

令和 3 年 6 月 17 日現在

機関番号：16101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K05124

研究課題名(和文) レジン担持アロキサジン型フラビン触媒の開発

研究課題名(英文) Development of resin-supported alloxazine-type flavin catalysts

研究代表者

南川 慶二 (MINAGAWA, Keiji)

徳島大学・教養教育院・教授

研究者番号：70250959

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：我々が既に報告しているレジン担持型イソアロキサジン型フラビン触媒の合成法に基づき、アロキサジン骨格に置換基を有する各種レジン担持アロキサジン型フラビン触媒の一般的な合成手法を確立した。合成した各種レジン担持アロキサジン型フラビン触媒の酸化触媒活性を精査し、アロキサジン骨格上の置換基と触媒活性の相関を明らかにし、各種環境調和型酸素添加反応における実用的な触媒として機能することを示した。レジン担持フラビン触媒合成法確立の過程で、イソアロキサジン骨格に置換基を有する各種4a-ヒドロキシイソアロキサジンの一般的な合成法を確立し、各種環境調和型酸素添加反応における実用的な触媒として機能することを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

化学工業プロセスにおいて多用される酸素添加反応の理想の形は、金属触媒を必要とせず、酸素あるいは過酸化水素を末端酸化剤とする反応である。これらの条件を満たす有機分子酸化触媒として、均一系フラビニウム塩触媒が我々を中心として開発されてきたが、実用的な触媒としてはその取扱いの容易さと合成の簡便さが求められていた。本研究で開発したレジン担持アロキサジン型フラビン触媒および4a-ヒドロキシイソアロキサジン型フラビン触媒は、高い触媒活性に加えて合成の簡便さと取扱いの容易さを兼ね備えた実用的な酸素添加触媒であり、学術的および社会的両面で大きな意義がある。

研究成果の概要(英文)：We have established a general method for preparing a series of resin-supported alloxazine-type flavin catalysts having substituents on the alloxazine skeleton based on the method for preparing resin-supported isoalloxazine-type flavin catalysts that we have already reported. Catalytic activity of a series of resin-supported alloxazine-type flavin catalysts for oxidation reactions was studied, the correlation between the substituents on the alloxazine skeleton and the catalytic activity was clarified, and it was shown that these resin-supported flavin catalysts can be used as practical catalysts in various green oxygenation reactions. In the process of establishing a synthetic method for resin-supported flavin catalysts, a general synthetic method for a series of 4a-hydroxyisoalloxazines having a substituent on the isoalloxazine skeleton was also established, and it was shown that these 4a-hydroxyisoalloxazines can be used as practical catalysts in various green oxygenation reactions.

研究分野：有機材料化学

キーワード：有機分子触媒 酸化触媒 フラビン触媒 高分子担持触媒 酸素酸化反応

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

有機合成化学を駆使した有用物質の製造プロセスにおいて、酸化反応は最も基本的かつ重要な物質変換手法の一つである。環境配慮型技術への進化が強く望まれる昨今、化学量論量の金属酸化物を要する古典的酸化反応に代わり、希少・枯渇資源である重金属に依存せず、無駄な廃棄物を出さず、安全に効率良く行える触媒的酸化反応の開発および実用化が急務である。酸化剤としては、副生成物が水のみである過酸化水素 (H_2O_2) あるいは分子状酸素 (O_2) が理想とされるが、これらを温和な条件で触媒的に活性化できる人工の有機分子は極めて限定的である。一例として、生体内で異物の酸化代謝を司るフラビン酵素の非金属活性部位を模倣して設計されたカチオン性フラビン触媒【図1】があり、これまでに研究代表者らの研究グループを中心として、 H_2O_2 あるいは O_2 を末端酸化剤とする有用なメタルフリー触媒的酸化反応が多数報告されている【参考文献1】、未だ工業化はおろか、ラボスケールでの応用例も殆ど無いのが現状である。

