

Title	新概念マイクロ波化学の合成有機化学的展開
Sub Title	Synthetic organic chemistry with a new concept of microwave chemistry
Author	山田, 徹(Yamada, Tōru)
Publisher	
Publication year	2020
Jtitle	科学研究費補助金研究成果報告書 (2019. )
JaLC DOI	
Abstract	<p>ナザロフ環化反応においてマイクロ波特異効果を検証した。速度論的解析による反応加速の定量化により、最大5.8倍の加速を確認した。また不斉転写を伴う熱ナザロフ環化反応でも、不斉転写率の低下なしに反応加速が観測された。円偏波マイクロ波による絶対不斉合成の開発研究では、円偏波マイクロ波の物理的測定による反応系の設定に関して共同研究に発展した。さらに、マイクロ波特異効果がエントロピー効果に基づくとの仮説に対しても共同研究に発展し、テラヘルツ分光によるメカニズム解明に可能性を見出した。</p> <p>The microwave specific effect was verified in the Nazarov cyclization reaction. Based on the quantification of the reaction acceleration by kinetic analysis, the maximum acceleration of 5.8 times was confirmed. Reaction acceleration was also observed in the thermal Nazarov cyclization reaction without any loss of chiral transfer rate. In the development research of absolute asymmetric synthesis using circularly polarized microwaves, a joint research was made on the setting of reaction system by physical measurement of circularly polarized microwaves. Furthermore, we have developed a joint research on the hypothesis that the microwave specificity effect is based on entropy effect, and found a possibility to elucidate the mechanism by terahertz spectroscopy.</p>
Notes	研究種目：基盤研究 (B) (一般) 研究期間：2017～2019 課題番号：17H03061 研究分野：有機化学
Genre	Research Paper
URL	<a href="https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=KAKEN_17H03061seika">https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=KAKEN_17H03061seika</a>

慶應義塾大学学術情報リポジトリ(KOARA)に掲載されているコンテンツの著作権は、それぞれの著作者、学会または出版社/発行者に帰属し、その権利は著作権法によって保護されています。引用にあたっては、著作権法を遵守してご利用ください。

The copyrights of content available on the Keio Associated Repository of Academic resources (KOARA) belong to the respective authors, academic societies, or publishers/issuers, and these rights are protected by the Japanese Copyright Act. When quoting the content, please follow the Japanese copyright act.

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 6 月 8 日現在

機関番号：32612

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17H03061

研究課題名(和文)新概念マイクロ波化学の合成有機化学的展開

研究課題名(英文) Synthetic Organic Chemistry with a New Concept of Microwave Chemistry

研究代表者

山田 徹 (YAMADA, TOHRU)

慶應義塾大学・理工学部(矢上)・教授

研究者番号：40296752

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,000,000円

研究成果の概要(和文)：ナザロフ環化反応においてマイクロ波特異効果を検証した。速度論的解析による反応加速の定量化により、最大5.8倍の加速を確認した。また不斉転写を伴う熱ナザロフ環化反応でも、不斉転写率の低下なしに反応加速が観測された。円偏波マイクロ波による絶対不斉合成の開発研究では、円偏波マイクロ波の物理的測定による反応系の設定に関して共同研究に発展した。さらに、マイクロ波特異効果がエントロピー効果に基づくとの仮説に対しても共同研究に発展し、テラヘルツ分光によるメカニズム解明に可能性を見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

マイクロ波加熱は日常にも利用され、技術としては成熟しているが、加熱メカニズムも完全には理解されていない。合成有機化学的にもマイクロ波特異効果はいまだに懐疑的な意見も多い。本研究では、マイクロ波効果の実験的検証に基づくマイクロ波利用の普及を目指し、定量的な取扱いによるマイクロ波効果のメカニズムの解明に迫った。

研究成果の概要(英文)：The microwave specific effect was verified in the Nazarov cyclization reaction. Based on the quantification of the reaction acceleration by kinetic analysis, the maximum acceleration of 5.8 times was confirmed. Reaction acceleration was also observed in the thermal Nazarov cyclization reaction without any loss of chiral transfer rate. In the development research of absolute asymmetric synthesis using circularly polarized microwaves, a joint research was made on the setting of reaction system by physical measurement of circularly polarized microwaves. Furthermore, we have developed a joint research on the hypothesis that the microwave specificity effect is based on entropy effect, and found a possibility to elucidate the mechanism by terahertz spectroscopy.

