

令和 5 年 6 月 1 日現在

機関番号：24405

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2019～2022

課題番号：19H02756

研究課題名(和文)メタルフリー触媒によるイミン化合物群のグリーン合成と先端色素・医薬品創出への応用

研究課題名(英文) Synthesis of imine derivatives using metal-free catalyst and their application to advanced dyes and medicines

研究代表者

小川 昭弥 (Ogawa, Akiya)

大阪公立大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：30183031

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 10,000,000円

研究成果の概要(和文)：サリチル酸誘導体を有機触媒とするアミン類の常圧酸素(空気)酸化法は、温和な条件下でイミン類を高効率で調製することが可能であり、さらに反応系がシンプルであるためイミンを鍵中間体とする機能性色素や先端医薬品分子のone-pot合成に優れていることが見出された。すなわち、本酸化法を利用することで、青色色素のメタルフリー合成に成功するとともに、3置換ピリジン類のメタルフリー合成に応用し、遺伝情報転写過程を制御可能なグアニン四重鎖認識分子の短縮合成に成功した。さらにイミンを鍵中間体とする多成分カップリング反応や多段階縮合反応に応用し、ジペプチドやキナゾリン等の医薬品分子のone-pot合成に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

学術的意義：酸化反応は発熱反応であるため制御が困難であり、触媒化に際しては触媒の酸化による失活やリサイクル利用が困難な場合が多い。本研究では温和な反応条件で機能する有機触媒の開発に成功し、選択性とリサイクル利用に関する新方法論を明らかにし、機能性色素や先端医薬品の革新的調製法に展開している。

社会的意義：機能性青色色素を環境調和性酸化法で製造することで、国内での製造を可能にすることが期待される。医薬品分子の合成では、原子効率が低く資源の有効利用が立ち遅れているが、本メタルフリーone-pot法を行うことで、単離精製回数を減らすとともに、多段階・多成分反応の短工程化プロセスに成功している。

研究成果の概要(英文)：Atmospheric oxygen (air) oxidation of amines using a salicylic acid derivative as an organic catalyst can produce imines with high efficiency under mild conditions. Owing to the simple reaction system using imine as a key intermediate, this organocatalytic oxidation is excellent for one-pot synthesis of functional blue dye. In this study, we have also succeeded in metal-free one-pot synthesis of dipeptides by the Ugi reaction, a multi-component coupling reaction. In addition, metal-free one-pot multi-step synthesis of the quinazoline skeleton, one of the basic nitrogen-containing heterocycles for pharmaceuticals, is successfully developed. Furthermore, we also succeeded in the metal-free synthesis of trisubstituted pyridines, which could be applied to the short synthesis of guanine quadruplex recognition molecules that can control the transcription process of genetic information.

研究分野：有機合成化学

キーワード：メタルフリー触媒系 one-potプロセス 医薬品分子短縮合成 機能性青色色素 常圧酸素(空気)酸化法 環境調和性 イミン鍵中間体 リサイクル触媒

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

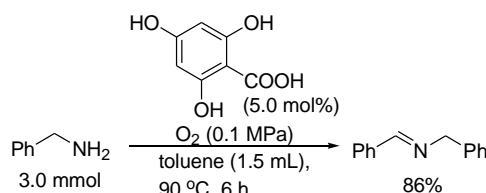
トリアリールメタン系青色色素は、鮮明で発色が高いという優れた特性を有し、各種塗料、油性および水性インキ、カラーフィルター用インキなど幅広い用途に使用されている。しかし、トリアリールメタン系色素の製造には、従来、有毒な重金属酸化剤が使用され、環境負荷の大きなプロセスとなっている。最近では、金属触媒による合成法が提案されているが、医薬品や電子材料等への利用では、金属触媒の混入や回収・無害化に多大なコストと手間を要する。このため、先進国では環境問題の観点から国内での製造は困難であり、中国などの河川を汚染しつつ製造した青色色素を先進国が購入するという構図となっており、地球規模では好ましくないプロセスとなっている。そこでこれらの問題を解決するために、環境に調和した酸化プロセスを創生し、環境負荷のない青色色素製造法を確立することが強く望まれている。

一方、医薬品分子の製造についても資源の有効利用という観点から環境調和性の向上が強く求められている領域である。すなわち、複雑な医薬品分子を合成するために、多段階の合成プロセスが必要となり、数多くの単離精製工程を必要とすることから、廃棄される分子が多く、結果として原子効率が低くなる。この問題を解決するには、多段階反応の one-pot 化と多成分反応に対する許容性を有する合成手法の確立が強く望まれている。