その要因は主に、カチオン性フラビン触媒の合成法と不安定性にある。カチオン性フラビン触媒にはイソアロキサジン型とアロキサジン型がある【図1】が、いずれも合成の最終段階は対応するフラビン骨格の N(5)位エチル化であり、カチオン性の塩として単離するまでの過程において、厳密な不活性雰囲気下での操作や、大量の毒性および爆発性物質の使用が必須であった。実用化を阻むもう一つの要因にフラビン触媒の不安定性と難回収・再利用性がある。一般にカチオン性フラビン触媒は高極性かつ高反応性のため抽出やクロマトグラフィーによる分離が困難な場合が多く、効率的に回収・再利用された例は知られていない。



図1. カチオン性フラビン触媒の構造

このような背景のもと、研究代表者らは2016年に、煩雑な操作や危険な薬品を必要としないイソアロキサジン型フラビン触媒の合成法を開発した【参考文献2】。具体的には、イソアロキサジンの N(5)位還元的エチル化の後、濃度を調整して空気下で撹拌するだけでイソアロキサジニウム塩を定量的に生成し（酸素酸化生成法）、その反応混合液に市販のカチオン交換レジンを通じれば、レジン担持イソアロキサジン型フラビン触媒として簡便にこれを単離精製できること（レジン担持精製法）を示した【図2】。均一系フラビン触媒としては、イソアロキサジン型フラビンとアロキサジン型フラビンの両方が触媒として使用されており、それぞれが特徴的な触媒活性を有しているにもかかわらず、レジン担持アロキサジン型フラビン触媒の合成法の確立とその触媒活性評価は行われていなかった。

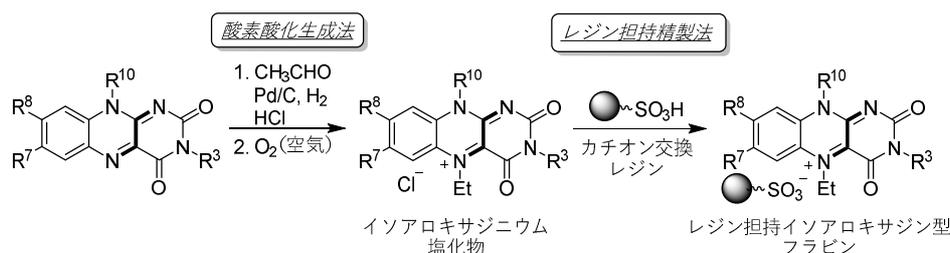


図2. 酸素酸化生成法に続くレジン担持精製法によるレジン担持イソアロキサジン型フラビンの合成

また、レジン担持型イソアロキサジン型触媒は各種酸素酸化反応において高い触媒活性を示したものの、本質的には活性種であるイソアロキサジニウム塩がアニオン性レジンから遊離して機能するため、使用後に回収したレジンの触媒活性は低く、カチオン性フラビン触媒の回収・再利用については未解決であった。

2. 研究の目的

本研究では、研究代表者らが独自に開発した安全・安価・簡便なカチオン性フラビン触媒の調製法【図2】を利用して、各種レジン担持アロキサジン型フラビン触媒の合成法を確立し、それらの酸化触媒としての有用性・実用性を明らかにすることを目的としている。

3. 研究の方法

具体的には第一段階として、(1)研究代表者らが独自に開発したイソアロキサジニウム塩の酸素酸化生成法およびレジン担持精製法【参考文献2, 図2】を類似構造のアロキサジニウム塩の合成に応用し、レジン担持アロキサジン型フラビン触媒の合成法として確立する。第二段階として、(2)既知のメタルフリー触媒的酸化反応へのレジン担持アロキサジン型フラビン触媒の適用を検討した上で、新たな触媒的酸化反応の開発と効率的な触媒再利用について検討し、レジン担持アロキサジン型フラビン触媒が各種有用酸化反応において効果的かつ、これまで開発例の無い回収・再利用可能なカチオン性フラビン触媒として機能することを実証する。最終的には、(3)レジン担持アロキサジン型フラビン触媒を用いるフロー系での酸化反応への展開を達成目標と