研究分野：有機化学

キーワード：マイクロ波 選択的合成 不斉合成 ナザロフ環化反応

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

マイクロ波照射による反応加速は、反応系内部の迅速加熱による熱的效果が支配的であるが、これだけでは説明困難な現象も多数報告されている。2008年にマイクロ波化学研究の権威者から特異効果に否定的な論文(C. O. Kappe, *et al.*, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 36.)が発表され、これに基づきマイクロ波は熱的效果で理解できるとの定説が広まった。しかし、現状では電子レンジによる食品加熱のメカニズムさえ分子レベルでは定量的な説明は完成されていない。さらに最近、*Angewandte* 誌上にKappeらとフロリダ州立大学のDudleyらによる、マイクロ波の非熱的效果に関する公開論争が掲載され、マイクロ波利用の合成反応に関する基本的な理解に関して議論が再燃している(C. O. Kappe, *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 1088; G. B. Dudley *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 7918; C. O. Kappe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 7924.)。2014年にもマイクロ波効果の有無に関する論文が発表され、熱的な効果だけでマイクロ波の効果を理解しようとする定説に再検討を加える動きが活発になっている。

申請者は、銀-光学活性BINAP錯体を触媒とすると、ピアリールラクトン類の動的速度論的光学分割を伴うアトロプ不斉開環メタノリシス反応により対応するエステルが高い不斉収率で得られることを報告した(*Chem. Lett.* **2009**, *38*, 246.)。この反応は完結までに長時間を要したが、

マイクロ波照射の併用により著しく加速され、しかもエナンチオ選択性は維持されることを見出した

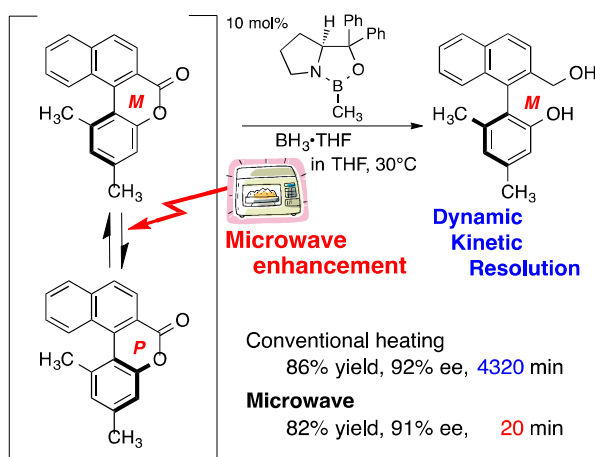
$$\Delta\Delta G = -RT \ln K = \Delta\Delta H - T\Delta\Delta S$$

$$\ln K = -\frac{\Delta\Delta H}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta\Delta S}{R} = \ln \frac{100 + \%ee}{100 - \%ee}$$

(*Chem. Lett.* **2010**, *39*, 574.) エナンチオ選択性は(式1)に示すよう

【式1】エナンチオ選択性と反応温度の関数関係

に反応温度の関数であり、温度に極めて敏感である。同じ反応系で同じ反応経路の場合、エナンチオ選択性の維持は同一反応温度を保証するものであり、すなわち、この観測結果は反応加速を単純な温度上昇だけでは説明できないことを示唆している。エナンチオ選択的合成反応にマイクロ波照射を併用する反応系では、エナンチオ選択性を反応温度指標として、マイクロ波効果を単純な熱的效果とマイクロ波特異効果に分離が可能であるとの着想を得た。詳細な実験検討を行った結果、光学活性オキサザボロリジン錯体を触媒とする不斉ボラン還元を同様の基質に適用すると、マイクロ波の反応加速効果はさらに顕著に観測され、エナンチオ選択性は完全に保持したまま、最大で500倍以上の反応加速が実現される反応系を見出した(図1)。触媒的アトロプ不斉合成反応では、平衡にあるアトロプエナンチオマーのうち一方を光学活性触媒が認識・活性化する結果、高いエナンチオ選択性で生成物が得られる。