2. 研究の目的

機能的青色色素の基盤骨格となるトリアリールメタン誘導体の合成では、アニリン誘導体のカルボニル化合物またはその類縁体への求核反応が利用されており、一方、先端医薬品分子には窒素が組み込まれた分子群の迅速合成が重要である。いずれの場合にも、イミンを調製できる環境調和型合成手法が確立できれば問題の解決につながると期待される。さらにイミンの原料としてアミンを想定した場合には、アミンのイミンへのグリーン酸化法を確立すればよいと考えられる。環境調和型酸化プロセスでは、1) 反応剤の触媒化とリサイクル利用、2) 共酸化剤として、水以外の廃棄物を出さない酸素(空気)や過酸化水素の利用、3) 生成物への金属残渣の混入を避けるために有機触媒の活用、4) one-pot 化に許容な、温和な反応条件下で進行するシンプルな反応系の確立、5) リサイクル可能な溶媒の選択または無尽蔵な資源である水の利用などが考えられる。

最近、われわれは、上記指針に基づき、サリチル酸誘導体を有機触媒に用い、常圧の酸素雰囲気下(または大気下)トルエン溶媒中でアミン類の酸化的カップリング反応が良好に進行し、対応する *N*-置換イミンが高収率で合成可能なことを見出した(右図: Ogawa, A. et al. *ACS Omega*, 2016, 1, 799)。本手法は、反応系がシンプルで安全性が高いこと、メタルフリーかつ温和な条件下で進行すること、溶媒のトルエンが工業的なリサイクル利用法が確立されていることなどから、環境調和型のイミン合成法として優れたパフォーマンスを備えている。そこで本研究では、このサリチル酸誘導体触媒による酸化的イミン合成法に、イミンと反応させたい基質を添加することで、イミンを鍵中間体とする one-pot 合成により、含窒素ヘテロ環化合物などの有用有機分子の環境調和型合成法を確立する。さらに、本サリチル酸誘導体触媒-酸素酸化手法を応用することで、青色色素の環境調和型の合成法ならびに先端医薬品分子の one-pot 合成プロセスを確立する。



3. 研究の方法

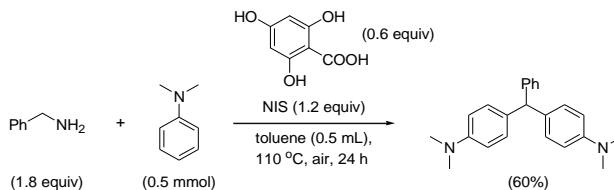
3-1. 機能的青色色素の環境調和型合成

ベンジルアミンとアニリンとの酸化的カップリング反応により、アミノ基を有するトリアリールメタン誘導体を合成し(第1段目)、次いでこれをクロラニルで酸化すること(第2段目)で、非

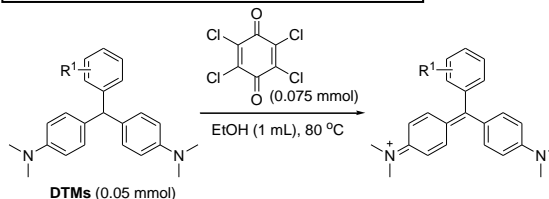
金属反応系による青色色素の合成を目指す。第2段目の酸化過程については、われわれが以前に開発した銅触媒と過酸化水素を用いる水溶媒中での酸化反応(特開 2017-104861)で、別途調製したトリアリールメタン誘導体を用いて容易に酸化が進行することをすでに明らかにしている。

今回はメタルフリー条件を重視することから、クロラニルによる酸化法で代用する。従って、本研究では、サリチル酸誘導体である2,4,6-トリヒドロキシ安息香酸を有機触媒に用いて、ベンジルアミンとアニリンとの酸化的カップリング反応の開発に挑戦する。まず、非金属系の共酸化剤の最適化を行い、次いで工業化が可能な溶媒の最適化、温度等の反応条件について詳細に検討し、安全で環境にやさしい非金属酸化触媒系を明らかにする。