し、フラビン触媒の実用化に直結する研究を展開する。

イソアロキサジン型フラビンとアロキサジン型フラビンは分子構造上および触媒作用上の類似点があるが、これらの触媒機能は本質的には似て非なるものであり、互いに相補的である。例えば、環の電子状態が同程度であれば、イソアロキサジン型フラビンはスルフィドの酸化に有効であるのに対し、アロキサジン型フラビンはアミンの酸化により効果的である。ところが、Cibulkaらは、電子不足なアロキサジン型フラビンがスルフィドの酸化においてイソアロキサジン型フラビンに匹敵する触媒活性を示すことを見出し、アロキサジン型フラビンが万能的に機能する可能性を報告している【参考文献 3】。しかし同時に、電子不足になるほど、従来型の触媒合成法ではアロキサジン型フラビンの収率が低下する傾向を示し、最も高い触媒活性を示すアロキサジン型フラビン（図 1：R⁷ = H, R⁸ = CN, R³ = R¹⁰ = CH₃）の収率はわずか 26%であった。これに対し、研究代表者らが開発した酸素酸化生成法およびレジンを担持精製法は、原理的にはあらゆる種類のレジンを担持アロキサジン型フラビンの合成に適用可能である。従って、従来合成が困難だった構造も含め、幅広いアロキサジン型フラビンをレジンを担持アロキサジン型フラビンとして安定的に供給可能な手段が確立されることの意義は極めて大きい。

4. 研究成果

(1) レジンを担持アロキサジン型フラビン触媒の合成と触媒機能の評価【参考文献 4】

研究代表者らが報告しているレジンを担持イソアロキサジン型フラビンの酸素酸化生成法およびレジンを担持精製法【参考文献 2, 図 2】をアロキサジンに適用し、レジンを担持アロキサジン型フラビン触媒 **1a-b** を合成した【図 3】。レジン上に残存するスルホン酸基の影響を最小限にするために、**1a-b** を飽和塩化ナトリウム水溶液で処理して、スルホン酸をスルホン酸ナトリウム塩に変換したレジンを担持アロキサジン型フラビン触媒 **2a-b** を併せて合成した。

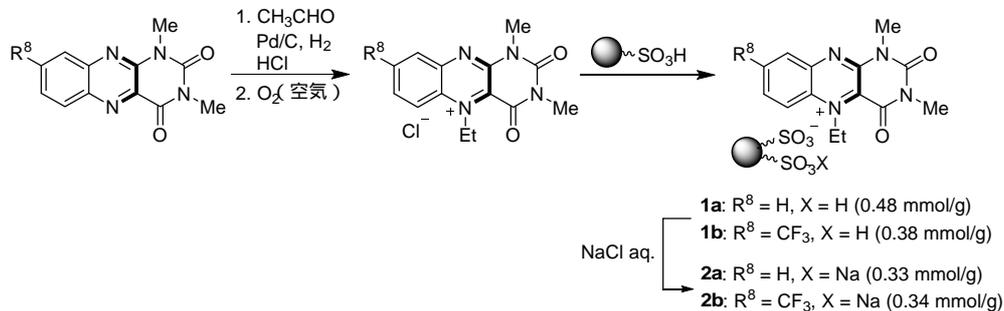


図 3. 酸素酸化生成法に続くレジンを担持精製法によるレジンを担持アロキサジン型フラビンの合成

トリエチルアミンの過酸化水素酸化による *N*-オキシドの生成反応において触媒活性を評価した【表 1】。無触媒では転化率 18%、収率 17%であったのに対し（entry 2）、スルホン酸残基を有する **1a** の存在下では転化率 91%、収率 73%で反応が進行した（entry 1）。触媒を担持していないスルホン酸レジンは転化率 34%、収率 16%であったことから（entry 3）、アロキサジン型フラビンが触媒として機能していることは明らかである。スルホン酸残基をスルホン酸ナトリウムに置き換えた **2a** を触媒とした場合、若干反応は遅くなり 2 時間の反応では転化率 63%、収率 63%であったが、4 時間の反応では転化率 90%、収率 87%となり、**2a** がアミンの過酸化水素酸化反応における実用的な触媒として機能することが明らかとなった（entry 4）。ところが、反応後にろ過により回収した **2a** を触媒として用いた反応では 2 時間の反応で収率 27%となり、アミンの酸化反応においては効率の良い触媒の回収・再利用は達成できなかった。