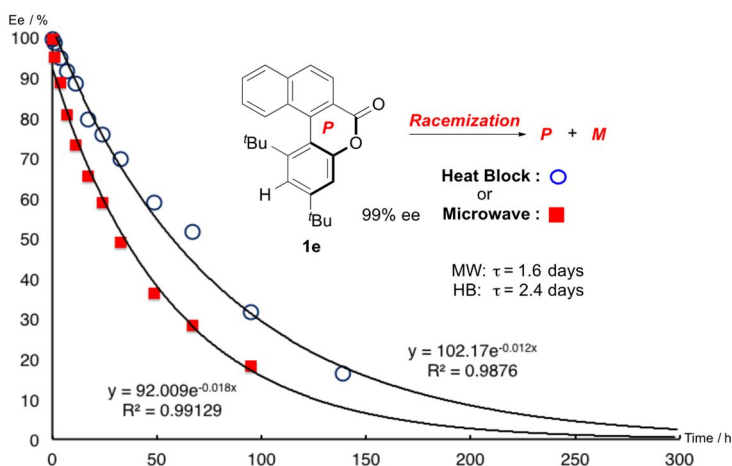
【図1】アトロプ不斉還元マイクロ波照射加速効果

反応で消費された、認識すべきアトロプ異性体は、熱的平衡で供給されるため、熱的条件でも基質構造に応じて最適な反応温度条件を設定する必要がある(*Org. Lett.* **2008**, *10*, 2521.)。マイクロ波照射によりアトロプ異性体間の平衡が活性化され、至適構造の異性体が速やかに供給されるため、結果として反応全体が加速されたと考えた。この作業仮説は、光学的に純粋な軸不斉化合物のラセミ化速度の測定によって支持される。光学的に純粋なアトロプ異性体を調製し、温度管理条件とマイクロ波照射併用条件でそれぞれラセミ化速度を比較した。その結果、温度管理条件で半減期2.4日(文献値2.2日)のところ、同一温度でマイクロ波照射を併用すると、1.6日に短縮され、マイクロ波によるアトロプエナンチオ異性体間平衡の活性化が観測された(*Chem. Lett.* **2013**, *42*, 165; **Editor's Choice**)(図2)。この効果は低温でより顕著に観測されることから、マイクロ波エネルギーがアトロプ不斉平衡に直接供給された結果であると結論した(*Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2016**, *89*, 833; **BCSJ Award**)。これらの報告は、エナンチオ選択性をプローブとしてマ

マイクロ波照射の非熱的効果を実験的に実証した世界初のデータであるとともにマイクロ波効果の新しい解釈である。

次にマイクロ波効果が配座平衡の直接的活性化に依るとの発想で、触媒的不斉 Claisen 転位反応に同様のマイクロ波照射条件を適用した。Claisen 転位反応では、1,5-ヘキサジエン構造が熱力学的に不安定と考えられる環状構造を遷移状態としてはじめて生成物を与える。すなわち

主なコンフォーマーのうち不安定中間体を経由するため、大きな反応速度は期待しにくく、実際に銅-Box 錯体を触媒とする不斉 Claisen 転位反応でも長い反応時間を要する (J. Tan, C.-H. Cheon, and H. Yamamoto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8264.)。申請者はこの反応に対して厳密な温度制御条件でマイクロ波照射を併用したところ、反応時間は10分の1に短縮され、エナンチオ選択性は完全に維持されることを見いだした。さらに熱的な条件では反応が完結しない基質に対しても、マイクロ波照射の併用によりエナンチオ選択性を維持し反応が完結することを見いだした (*Chem. Commun.* **2013**, *49*, 8371.)。これらの実験でも、エナンチオ選択性は完全に維持され、反応加速はマイクロ波エネルギーによる熱的効果だけで説明は困難である。すなわち、マイクロ波エネルギーが直接基質分子の配座平衡を活性化し、環状構造の中間体の単位時間当たりの存在確率を向上させペリ環状反応の機会を増加させたと考えられることができる。



【図2】マイクロ波併用条件のアトロプ異性体のラセミ化半減期

## 2. 研究の目的

有機合成反応にマイクロ波照射を適用した1986年の報告以来、反応加速や収率向上が多数の反応で報告された。マイクロ波による反応加速は、反応系内部からの迅速加熱によるとされるが、熱効果だけでは説明困難な現象も報告され、「非熱的効果」または「特異効果」として議論される。申請者は不斉合成反応に温度管理条件でマイクロ波照射すると、エナンチオ選択性を維持し、大幅な反応加速を観測した。エナンチオ選択性は反応温度の関数として記述され、この結果はマイクロ波の作用を熱的効果と「マイクロ波効果」に切り分けたことを示す。本研究では、マイクロ波効果の一般化と合成反応の効率化への適用、円偏波マイクロ波を物理的キラリティとする不斉合成反応への利用を検証し、マイクロ波有機合成化学の新しいパラダイムの開拓を目指す。

