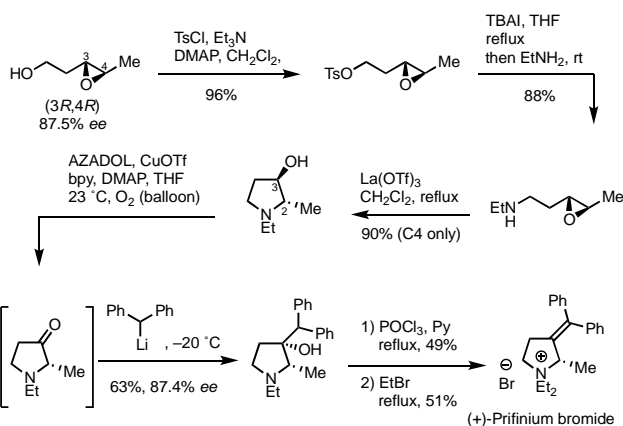
[1]で合成した AZADO 誘導体を用いて、(i) *vic*-アミノアルコールの対応するカルボニル化合物への効率的空気酸化への適用性を検討した。詳細な検討の結果、AZADO-Cu 協奏触媒の典型的な空気酸化反応条件（常温・常圧の大気下）では、*vic*-アミノアルコールの酸化で生じた α -アミノカルボニル化合物がさらに酸化されて減炭した化合物へと変化してしまうことを突き止めた。そこで反応温度を制御して-20 °C で反応を行うことで、対応するカルボニル化合物を良好な収率で得ることに成功した。



上述した検討の途上で見出した一炭素減炭反応の効率向上を追究した結果、炭素-炭素結の切断は有機ニトロキシラジカル不在でも進行し、塩基として DBU を用いた場合に再現性良く所望のアミド化合物が得られることが判明した。本酸化的炭素-炭素切断反応条件が、二価硫黄原子の共存を許容したことは興味深い。



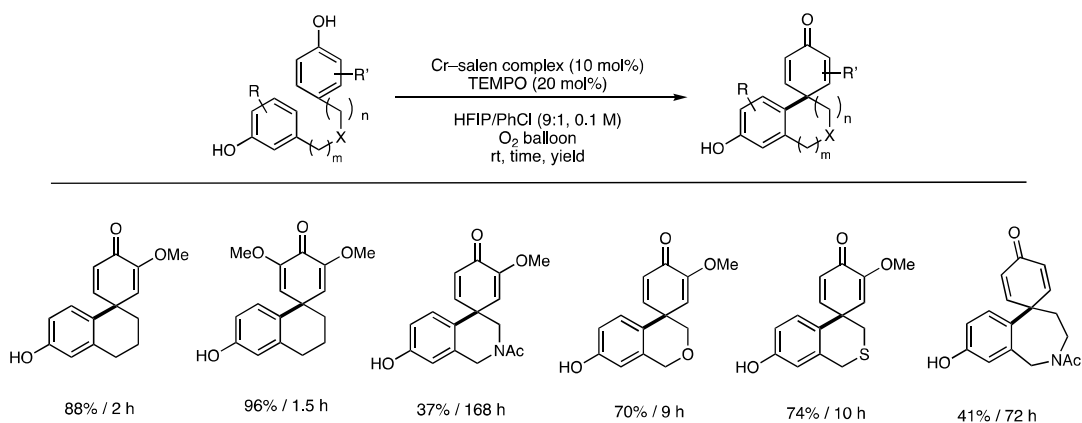
また、先に当研究室で見出していた 5-endo-tet (anti-Baldwin) 型分子内アミノリシス反応を実現する、La(OTf)₃ 触媒による 3,4-エポキシアミンの開環反応生成物:3-ヒドロキシルピロリジンに対して、AZADO-Cu 空気酸化触媒を適用して対応する 3-オキソピロリジンへと導き、これより三工程を経て、抗コリン性鎮痙薬臭化プリフィニウムの初のエナンチオ選択的な合成を達成することができた。AZADO-Cu 協奏触媒下



での酸化条件下で、カルボニル基 α -位不斉炭素のキラリティーが全く損なわれなかったことは、本酸化条件の mildness と有用性を実証する事例として特筆に値する。