表 1. トリエチルアミンの触媒的過酸化水素酸化反応

| entry | catalyst | convn (%) ^a | yield (%) ^a |
|----------------|-------------------------|------------------------|------------------------|
| 1 | 1a | 91 | 73 |
| 2 | none | 18 | 17 |
| 3 | resin-SO ₃ H | 34 | 16 |
| 4 | 2a | 63 (90) ^b | 63 (87) ^b |
| 5 ^c | 2a | nd | 27 |

^aNMR yield. ^b4 h. ^cThe catalyst used in entry 4 was reused.

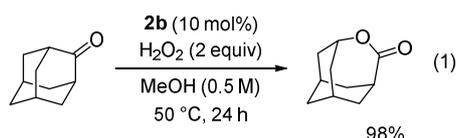
メチル-*p*-トリルスルフィドの過酸化水素酸化により触媒活性を評価した【表 2】。スルホン酸レジン自体が高い触媒活性を示したが（entry 1）、スルホン酸残基をスルホン酸ナトリウムに変換したレジン（entry 2）は無触媒（entry 3）と同程度の結果で、残存するスルホン酸残基をスルホン酸ナトリウムに変換した **2** を触媒とすることにより、アロキサジン型触媒の活性を評価できる。電子吸引性置換基を有するレジンを担持アロキサジン型フラビン **2b** の存在下で反応が定量的に進行するのに対し（entry 4）、**2a** の存在下では転化率 47%、収率 45%となりアロキサジン骨格上の置換基による触媒活性の違いが顕著に観測された（entries 4 and 5）。高濃度条件で触媒 **2b** の回収・再利用を検討したところ、5 回の回収・再利用においても定量的に反応が進行した（entries 6–11）。

同じ反応で 1.1 当量の過酸化水素を酸化剤として、濃度 0.2 M で反応初速度を比較したところ、無触媒条件が 7.0 mmol/h、resin-SO₃Na 存在下では 10 mmol/h に対し、**2a** の存在下では 18 mmol/h、**2b** の存在下では 31 mmol/h となり、レジン担持アロキサジン型フラビン触媒の顕著な触媒効果と骨格上の置換基による触媒活性の違いを明確に示すことができた。

二環性シクロブタノンの Baeyer-Villiger 反応による二環性 γ -ブチロラクトンの生成反応について、2 当量の過酸化水素を酸化剤として、0.2 M の条件で反応の初速度を比較したところ、無触媒条件が 1.3 mmol/h であったのに対し、**2a** の存在下では 9.6 mmol/h、**2b** の存在下では 23 mmol/h、となり、レジン担持アロキサジン型フラビン触媒の顕著な触媒効果とアロキサジン骨格上の置換基による触媒活性の違いを明確に示すことができた。

より活性の高い電子吸引性置換基を有する **2b** を触媒として 0.5 M の条件での反応および回収・再利用を検討した【表 3】。**2b** の存在下で反応は効率よく進行し、6 時間の反応で対応するラクトンが収率 91% で生成した (entry 1)。また、5 回の回収・再利用においても **2b** はその活性を維持し、高い回収・再利用性が確認できた。

2b を触媒とする Baeyer-Villiger 反応をアダマンタノンに適用した。反応は効率よく進行し、対応する 7 員環ラクトンが定量的に生成した【式 1】。