## 3. 研究の方法

不斉合成反応に対するマイクロ波照射併用でエナンチオ選択性を維持しながら反応加速が観測された。またピアリアルラクトン類のラセミ化半減期がマイクロ波照射併用で短縮した。これらの結果からマイクロ波特異効果は基質分子の配座平衡の直接的な活性化が要因との作業仮説を得た。本研究ではこの作業仮説に基づき、環状遷移状態を経由する反応、中員環形成反応などについて反応加速効果の一般化を検討する。さらに円偏波マイクロ波による不斉誘起現象を検証する。アトロプ不斉化合物をモデルとする反応系の検討から着手し、円偏波マイクロ波を物理的キラリティとし、実用的レベルのエナンチオ選択性を実現する絶対不斉合成反応系の構築を目指す。

## 4. 研究成果

平成29(2017)年8月に本研究計画推進に当たり最も重要な装置として、東京理化学器械社製マイクロ波合成装置を導入した。この装置は旧来のマグネトロン発振ではなく半導体発振器を用いるため、厳密な周波数制御のほか、出力制御が高出力パルスのON/OFF制御の平均値ではなく連続制御方式であること、透過マイクロ波エネルギーの測定から反応系に供給されたマイクロ波エネルギーの算出が可能、冷却併用による反応温度の制御が可能など、マイクロ波特異効果の

実証実験研究に最適の装置であることを期待した。導入後、冷却併用による反応温度の制御条件運転で、マイクロ波出力と冷却冷媒温度のバランスが特異効果発現の程度に大きく影響していることが明らかとなり、反応基質ないし反応溶媒とマイクロ波出力、冷却効果の相互関係を調べるモデル反応系における実験を追加で実施する必要が生じた。装置運転条件の整備に関する予備的検討の結果、装置性能を十分に活用できるに至った。

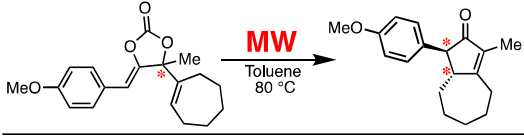
これまでにアトロプ軸不斉化合物のラセミ化の半減期がマイクロ波照射併用で短縮されること、この効果は低温条件ほど顕著であることを示した。以上のことから、マイクロ波照射による反応加速は、反応基質分子の配座平衡の活性化に起因し、単位時間当たりの反応至適構造の出現頻度の向上がもたらす、という作業仮説に基づいて検討を行ってきた結果、コニア-エン反応と閉環メタセシス反応において、マイクロ波照射併用による反応加速が観測されることを報告した。報告者の研究室では別テーマで、脱炭酸

工程を駆動力とする立体特異的ナザロフ環化反応を報告した(*Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 11594.)。この反応でも環化過程は配座平衡による、反応点の接近が反応速度を支配すると考えられるため、温度制御条件ではマイクロ波照射により反応速度の向上が期待できるものと考え検討した。ビニル基を有する、光学活性なプロパルギルアルコールに対し、銀触媒存在下、DBUの共存条件で二酸化炭素ガスと反応させると、対応する光学活性

な環状炭酸エステルが得られる(*Org. Lett.* **2019**, *21*, 6628.)。これに触媒量のルイス酸をさせると、脱炭酸を伴いナザロフ環化反応が進行し、対応する2-シクロペンテン誘導体が、高い収率、高い光学収率で得られることを明らかにした。しかし電子供与性置換基を有する基質に対してはルイス酸触媒により発生するカルボカチオンが極度に安定化されるため、不斉転写率が大きく低下するが、無触媒加熱条件では不斉転写率が大きく改善する(*Chem. Lett.* **2020**, *49*, 60.)。そこで、加熱手段としてマイクロ波加熱を適用することにより、化学反応エネルギーの供給と同時に、配座平衡の活性化も効果的に促進されるため、オーバーオール反応加速が期待されると考えた。実際、同一温度でマイクロ波照射を併用すると、不斉転写率を維持しながら反応速度が向上することを見出した(表1)。この結果は、マイクロ波加速が単純な温度上昇効果ではないことをあらためて示すものである。