[3] 触媒的フェノールカップリング反応の適用性拡大と有用性の実証：

AZADO-Cu 協奏触媒にて企図した空気酸化的分子内フェノールカップリング反応の進行が認められたものの、フェノール性基質が示す高い反応性のため、望まない分子間でのフェノールカップリング(フェノール重合)が優先的に進行することが判明し、当初の計画を見直す必要に迫られた。有機ニトロキシラジカルと遷移金属イオン、そしてリガンドの組み合わせについて精査を進めた結果、企図した分子内脱芳香族的フェノールカップリング反応を進行させる遷移金属イオンとして Cr が最適であることを見出した。また、Cr の配位子として salen が最適であることを見出した。ニトロキシラジカル-Cr-salen 協奏触媒は、既存のいかなる反応剤でも実現困難な含硫黄基質の酸化的脱芳香族フェノールカップリングを進行させるという優位性を持つことを明らかとした。



次いで、触媒的分子内フェノールカップリング反応の不斉反応への展開を追究した結果、これまで 70%ee で生成物を与える Cr-キラル salen 錯体を見出しており、今後、エナンチオ選択性の向上に向けて検討を行う予定である。

優れたレドックス特性を有する有機ニトロキシラジカルが遷移金属元素とリガンドの組み合わせによって、分子状酸素を活性化して官能基選択的な分子変換を実現できることを明らかとした。有機ニトロキシラジカルは、有機反応化学の領域においては「ラジカル・スカベンジャー」としての活用が広く普及しているが、遷移金属イオンとの統合によって、酸化的ラジカル反応を制御して進行させ得ることを示すことができたことは学術的にも意義あるものと考えている。分子と分子の間の高選択的な電子移動を触媒する方法論の一つとして、今後の発展が期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計9件（うち査読付論文 9件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Shota Nagasawa, Yusuke Sasano, and Yoshiharu Iwabuchi	4. 巻 105
2. 論文標題 The Utility of Oxoammonium Species in Organic Synthesis: Beyond Alcohol Oxidation	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Heterocycles	6. 最初と最後の頁 in press
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	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 Yuse Kuriyama, Yusuke Sasano, YoshihikoHoshino, Shun-ichiro Uesugi, Aoto Yamaichi, Yoshiharu Iwabuchi	4. 巻 27
2. 論文標題 Highly Regioselective 5-endo-tet Cyclization of 3,4-Epoxy Amines into 3-Hydroxypyrrolidines Catalyzed by La(OTf) ₃	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemistry A European Journal	6. 最初と最後の頁 1961-1965
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.202004455	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 Sasano Yusuke, Yamaichi Aoto, Sasaki Ryota, Nagasawa Shota, Iwabuchi Yoshiharu	4. 巻 69
2. 論文標題 Expansion of Substrate Scope for Nitroxyl Radical/Copper-Catalyzed Aerobic Oxidation of Primary Alcohols: A Guideline for Catalyst Selection	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemical and Pharmaceutical Bulletin	6. 最初と最後の頁 488 ~ 497
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1248/cpb.c21-00043	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 Shota Nagasawa, Shogo Fujiki, Yusuke Sasano, Yoshiharu Iwabuchi	4. 巻 86
2. 論文標題 Chromium - Salen Complex/Nitroxyl Radical Cooperative Catalysis: A Combination for Aerobic Intramolecular Dearomative Coupling of Phenols	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 in press
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.joc.1c00438	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 Satoru Nakai, Takafumi, Yatabe, Kosuke Suzuki, Yusuke Sasano, Yoshiharu Iwabuchi, Jun ya Hasegawa, Noritaka Mizuno, Kazuya Yamaguch	4. 巻 58
2. 論文標題 Methyl Selective Oxygenation of Tertiary Amines to Formamides by Employing Copper/Moderately Hindered Nitroxyl Radical (DMN AZADO or 1 Me AZADO)	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Angew. Chem. Int. Ed.	6. 最初と最後の頁 16651-16659
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201909005	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 Sugiyama Kyoko, Sasano Yusuke, Komatsu Sachiko, Yoshida Kentaro, Ono Tetsuya, Fujimura Tsutomu, Iwabuchi Yoshiharu, Kashiwagi Yoshitomo, Sato Katsuhiko	4. 巻 69
2. 論文標題 Nitroxyl Radical/Copper-Catalyzed Electrooxidation of Alcohols and Amines at Low Potentials	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemical and Pharmaceutical Bulletin	6. 最初と最後の頁 1005 ~ 1009
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1248/cpb.c21-00409	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 Nagasawa Shota, Hosaka Masaki, Iwabuchi Yoshiharu	4. 巻 23
2. 論文標題 <i>ortho</i>-C?H Acetoxylation of Cubane Enabling Access to Cubane Analogues of Pharmaceutically Relevant Scaffolds	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Organic Letters	6. 最初と最後の頁 8717 ~ 8721
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.orglett.1c03144	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 Kanoh Naoki, Terajima Yuta, Tanaka Suguru, Terashima Ryusei, Nishiyama Hiromichi, Nagasawa Shota, Sasano Yusuke, Iwabuchi Yoshiharu, Nishimura Shinichi, Kakeya Hideaki	4. 巻 86
2. 論文標題 Toward the Creation of Induced Pluripotent Small (iPS) Molecules: Establishment of a Modular Synthetic Strategy for the Heronamide C-type Polyene Macrolactams and Their Conformational and Reactivity Analysis	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 16231 ~ 16248
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.joc.1c01760	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 Kano Naoki, Terashima Ryusei, Nishiyama Hiromichi, Terajima Yuta, Nagasawa Shota, Sasano Yusuke, Iwabuchi Yoshiharu, Saito Hiroaki, Egoshi Syusuke, Dodo Kosuke, Sodeoka Mikiko, Pan Chengqian, Ikeuchi Yoshinobu, Nishimura Shinichi, Kakeya Hideaki	4. 巻 86
2. 論文標題 Design, Synthesis, and Antifungal Activity of 16,17-Dihydroheronamide C and <i>ent</i> -Heronamide C	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 16249 ~ 16258
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.joc.1c01761	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 -