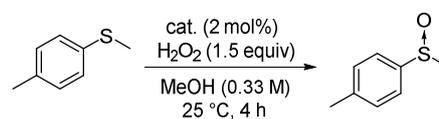


レジン担持アロキサジン型フラビン触媒の回収・再利用性は触媒サイクルから説明することができる【図 4】。フラビン触媒反応における酸化活性種は、レジンに担持されたアロキサジニウム塩 **A** と過酸化水素の反応で生成するヒドロペルオキシアロキサジン **B** であり、これはレジンから遊離して溶液中で機能している。溶液中で **B** は基質に酸素原子を添加した後、ヒドロキシアロキサジン **C** となり、その後、酸の作用による脱水過程を経てアロキサジニウム塩 **A** となり、この形でのみレジン上に担持されている。従って、アミンの酸化反応などの塩基性条件の反応では、フラビン触媒はその多くが溶液中に存在してレジン上には存在せず、回収・再利用には適していない。一方、スルフィドの酸化反応や Baeyer-Villiger 反応では、反応系が塩基性ではないため、触媒の多くがアロキサジニウム塩 **A** としてレジン上に存在しており、高い回収・再利用性が実現できたと考えられる。

(2) 4a-ヒドロキシイソアロキサジンの合成と触媒機能の評価【参考文献 5】

イソアロキサジン型フラビン触媒の触媒サイクルでは、【図 4】と類似のイソアロキサジニウム塩 **D**、4a-ヒドロペルオキシ体 **E**、4a-ヒドロキシ体 **F**、ジヒドロ体 **G** が触媒サイクルを形成しており【図 5】、原理的にはいずれの化合物も触媒前駆体として利用可能である。研究代表者らは、イソアロキサジン型フラビン触媒の簡便で安定した供給法としてイソアロキサジニウム塩の酸素酸化生成法およびレジン担持精製法【図 2】を開発し、この手法をレジン担持アロキサジン型フラビン触媒の合成に応用してきた【成果(1)】。この過程で、酸素酸化生成法で得られるイソア

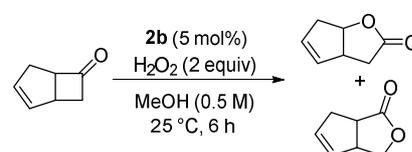
表 2. メチル-*p*-トリルスルフィドの触媒的過酸化水素酸化反応



| entry | catalyst | convn (%) ^a | yield (%) ^a |
|-----------------|--------------------------|------------------------|------------------------|
| 1 | resin-SO ₃ H | 97 | 97 |
| 2 | resin-SO ₃ Na | 40 | 35 |
| 3 | none | 35 | 34 |
| 4 | 2b | 100 | 99 |
| 5 | 2a | 47 | 45 |
| 6 ^b | 2b | nd | 99 |
| 7 ^b | (1st reuse) | nd | 98 |
| 8 ^b | (2nd reuse) | nd | 98 |
| 9 ^b | (3rd reuse) | nd | 98 |
| 10 ^b | (4th reuse) | nd | 97 |
| 11 ^b | (5th reuse) | nd | 99 |

^aH NMR yield. ^bcat. (5 mol%), 1 M.

表 3. シクロブタノンの触媒的過酸化水素酸化反応



| entry | yield (%) ^a |
|---------------|------------------------|
| 1 | 91 |
| 2 (1st reuse) | 91 |
| 3 (2nd reuse) | 90 |
| 4 (3rd reuse) | 92 |
| 5 (4th reuse) | 92 |
| 6 (5th reuse) | 91 |

^aH NMR yield.