第1段目：トリアリールメタン



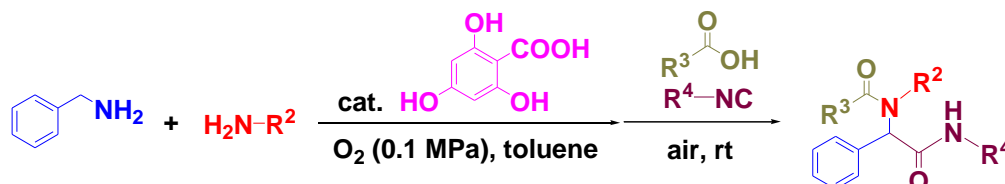
第2段目：酸化による青色色素



金属触媒を用いない本手法は、触媒が官能基により被毒化される危険性がないため、官能基許容性が高く、官能基の自在調整を可能にするトリアリールメタン類の合成が可能となる。この結果、官能基の電子的な効果により、色調が制御でき、一方、オルト位への各種置換基の導入は色素の堅牢性を大きく向上することが期待される。さらに、反応経路に関する予備的な実験結果により、安定なラジカル種を確認しており、安定ラジカル種(g値:2.003)を鍵活性種とする酸化反応として学術的にも大きな波及性を有している。

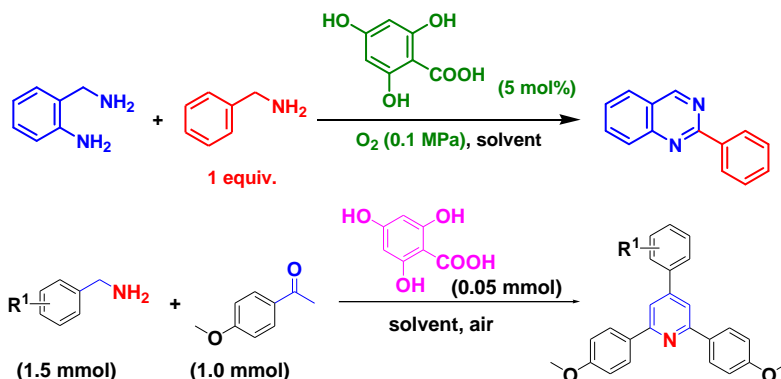
3-2. 先端医薬品分子の環境調和型合成

医薬品分子を、廃棄物を大きく削減して合成するために、多段階反応の one-pot 化を確立し、単離精製の回数を極力少なくして原子効率を高めるとともに、コストと手間の削減を目指す。さらに、われわれの開発したサリチル酸誘導体を有機触媒とする常圧酸素(空気)酸化法が多成分反応に応用可能かについて明らかにし、先端医薬品分子の短縮合成を確立する。



まず多成分反応である Ugi 反応に着目し、2 種類のアミンの酸化的カップリングによる非対称イミンを系中で調製し、さらにイソシアニドとカルボン酸との反応により、医薬品基盤分子のジペプチドの合成を行い、多段階反応の one-pot 化に必要なノウハウを取得する。

次に、多段階反応の one-pot 化の例として、ベンジルアミンと *o*-アミノベンジルアミンとの縮合反応によるキナゾリン誘導体の合成を検討する。ここで重要なことは、2 種類のベンジルアミンのうち、オルト



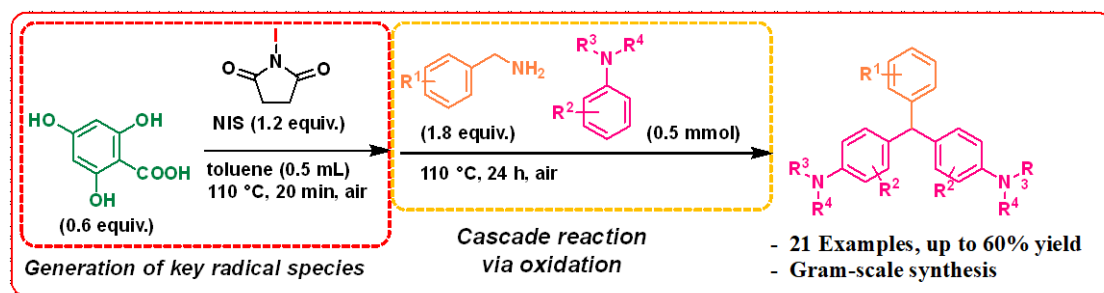
位が無置換なベンジルアミンを高選択的に酸化しないとキナゾリン誘導体は得られない。既存の触媒系ではこの選択性が低いため、オルト位が無置換なベンジルアミンを過剰に用いる

ことにより選択性を出そうとしているが、この方法では過剰のベンジルアミンが廃棄物となるため、高い原子効率を望めない。サリチル酸誘導体触媒が基質選択的な酸化反応を誘起させることができるのかについて詳細に検討したい。さらに、遺伝情報の転写過程を制御可能なグアニン四重鎖認識分子の短縮合成を検討する。この目的のため、ベンジルアミンとアセトフェノンからの酸化的縮合による3置換ピリジン類のメタルフリー合成を確立する。