〔学会発表〕 計36件 (うち招待講演 2件 / うち国際学会 7件)

1. 発表者名 嶋林春樹、佐々木稜太、笹野裕介、岩淵好治
2. 発表標題 ニトロキシラジカル触媒を用いる第3級アミンの空気酸化的脱アルキル化反応の開発と応用
3. 学会等名 日本薬学会第142年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 板垣雄大、藤木翔吾、長澤翔太、岩淵好治
2. 発表標題 Cr-salen/ニトロキシラジカル触媒系を用いたベンゾキサンテノンリグナンの合成
3. 学会等名 日本薬学会第142年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 藤木翔吾、長澤翔太、笹野裕介、岩淵好治
2. 発表標題 クロム/ニトロキシラジカル協奏触媒系によるエナンチオ選択的分子内脱芳香族的フェノールカップリング
3. 学会等名 日本薬学会第142年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Yoshiharu Iwabuchi, Shota Nagasawa, Tetsuya Kuga and Yusuke Sasano
2. 発表標題 Organocatalytic Entries to a,b-Unsaturated Ketones via Oxygenative Allylic Transposition of Alkenes
3. 学会等名 The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2021 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Shogo Fujiki, Shota Nagasawa, Yusuke Sasano, Yoshiharu Iwabuchi
2. 発表標題 Aerobic intramolecular dearomative phenol coupling using Cr/nitroxyl radical cooperative catalysis
3. 学会等名 The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yusuke Sasano, Yuse Kuriyama, Tomohiro Shiroishi, Yoshihiko Hoshino, Shun-ichiro Uesugi, Yoshiharu Iwabuchi
2. 発表標題 Catalytic Regioselective Intramolecular Aminolysis of 3,4-Epoxy Amines
3. 学会等名 The Asian Federation for Medicinal Chemistry (AFMC) International Medicinal Chemistry Symposium 2021 (AIMECS2021) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yusuke Sasano, Junpei Koyama, Naoki Kanoh, Yoshiharu Iwabuchi
2. 発表標題 Synthetic Studies of Himalensines
3. 学会等名 第18回次世代を担う有機化学シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 笹野裕介、嶋林春樹、佐々木稜太、岩淵好治
2. 発表標題 有機ニトロキシラジカル触媒を用いる第三級アミンの空気酸化的脱アルキル化反応
3. 学会等名 第14回有機触媒シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 藤木翔吾、長澤翔太、笹野裕介、岩淵好治
2. 発表標題 クロム/ニトロキシラジカル協奏触媒系による分子内脱芳香族的フェノールカップリング
3. 学会等名 第54回酸化反応討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 板垣雄大、藤木翔吾、長澤翔太、岩淵好治
2. 発表標題 Cr-salen/ニトロキシラジカル触媒系を用いたベンゾキサンテノン類のジアステレオ発散合成
3. 学会等名 第60回日本薬学会東北支部大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 吉田雄飛、佐々木稜太、笹野裕介、岩淵好治
2. 発表標題 四座配位型キラルAZADO/銅触媒を用いるラセミ第二級アルコールの空気酸化速度論的光学分割反応」
3. 学会等名 第60回日本薬学会東北支部大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yusuke Sasano, Ryota Sasaki, Haruki Shimabayashi, Takayuki Kawai, Katsuhiko Sato, Yoshiharu Iwabuchi
2. 発表標題 Aerobic Oxidative Dealkylation of tert-Amines Catalyzed by Oxoammonium Salts