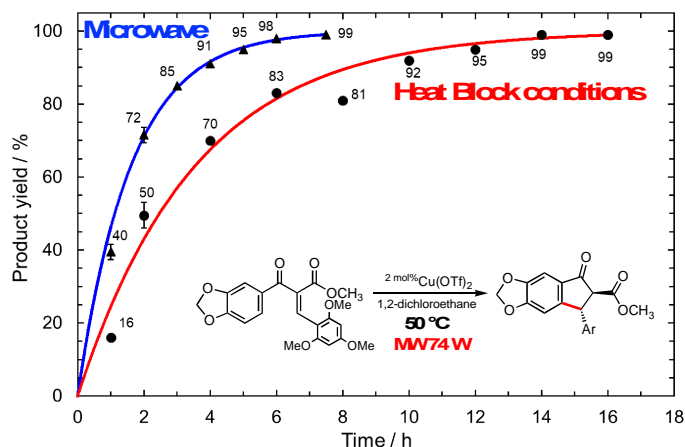
本プロジェクトで新規導入したマイクロ波合成装置の性能を最大限活用し、精密な温度制御条件において、照射マイクロ波の出力管理、反応系への供給エネルギーのモニターに基づき、銅触媒によるナザロフ環化反応のマイクロ波加速を詳細に検討した。前年度の装置の運転条件の検討において、反応系の温度制御の精密化には、マイクロ波出力と冷却温度のバランスが重要であることが明らかにされた。すなわち、冷却温度を下げることにより照射マイクロ波出力を上げることができる。反応系は十分な速度で撹拌しているため、反応系内の温度勾配はないものと考えている。この結果に基づき、ナザロフ環化反応の反応速度と照射マイクロ波出力の相関を調べた。マイクロ波の照射エネルギーを増加させると、反応系に吸収されるエネルギーも増加するが、70W照射以上では吸収量は15W程度で飽和する。50に設定して行った実験では環化生成物の収率は、吸収エネルギー量に応じて向上し、同じく70W照射以上では効果が見えなくなる。このような照射(吸収)マイクロ波エネルギー量と生成物の収率との相関関係

【表1】不斉転写熱ナザロフ環化反応のマイクロ波加速



Entry	MW power / W	Time / h	Recovery / % <sup>[a]</sup>	Yield / % <sup>[a]</sup>	Ct / % <sup>[b]</sup>
1	0	9	10	83	-
2	0	12	0	85	98
3	80	6	19	79	-
4	80	9	0	87	98

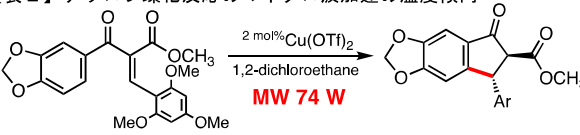
[a] determined by <sup>1</sup>H NMR. [b] Ct: Chirality Transfer  
MW = microwave EYELA Wave Pro (GPS-1000)



【図3】ナザロフ環化反応のマイクロ波加速の経時変化

は、ナザロフ環化反応が反応温度上昇ではなくマイクロ波エネルギーで直接的に加速されたことを示す。次にマイクロ波照射出力を 74 W に固定し 50 °C で反応の経時変化を調べた (図 3)。図 3 に示すように、温度条件での反応速度に対して、マイクロ波照射併用では明らかに反応加速されることがわかった。速度論解析を行ったところ、50 °C で反応では、マイクロ波照射による加速効果は、2.2 倍であることがわかった。反応温度を変えて同様の検討を行った場合でも、いずれの温度条件でもマイクロ波照射併用による明らかな反応加速が観測され、速度論解析の結果、表 2 に示す速度定数を求めることができた。反応温度 35 °C では、マイクロ波照射併用によって最大 5.8 倍加速されることが明らかになった。さらに、それぞれの温度において、温度条件とマイクロ波照射併用条件の反応加速の傾向をみると、高い反応温度よりも低い反応温度において、より反応加速が顕著に観測されている。より低温ほど加速されることからマイクロ波の直接的な作用であると考えられる。さらに速度論解析の結果、アレニウスの衝突頻度因子 A がマイクロ波照射で 3.3 倍増大することがわかった。この結果は報告者が提唱する、マイクロ波効果が基質分子の配座平衡の活性化に基づくとの作業仮説と矛盾せず、マイクロ波加速が、エントロピー的な効果であることを示し、後述するテラヘルツ分光による、マイクロ波効果の検証のアイディアにつながった。