4. 研究成果

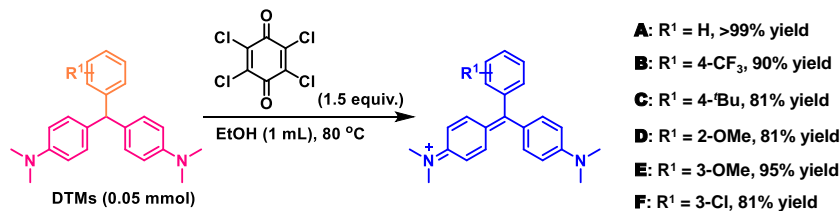
4-1. 機能性青色色素の環境調和型合成

空気雰囲気下、サリチル酸誘導体を有機触媒に用いたベンジルアミンとアニリンの酸化的カップリング反応について、反応条件を詳細に検討したところ、添加剤に *N*-ヨードスクシンイミド (NIS) を用いたところ、イミンへの酸化が良好に進行し、さらにイミンにアニリンを求核攻撃させることで、アミノ基が置換したトリアリールメタンが中程度の収率で生成することを見出した。

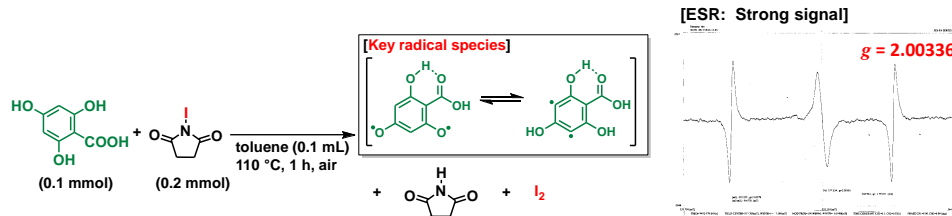


この手法は種々の置換ベンジルアミンやアニリンに適用することが可能であり、20種類程度のトリアリールメタン類を選択的に合成できることを見出した。さらに本手法はスケールアップが可能であり、グラムスケールでのトリアリールメタン類の合成にも成功した。本手法により合成されたトリアリールメタン類はクロラニルで酸化することで、青色色素に良好に変換され、すべての過程をメタルフリー条件で達成することが可能となった。既存法では毒性の高い重金属酸化剤を量論量またはそれ以上用いて生産されているため、環境への負荷が大きなプロセスであったが、本研究で明らかとなったトリアリールメタン合成法では、無尽蔵な空気を酸化剤とし、有機触媒によりメタルフリー条件下でトリアリールメタンのグラムスケール合成が可能なることから、国内で安全に青色色素を合成可能と期待される。さらに、添加剤である NIS

の役割について ESR を用いて検討したところ、NIS によってサリチル酸誘導体が酸化されて右図に示すラジカル種を



ジカル種を発生し、これがベンジルアミンの酸化に寄与



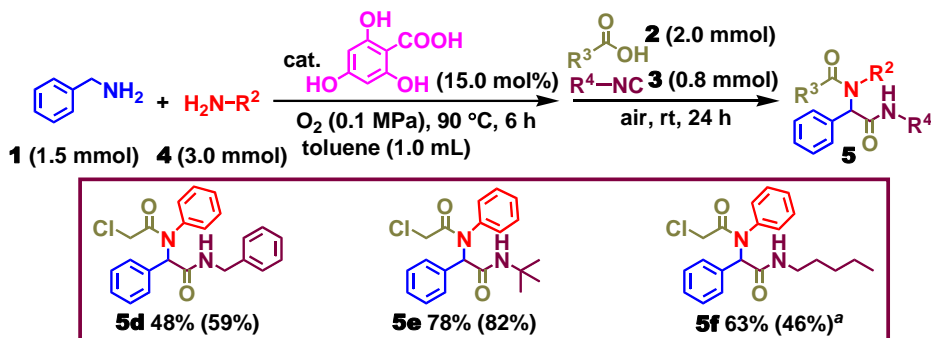
しているものと推測され、学術的にも興味深い触媒系であることが明らかになった。

4-2. 先端医薬品分子の環境調和型合成

前述の青色色素合成の検討で明らかとなったサリチル酸を有機触媒として用いる常圧空気酸化法は、アミンからイミンをグリーン酸化により発生できる革新的な反応系と考えられる。イミン類は医薬品分子の合成中間体として極めて重要であり、これまでは主にカルボニル化合物とアミンからの脱水縮合によって合成・単離されて利用されてきた。しかしながら不安定