3. 学会等名 第 20 回 次世代を担う有機化学シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 ○栗山佑世、笹野裕介、星野吉彦、上杉惇一郎、岩淵好治
2. 発表標題 エポキシアミンの触媒的位置選択的分子内アミノリシスによる ピロリジン合成法の開発
3. 学会等名 第49回複素環化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 ○鈴木裕崇、福田宙央、山口千歳、濱直人、笹野裕介、岩淵好治
2. 発表標題 -メチレン- -ブチロラク톤の効率的構築法の開発とArglabinとLudartinの全合成への応用
3. 学会等名 第62回天然有機化合物討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 ○藤木翔吾、岡田洋史、高田拓実、長澤翔太、笹野裕介、権根相、松尾豊、岩淵好治
2. 発表標題 A versatile method for modification of lithium ion encapsulated fullerene using a diene-azide as a linker
3. 学会等名 令和2年度化学系学協会東北大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 ○小山純平、笹野裕介、叶直樹、岩渕好治
2. 発表標題 ヒマレンシン類の合成研究
3. 学会等名 第31回万有仙台シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 藤木翔吾、長澤翔太、笹野裕介、岩渕好治
2. 発表標題 Cr-ニトロキシラジカル触媒系による分子内脱芳香族的フェノールカップリングの開発
3. 学会等名 第59回日本薬学会東北支部大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 永山晶子、黒田麻由、上杉惇一郎、笹野裕介、岩渕好治
2. 発表標題 海洋性アルカロイドchartelline Cベンゼンアナログの合成研究
3. 学会等名 第59回日本薬学会東北支部大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 ○佐々木稜太、笹野裕介、川井隆之、佐藤勝彦、岩渕好治
2. 発表標題 オキソアンモニウム塩が惹起する第3級アミンの酸化的脱アルキル化反応
3. 学会等名 第53回酸化反応討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 長澤翔太、藤木翔吾、笹野裕介、岩淵好治
2. 発表標題 クロム-サレン錯体/ニトロキシラジカル共触媒系による分子内脱芳香族的フェノールカップリング
3. 学会等名 反応と合成の進歩2020特別企画シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 佐々木稜太、笹野 裕介、岩淵好治
2. 発表標題 AZADO/銅触媒を用いるアルコール空気酸化反応の基質適用性の拡張と炭素-炭素結合の酸化的開裂反応への展開
3. 学会等名 日本薬学会第141年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 鈴木裕崇、笹野裕介、岩淵好治
2. 発表標題 二量体セスキテルペノイドArtemisianの合成研究
3. 学会等名 日本薬学会第141年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 ○西山大陸、寺島隆世、長澤翔太、岩淵好治、叶直樹
2. 発表標題 作用機作解析を指向した抗真菌性20員環マクロラクタムheronamide C類縁体の合成研究
3. 学会等名 日本薬学会第141年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 高橋昌也、戸田正輝、笹野裕介、笠畑洸希、長澤翔太、佐藤勝彦、柏木良友、岩淵好治
2. 発表標題 ピシクロ型ニトロキシルラジカルのアルコール酸化触媒活性の評価
3. 学会等名 日本薬学会第141年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 建石悠貴、佐藤亮、小松慎吾、野口正嗣、長澤翔太、笹野裕介、叶直樹、岩淵好治
2. 発表標題 Cytotrienin Aの合成研究(2)
3. 学会等名 日本薬学会第141年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 永山晶子、黒田麻由、上杉惇一郎、笹野裕介、叶直樹、岩淵好治
2. 発表標題 海洋性アルカロイドchartelline Cベンゼンアナログの合成研究
3. 学会等名 日本薬学会第141年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 笹野裕介、小暮直貴、長澤翔太、笠畑洸希、岩淵好治
2. 発表標題 Chemoselective Aerobic Alcohol Oxidation Using Nitroxyl Radical/Copper Cooperative Catalysis