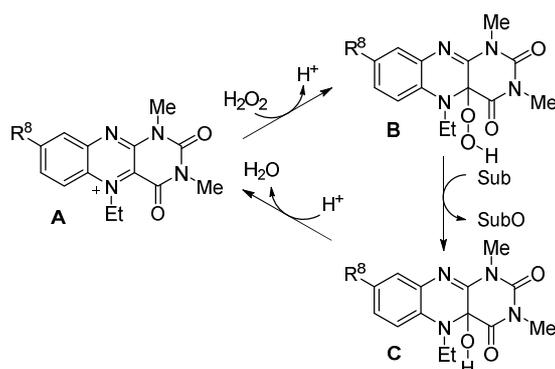


図 4. アロキサジン型フラビンの触媒サイクル

ロキサジニウム塩化物水溶液の pH を調整することにより、4a-ヒドロキシイソアロキサジン F の効率の良い生成法を開発した。

ルミフラビンに対し、イソアロキサジニウム塩の酸素酸化生成法【図 2】を適用し、得られたイソアロキサジニウム塩化物水溶液に Na₂HPO₄ 水溶液を加えて pH を 6.2 に調整した後、激しく攪拌すると 4a-ヒドロキシイソアロキサジン 3 が黄緑色の固体として析出した【図 6】。本法はスケールアップも可能で、15 mmol スケールの反応においても 3 が 49% の単離収率で得られた。

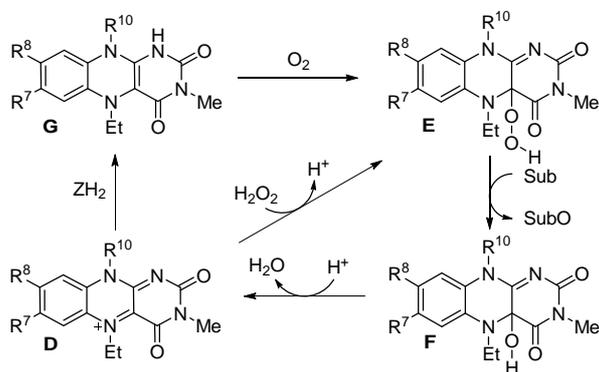


図 5. イソアロキサジン型フラビンの触媒サイクル

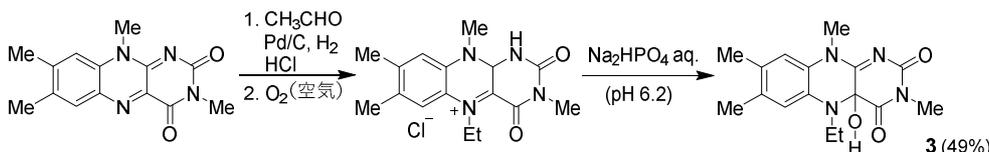
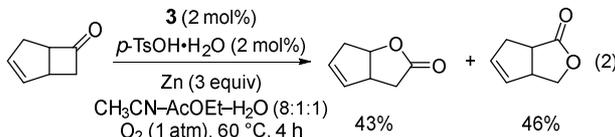


図 6. 酸素酸化生成法に続く水和による 4a-ヒドロキシイソアロキサジンの合成

3 を触媒とする酸素酸化 Baeyer-Villiger 反応を検討した。二環性のシクロブタノンに対して、2 mol% の 3 と 2 mol% の *p*-TsOH の存在下、3 当量の亜鉛粉末を還元剤として、アセトニトリル 酢酸エチル 水 (8:1:1) の混合溶媒中、一気圧の酸素雰囲気下、60 °C で 4 時間反応させたところ、反応は効率よく進行し、異性体の関係にある二種類の γ -ブチロラクトンがそれぞれ 43%、46% の収率で生成した【式 2】。*p*-TsOH は触媒サイクル中【図 5】の 4a-ヒドロキシイソアロキサジン F からイソアロキサジニウム塩 D への変換を促進しており、*p*-TsOH がいない条件では転化率 25% となる。



スルフィドの酸素酸化反応における 4a-ヒドロキシフラビン 3 の触媒活性を検討した。チオアニソールに対して 5 mol% の 3 の存在下、ヒドラジン水和物を還元剤として、0.5 M のトリフルオロエタノール溶媒中、35 °C で 4 時間攪拌して転化率を評価した。ヒドラジンの当量数が反応に大きな影響を及ぼし、1.0 当量での収率 63% に対し、1.5 当量で反応は定量的に進行した。一方で、スルフィドの酸化反応では *p*-TsOH などの酸の添加は効果的ではないことも明らかとなった。また、6 か月間保管した触媒 3 を使用した反応も定量的に進行し、4a-ヒドロキシイソアロキサジンは高い安定性を示す実用的な触媒であることを示した。