なイミンでは単離精製の段階で分解することが多く、医薬品合成に利用できるイミンの種類は限定されていた。これに対して、本研究で明らかにした有機触媒による常圧酸素(空気)酸化法は、反応系がシンプルでかつ反応条件が温和であることから、イミンを単離せずに直接 one-pot で他の基質に反応させることで、医薬品分子の革新的な短縮合成が可能になると期待される。そこで、多成分反応についてイミンを鍵中間体とする one-pot 合成が可能かを確かめる目的で、代表的な多成分反応である Ugi 反応を取り上げ、グリーン酸化法によるジペプチドの one-pot 合成を検討した。次式に示すように、ベンジルアミンと他のアミンとの酸化的クロスカップリング反応によりイミンを系中で発生させ、これにカルボン酸とイソシアニドを one-pot で反応させてジペプチドの合成を行った。反応条件を最適化した結果、ジペプチドが中程度から良好な収率で選択的に合成できることを見出した。

この結果に勇気づけられて、われわれは次に多段階反応を要するキナゾリン合成の one-pot 化に挑戦した。キナゾリン

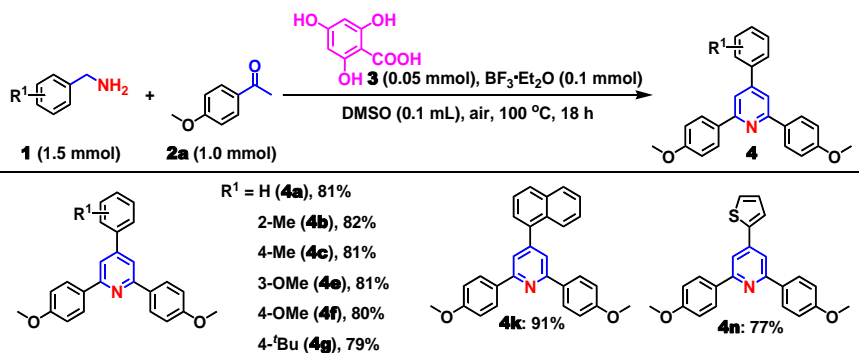


*Isolated yields based on substrate **3** (¹H NMR yields).

^aCH₃OH (1.0 mL) was used as solvent for Ugi reaction.

合成では、(1)ベンジルアミンの選択的な酸化的イミノ化、(2)生成したイミンの *o*-アミノベンジルアミンとの縮合反応、(3)分子内環化反応、および(4)酸化的芳香族化の 4 段階の反応によって構成されている。現在、反応条件の最適化を詳細に検討しており、ある程度の one-pot 化が可能であることを見出している。今後はこの反応の環境調和性を高めることに主眼を置いて研究を続行したいと考えている。

以上のように、多段階反応の one-pot 化についてもある程度の目途がたったので、次に先端医薬品として注目を集めているグアニン四重鎖認識分子の短縮合成を検討する。グアニン四重鎖認識分子は遺伝情報の転写過程を制御可能な分子であり、その基盤骨格は3置換ピリジン構造を有している。下図に示すように、3置換ピリジン類もイミンを鍵中間体として、アセトフェンのエノラートと反応させることにより合成可能である。そこで、3置換ピリジンの one-pot 合成について詳細に検討した結果、次ページに示すように、ルイス酸として BF₃·Et₂O を添加して、極性溶媒中で空気酸化を行うことで、3置換ピリジンが良好な収率で生成することを見出した。本反応はヘテロ芳香族であるチオフェンが存在しても良好に進行する。置換基に関する許容性も高く、今後はアミノ基を置換基に有する3置換ピリジンの合成に応用し、さらに、そのアミノ基を手掛かりにグアニン四重鎖認識分子の短縮合成に展開する。



Isolated yields based on substrate **2a**.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計22件（うち査読付論文 21件 / うち国際共著 6件 / うちオープンアクセス 9件）