3. 学会等名 The 27th French-Japanese Symposium on Medical and Fine Chemistry (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 ○笹野裕介、山一蒼仁、田中卓、叶直樹、岩淵好治
2. 発表標題 ニトロキシラジカル/銅触媒的な化学選択的アルコール空気酸化-HWE反応による α -不飽和エステルの擬ワンポット合成
3. 学会等名 第115回有機合成シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 ○笹野裕介、山一蒼仁、田中卓、叶直樹、岩淵好治
2. 発表標題 ニトロキシラジカル/銅触媒的な化学選択的アルコール空気酸化-HWE反応による α -不飽和エステルの擬ワンポット合成
3. 学会等名 第8回JACI/GSCシンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 笹野裕介、 佐々木稜太、笠畑洗希、小暮直貴、長澤翔太、岩淵好治
2. 発表標題 Expansion of Substrate Scope of Nitroxyl Radical/Copper-Catalyzed Aerobic Alcohol Oxidation
3. 学会等名 第4回プロセス化学国際シンポジウム（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 笹野裕介、笠畑洗希、小暮直貴、川島恭平、森聖治、岩淵好治
2. 発表標題 Aerobic Oxidative Kinetic Resolution of Racemic Secondary Alcohols by Chiral Tridentate Nitroxyl Radical/Copper Catalysis
3. 学会等名 化学系学協会東北大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Ryota Sasaki, Yusuke Sasano, Koki Kasabata, Naoki Kogure, Shota Nagasawa, Yoshiharu Iwabuchi
2. 発表標題 Nitroxyl Radical/Copper-Catalyzed Chemoselective Aerobic Oxidation of Divalent Sulfur-Containing Alcohols and Vicinal Amino Alcohols
3. 学会等名 4th International Symposium on Precisely Designed Catalysts with Customized Scaffolding (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yoshiharu Iwabuchi
2. 発表標題 Exploration and Exploitation of AZADO for Highly Selective Catalytic Oxidative Transformations
3. 学会等名 4th International Symposium on Precisely Designed Catalysts with Customized Scaffolding (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 ○佐々木稜太、笹野裕介、山一蒼仁、笠畑洗希、岩淵好治
2. 発表標題 ニトロキシラジカル/銅触媒を用いるアルコール空気酸化反応のビシナルアルコールへの適用
3. 学会等名 第58回日本薬学会東北支部大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 ○山一蒼仁、笹野裕介、田中 卓、叶 直樹、岩淵好治
2. 発表標題 ニトロキシラジカル/銅触媒による第一級アルコール空気酸化反応の条件最適化及びZ選択的HWE反応との連続化
3. 学会等名 日本薬学会第140年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 ○山一蒼仁、笹野裕介、田中 卓、叶 直樹、岩淵好治
2. 発表標題 ニトロキシラジカル/銅触媒による第一級アルコール空気酸化反応の条件最適化及びZ選択的HWE反応との連続化
3. 学会等名 日本薬学会第140年会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

東北大学大学院薬学研究科合成制御化学分野ホームページ http://www.pharm.tohoku.ac.jp/~gousei/synthetic/index.html

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
研究分担者	笹野 裕介 (Sasano Yusuke) (10636400)	東北大学・薬学研究科・講師 (11301)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------