最適化した条件で、3 を触媒とする各種スルフィドの酸素酸化反応を検討した結果、相当するスルホキドを効率よく与えることを明らかとし、反応の一般性を示すことができた【図 7】。

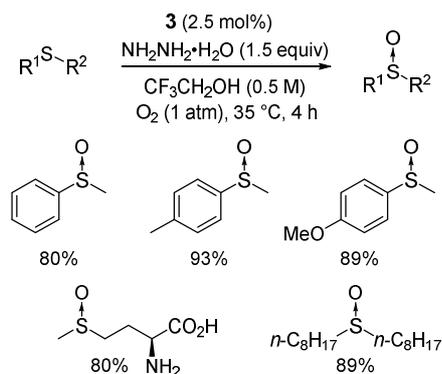


図 7. スルフィドの触媒的過酸化水素酸化反応

(3) まとめ

当初設定した目標のうち、レジン担持アロキサジン型フラビン触媒の合成の確立、および、各種有用酸化反応における触媒活性と回収・再利用性の検証を研究期間内に達成し、加えて、4a-ヒドロキシイソアロキサジンの合成法を確立し、その触媒活性を検証した。フロー系酸化反応への展開は未達成であるが、再利用性の検証などその可能性を示すことができた。

〔参考文献〕

1. H. Iida, Y. Imada, S.-I. Murahashi, *Org. Biomol. Chem.*, **15**, 7599–7613 (2015).
2. Y. Arakawa, T. Oonishi, T. Kohda, K. Minagawa, Y. Imada, *ChemSusChem*, **9**, 2769–2773 (2016).
3. P. Měnová, H. Dvořáková, V. Eigner, J. Ludvík, R. Cibulka, *Adv. Synth. Catal.*, **355**, 3451–3462 (2013).
4. Y. Arakawa, T. Kawahara, K. Minagawa, Y. Imada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **94** (2021) *in press*.
5. T. Oonishi, T. Kawahara, Y. Arakawa, K. Minagawa, Y. Imada, *Eur. J. Org. Chem.*, **2019**, 1791–1795 (2019).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 8件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 8件）

| | |
|---|-------------------------------|
| 1. 著者名 Tagami Takuma, Arakawa Yukihiro, Minagawa Keiji, Imada Yasushi | 4. 巻 21 |
| 2. 論文標題 Efficient Use of Photons in Photoredox/Enamine Dual Catalysis with a Peptide-Bridged Flavin-Amine Hybrid | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 Organic Letters | 6. 最初と最後の頁 6978 ~ 6982 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.orglett.9b02567 | 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 Arakawa Yukihiro, Sato Fumiaki, Ariki Kenta, Minagawa Keiji, Imada Yasushi | 4. 巻 61 |
| 2. 論文標題 Preparation of flavin-containing mesoporous network polymers and their catalysis | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 Tetrahedron Letters | 6. 最初と最後の頁 151710 ~ 151710 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.tetlet.2020.151710 | 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 Arakawa Yukihiro, Minagawa Keiji, Imada Yasushi | 4. 巻 50 |
| 2. 論文標題 Advanced flavin catalysts elaborated with polymers | 5. 発行年 2018年 |
| 3. 雑誌名 Polymer Journal | 6. 最初と最後の頁 941 ~ 949 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41428-018-0089-8 | 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 Yamanomoto Ken, Kita Hazuki, Arakawa Yukihiro, Minagawa Keiji, Imada Yasushi | 4. 巻 72 |
| 2. 論文標題 Enzyme-like Regiodivergent Behavior of a Flavopeptide Catalyst in Aerobic Baeyer-Villiger Oxidation | 5. 発行年 2018年 |
| 3. 雑誌名 CHIMIA International Journal for Chemistry | 6. 最初と最後の頁 866 ~ 869 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2533/chimia.2018.866 | 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 Onishi Takahiro, Kawahara Takayuki, Arakawa Yukihiro, Minagawa Keiji, Imada Yasushi | 4. 巻 2019 |
| 2. 論文標題 Greener Preparation of 5-Ethyl-4a-hydroxyisoalloxazine and Its Use for Catalytic Aerobic Oxygenations | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 European Journal of Organic Chemistry | 6. 最初と最後の頁 1791 ~ 1795 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ejoc.201801865 | 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 Arakawa Yukihiro, Ueta Shun, Okamoto Takuma, Minagawa Keiji, Imada Yasushi | 4. 巻 31 |
| 2. 論文標題 Nucleophilic Addition to Nitrones Using a Flow Microreactor | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 Synlett | 6. 最初と最後の頁 866 ~ 870 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1055/s-0039-1691601 | 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 Arakawa Yukihiro, Mihara Tomohiro, Fujii Hiroki, Minagawa Keiji, Imada Yasushi | 4. 巻 56 |
| 2. 論文標題 An uncommon use of irradiated flavins: Broensted acid catalysis | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 Chemical Communications | 6. 最初と最後の頁 5661 ~ 5664 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0CC01960G | 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 Arakawa Yukihiro, Kawahara Takayuki, Minagawa Keiji, Imada Yasushi | 4. 巻 94 |
| 2. 論文標題 Alloxazinium-Resins as Readily Available and Reusable Oxidation Catalysts | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan | 6. 最初と最後の頁 - |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20210096 | 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7件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件）