1. 著者名 Tran Dat Phuc, Sato Yuki, Yamamoto Yuki, Kawaguchi Shin-ichi, Kodama Shintaro, Nomoto Akihiro, Ogawa Akiya	4. 巻 47
2. 論文標題 Photoinduced selective hydrophosphinylation of allylic compounds with diphenylphosphine oxide leading to α -functionalized P-ligand precursors	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Research on Chemical Intermediates	6. 最初と最後の頁 3067 ~ 3078
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s11164-021-04433-7	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 Tran Dat Phuc, Sato Yuki, Yamamoto Yuki, Kawaguchi Shin-ichi, Kodama Shintaro, Nomoto Akihiro, Ogawa Akiya	4. 巻 17
2. 論文標題 Highly regio- and stereoselective phosphinylphosphination of terminal alkynes with tetraphenyldiphosphine monoxide under radical conditions	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Beilstein Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 866 ~ 872
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3762/bjoc.17.72	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 該当する
1. 著者名 Kodama Shintaro, Yamamoto Yuki, Kobiki Yohsuke, Matsubara Hitomi, Tran Cong Chi, Kawaguchi Shin-ichi, Nomoto Akihiro, Ogawa Akiya	4. 巻 14
2. 論文標題 Transition-Metal-Catalyzed Diarylation of Isocyanides with Triarylbi-muthines for the Selective Synthesis of Imine Derivatives	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Materials	6. 最初と最後の頁 4271 ~ 4271
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/ma14154271	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 該当する
1. 著者名 Yamamoto Yuki, Kodama Shintaro, Nishimura Riku, Nomoto Akihiro, Ueshima Michio, Ogawa Akiya	4. 巻 86
2. 論文標題 One-Pot Construction of Diverse β -Lactam Scaffolds via the Green Oxidation of Amines and Its Application to the Diastereoselective Synthesis of β -Amino Acids	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 11571 ~ 11582
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.joc.1c01128	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 Hung Vu Thai, Tran Cong Chi, Yamamoto Yuki, Kodama Shintaro, Nomoto Akihiro, Ogawa Akiya	4. 巻 26
2. 論文標題 Clarification on the Reactivity of Diaryl Diselenides toward Hexacyclohexyldilead under Light	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Molecules	6. 最初と最後の頁 6265 ~ 6265
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/molecules26206265	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 該当する

1. 著者名 Yamamoto Yuki, Tabuchi Akihiro, Hosono Kazumi, Ochi Takanori, Yamazaki Kento, Kodama Shintaro, Nomoto Akihiro, Ogawa Akiya	4. 巻 17
2. 論文標題 A two-phase bromination process using tetraalkylammonium hydroxide for the practical synthesis of α -bromolactones from lactones	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Beilstein Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 2906 ~ 2914
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3762/bjoc.17.198	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 Yamamoto Yuki, Ota Miyuto, Kodama Shintaro, Ueshima Michio, Nomoto Akihiro, Ogawa Akiya, Furuya Mitsunori, Kawakami Kiminori	4. 巻 6
2. 論文標題 Excellent Catalytic Performances of a Au/C α CuO Binary System in the Selective Oxidation of Benzylamines to Imines under Atmospheric Oxygen	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 34339 ~ 34346
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.1c04046	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 Yamamoto Yuki, Sato Fumiya, Chen Qiqi, Kodama Shintaro, Nomoto Akihiro, Ogawa Akiya	4. 巻 27
2. 論文標題 Transition-Metal-Free Synthesis of Unsymmetrical Diaryl Tellurides via SH ₂ Reaction of Aryl Radicals on Tellurium	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Molecules	6. 最初と最後の頁 809 ~ 809
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/molecules27030809	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 Yamamoto Yuki, Tanaka Ryo, Kodama Shintaro, Nomoto Akihiro, Ogawa Akiya	4. 巻 27
2. 論文標題 Photoinduced Bisphosphination of Alkynes with Phosphorus Interelement Compounds and Its Application to Double-Bond Isomerization	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Molecules	6. 最初と最後の頁 1284 ~ 1284
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/molecules27041284	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 Yamamoto Yuki, Yamakawa Chihiro, Nishimura Riku, Dong Chun-Ping, Kodama Shintaro, Nomoto Akihiro, Ueshima Michio, Ogawa Akiya	4. 巻 9
2. 論文標題 Metal-Free Synthesis of 2-Substituted Quinazolines via Green Oxidation of o-Aminobenzylamines: Practical Construction of N-Containing Heterocycles Based on a Salicylic Acid-Catalyzed Oxidation System	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Frontiers in Chemistry	6. 最初と最後の頁 1 ~ 11
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3389/fchem.2021.822841	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 Phuc Tran Dat, Nomoto Akihiro, Mita Soichiro, Dong Chun-ping, Kodama Shintaro, Mizuno Takumi, Ogawa Akiya	4. 巻 61
2. 論文標題 Metal- and base-free synthesis of aryl bromides from arylhydrazines	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Tetrahedron Letters	6. 最初と最後の頁 151959 ~ 151959
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.tetlet.2020.151959	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 Tran Cong Chi, Kawaguchi Shin-ichi, Sato Fumiya, Nomoto Akihiro, Ogawa Akiya	4. 巻 85
2. 論文標題 Photoinduced Cyclizations of o-Diisocyanoarenes with Organic Diselenides and Thiols that Afford Chalcogenated Quinoxalines	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 7258 ~ 7266
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.joc.0c00647	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 Yamamoto Yuki, Kawaguchi Shin-ichi, Kodama Shintaro, Nomoto Akihiro, Ogawa Akiya	4. 巻 24
2. 論文標題 Highly Selective Hydroiodination of Carbon-Carbon Double or Triple Bonds	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Current Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 2153 ~ 2168
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2174/1385272824666191227111257	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 Yuki, Kawaguchi Shin-ichi, Nishimura Misaki, Sato Yuki, Shimada Yoshihisa, Tabuchi Akihiro, Nomoto Akihiro, Ogawa Akiya	4. 巻 85
2. 論文標題 Phosphorus-Recycling Wittig Reaction: Design and Facile Synthesis of a Fluorous Phosphine and Its Reusable Process in the Wittig Reaction	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 14684 ~ 14696
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.joc.0c01926	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 Yuki, Tanaka Ryo, Ota Miyuto, Nishimura Misaki, Tran Cong Chi, Kawaguchi Shin-ichi, Kodama Shintaro, Nomoto Akihiro, Ogawa Akiya	4. 巻 85
2. 論文標題 Photoinduced Syntheses and Reactivities of Phosphorus-Containing Interelement Compounds	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 14708 ~ 14719
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.joc.0c02014	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 Yuki, Ota Miyuto, Kodama Shintaro, Michimoto Kazuki, Nomoto Akihiro, Ogawa Akiya, Furuya Mitsunori, Kawakami Kiminori	4. 巻 6
2. 論文標題 Au/Ag/Cu-Mixed Catalysts for the Eco-Friendly Oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural and Related Compounds to Carboxylic Acids under Atmospheric Oxygen in Water	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 2239 ~ 2247
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.0c05526	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 野元昭宏、小玉晋太郎、小川昭弥	4. 巻 43
2. 論文標題 環境にやさしい触媒的液相系酸化反応の開発と有機触媒の適用	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ペテロテック	6. 最初と最後の頁 697-702
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 無
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 Tran Cong Chi, Kawaguchi Shin-ichi, Kobiki Yohsuke, Matsubara Hitomi, Tran Dat Phuc, Kodama Shintaro, Nomoto Akihiro, Ogawa Akiya	4. 巻 84
2. 論文標題 Palladium-Catalyzed Diarylation of Isocyanides with Tetraaryllleads for the Selective Synthesis of Imines and -Diimines	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 The Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 11741 ~ 11751
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.joc.9b01639	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 Dong Chun-ping, Uematsu Akinori, Kumazawa Shun, Yamamoto Yuki, Kodama Shintaro, Nomoto Akihiro, Ueshima Michio, Ogawa Akiya	4. 巻 84
2. 論文標題 2,4,6-Trihydroxybenzoic Acid-Catalyzed Oxidative Ugi Reactions with Molecular Oxygen via Homo- and Cross-Coupling of Amines	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 The Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 11562 ~ 11571
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.joc.9b01422	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 Sugiura Hiroataka, Yamazaki Shoko, Ogawa Akiya	4. 巻 56
2. 論文標題 Sequential Intramolecular Diels-Alder Reaction of 3 Heteroaryl 2 propenylamides of Ethenetricarboxylate	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Heterocyclic Chemistry	6. 最初と最後の頁 2592 ~ 2603
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/jhet.3665	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 Kawaguchi Shin ichi, Ogawa Akiya	4. 巻 8
2. 論文標題 Applications of Diphosphines in Radical Reactions	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Asian Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 1164 ~ 1173
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ajoc.201900339	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 Dong Chun-ping, Kodama Shintaro, Nomoto Akihiro, Ueshima Michio, Ogawa Akiya	4. 巻 4
2. 論文標題 4,6-Dihydroxysalicylic Acid-Catalyzed Oxidative Condensation of Benzylic Amines and Aromatic Ketones for the Preparation of 2,4,6-Trisubstituted Pyridines and Its Application to Metal-Free Synthesis of G-Quadruplex Binding Ligands	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 9029 ~ 9040
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.9b00999	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10件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件)