| |
|---------------------------------------|
| 1. 発表者名 大内幸一, 荒川幸弘, 南川慶二, 今田泰嗣 |
| 2. 発表標題 LDH固定化イソアロキサジン触媒の合成とその触媒作用 |
| 3. 学会等名 2019年日本化学会中国四国支部大会徳島大会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Naoki Hasegawa, Yukihiro Arakawa, Keiji Minagawa, Yasushi Imada |
| 2. 発表標題 Nucleophilic Addition of Vinyl Ethers to a Flavinium Salt |
| 3. 学会等名 The 6th International Forum on Advanced Technologies 2020 (IFAT 2020) (国際学会) |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Takahiro Oonishi, Takayuki Kawahara, Yukihiro Arakawa, Keiji Minagawa, Yasushi Imada |
| 2. 発表標題 Practical Preparation of N5-Ethylated Flavin Catalysts |
| 3. 学会等名 The 14th International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry (IKCOC-14) (国際学会) |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 川崎康平, 荒川幸弘, 南川慶二, 今田泰嗣 |
| 2. 発表標題 高分子担持型N5位エチル化フラビンの合成とその触媒作用 |
| 3. 学会等名 2018年日本化学会中国四国支部大会 |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 川原孝之, 大西崇裕, 荒川幸弘, 南川慶二, 今田泰嗣 |
| 2. 発表標題 N5-エチル-4a-ヒドロキシイソアロキサジンの実用的合成法とその酸素酸化触媒機能 |
| 3. 学会等名 日本化学会第99春季年会 |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|--------------------------------------|
| 1. 発表者名 坂東新之助, 荒川幸弘, 南川慶二, 今田泰嗣 |
| 2. 発表標題 空気酸化 樹脂担持法による新規フラビニウム塩の合成 |
| 3. 学会等名 第35回中国四国地区高分子若手研究会 |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 三好正敏, 荒川幸弘, 南川慶二, 今田泰嗣 |
| 2. 発表標題 1,2-ビス(アルキルアミド)シクロヘキサンのゲル化を利用した含フラビン物理ゲルの物性評価 |
| 3. 学会等名 第35回中国四国地区高分子若手研究会 |
| 4. 発表年 2020年 |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

徳島大学大学院社会産業理工学研究部応用化学系物質合成化学A3講座ホームページ
<http://www.chem.tokushima-u.ac.jp/A3/research.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 | 今田 泰嗣 (IMADA Yasushi) (60183191) | 徳島大学・大学院社会産業理工学研究部(理工学域)・教授 (16101) | |
| 研究分担者 | 荒川 幸弘 (ARAKAWA Yukihiro) (70709203) | 徳島大学・大学院社会産業理工学研究部(理工学域)・助教 (16101) | |

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 |
|---------|---------|
| | |