1. 発表者名 田淵陽裕, 山本結生, 細野和美, 越智剛敬, 山崎研人, 野元昭宏, 小川昭弥
2. 発表標題 -臭素化ラクトン類の高効率合成を指向した新規二相反応系の構築とその合成化学的利用
3. 学会等名 第48回有機典型元素化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山川千裕, 山本結生, 小玉晋太郎, 野元昭宏, 小川昭弥
2. 発表標題 サリチル酸触媒を用いたベンジルアミン類の環境調和型酸化によるキナゾリン誘導体の高原子効率的合成法の開発
3. 学会等名 一般社団法人日本エネルギー学会関西支部第66回研究発表会 公益社団法人石油学会関西支部第30回研究発表会 合同研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山本結生, 川口真一, 小玉晋太郎, 野元昭宏, 小川昭弥
2. 発表標題 フルオラス二相系によるホスフィンオキシドの回収・再利用に基づくリンリサイクル型Wittig反応の開発
3. 学会等名 第47回有機典型元素化学討論会(オンライン開催)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山本結生, 川口真一, 小玉晋太郎, 野元昭宏, 小川昭弥
2. 発表標題 N-ホスフィンイミドイル基を導入した新規環状カルベンの合成
3. 学会等名 第47回有機典型元素化学討論会(オンライン開催)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 田淵陽裕, 山本結生, 細野和美, 矢部裕太, 越智剛敬, 山崎研人, 小玉晋太郎, 野元昭宏, 小川昭弥
2. 発表標題 テトラアルキルアンモニウムヒドロキシドを用いた二相系により促進される α -プロラクトン類の高効率合成法の開発
3. 学会等名 公益社団法人石油学会関西支部第29回研究発表会 一般社団法人日本エネルギー学会関西支部第65回研究発表会 合同研究発表会(オンライン開催)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 西村 陸, 山本結生, 小玉晋太郎, 野元昭宏, 小川昭弥
2. 発表標題 サリチル酸触媒によるアミンの常圧酸素酸化に基づく含窒素ヘテロ環構築法の開発
3. 学会等名 公益社団法人石油学会関西支部第29回研究発表会 一般社団法人日本エネルギー学会関西支部第65回研究発表会 合同研究発表会(オンライン開催)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 T. OKADA, A. NOMOTO, Y. YAMAMOTO, M. YAMAMOTO, M. UESHIMA, A. OGAWA, T. NISHIGAHANA, K. ITOH, G. KOBATA
2. 発表標題 Metal-free Oxidative Synthesis of Imine Derivatives Catalyzed by Salicylic Acid
3. 学会等名 The 4th International Symposium on Process Chemistry (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 S. KODAMA, C.-p. DONG, A. UEMATSU, S. KUMAZAWA, Y. YAMAMOTO, A. NOMOTO, M. UESHIMA, A. OGAWA
2. 発表標題 Metal-Free Syntheses of 2,4,6-Trisubstituted Pyridines and Dipeptides Based on 2,4,6-Trihydroxybenzoic Acid-Catalyzed Oxidation of Benzylic Amines with O ₂ as an Oxidant
3. 学会等名 The 8th TKU ECUST OPU KIST UH IHU KMITL UTAR TNU Joint Symposium on Advanced Materials and Applications (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山本結生、植松晃基、董春萍、小玉晋太郎、野元昭宏、小川昭弥
2. 発表標題 サリチル酸触媒を用いたアミン類の酸素酸化に基づくメタルフリー/ワンポット4成分酸化的Ugi反応の開発
3. 学会等名 第46回有機典型元素化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 太田海佑斗、董春萍、山本結生、小玉晋太郎、野元昭宏、小川昭弥
2. 発表標題 サリチル酸触媒によるアミン類の空気酸化を経る三置換ピリジン誘導体の高効率合成法の開発
3. 学会等名 公益社団法人石油学会関西支部第28回研究発表会 一般社団法人日本エネルギー学会関西支部第64回研究発表会 合同研究発表会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

大阪府立大学 有機合成化学研究室
<http://www2.chem.osakafu-u.ac.jp/ohka/ohka8/index.html>
公立大学法人大阪 有機合成化学研究室
https://www.omu.ac.jp/eng/apchem_08/
大阪府立大学 有機合成化学研究グループ
<http://www2.chem.osakafu-u.ac.jp/ohka/ohka8/index.html>
リン-リン単結合を有する化合物のアルケンに対する1,2-付加反応
http://ffwk.fujifilm.co.jp/mail/finechemical_news/articles/spotlight/pp/index.html
大阪府立大学 工学研究科 有機合成化学研究グループ
<http://www2.chem.osakafu-u.ac.jp/ohka/ohka8/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
--	---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------