【表 2】ナザロフ環化反応のマイクロ波加速の温度傾向



Temp. / °C	$k_{MW} / h^{-1}$	$k_{HB} / h^{-1}$	$k_{MW} / k_{HB}$
35	0.16 ± 0.01	0.027 ± 0.004	5.8 ± 0.9
40	0.23 ± 0.04	0.063 ± 0.003	3.6 ± 0.6
45	0.39 ± 0.03	0.16 ± 0.01	2.4 ± 0.2
50	0.63 ± 0.02	0.29 ± 0.02	2.2 ± 0.2

円偏波マイクロ波による絶対不斉合成の検証テーマでは、富士電波工機社製のスパイラルアンテナによる円偏波発生装置を整備した。電波法の制約から最大出力は 20 W とし、円偏波の擾乱を抑制するため、反応容器は底面が平坦なガラス製フラスコを作製し、ガラス製の攪拌棒をフレキシブルジョイントで遠隔的に攪拌モーターに接続し、マイクロ波は反応容器底面から照射することとした。観測される不斉収率は極めて小さいことが予想されるため、キラルカラムを装着した HPLC 分析条件を整備した。反応系として、アトロプ軸不斉を有するピアリアルラクトン類の還元的開環反応をモデルとし、マイクロ波照射の影響を検討した。しかし、これまでのところ、合成手法として有意の不斉収率が報告できるレベルにはなく、さらなる検討が必要である。

また、新たに入手した測定用アンテナを用いて、産業技術総合研究所ナノ材料研究部門 主任研究員 杉山順一 博士との共同によりスパイラルアンテナにより発生する円偏波マイクロ波の指向性、偏波度などの電波特性の測定を開始した。円偏波の利用では、偏波度、指向性、平面性の検証に基づき、波長に関して強度もしくは偏波度に周期性があることが懸念されるため、これを電波特性の測定から最適な照射条件を設定できるものと考えている。また 20 W レベルでは影響が微少であることが予想されるため、光学純度の精密測定条件を適用し、円偏波による不斉誘起の実証を目指す。以上の検討を通して、マイクロ波効果が単純な熱的效果ではないことを実証し、さらに実用的な有機合成反応への展開研究を継続している。

上述のように、報告者はマイクロ波効果が基質分子の配座平衡の活性化に基づくとの作業仮説を提案しており、マイクロ波加速がエントロピー的な効果であることを示し、マイクロ波特異効果の理論的な裏付けデータの取得も試みた。すなわち、配座平衡に関与すると考えられるテラヘルツ領域のスペクトル測定を行った。アトロプ軸不斉化合物の振動数を簡単な DFT 計算で求めたところ、ピアリアル環の結合軸に関する回転振動数が 50~150  $cm^{-1}$  付近に観測されることが予想された。テラヘルツ分光は特に水などの夾雑化合物に影響されやすくこれまで測定は困難とされてきたが、最近測定法が改良され、利用可能な分光法となりつつある。そこで、京都大学化学研究所 高谷 光 准教授と共同で、分子科学研究所 UVSOR のテラヘルツビームラインを用いて、測定した。この結果、触媒的不斉還元的開環反応においてマイクロ波効果が観測されたアトロプ軸不斉化合物 3 種からテラヘルツ領域の吸収スペクトルが得られた。今後、計算結果との対応によりスペクトルの帰属、さらには 2.45 GHz 照射条件でのテラヘルツ分光の実施に向けて、検討を継続する。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計9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 0件）

1. 著者名 Sadamitsu Yuta, Okumura Akira, Saito Kodai, Yamada Tohru	4. 巻 55
2. 論文標題 Kolbe-Schmitt type reaction under ambient conditions mediated by an organic base	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 9837 ~ 9840
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c9cc04550c	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 Komatsuki Keiichi, Kozuma Akane, Saito Kodai, Yamada Tohru	4. 巻 21
2. 論文標題 Decarboxylative Nazarov Cyclization-Based Chirality Transfer for Asymmetric Synthesis of 2-Cyclopentenones	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Organic Letters	6. 最初と最後の頁 6628 ~ 6632
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.orglett.9b02107	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 Kozuma Akane, Komatsuki Keiichi, Saito Kodai, Yamada Tohru	4. 巻 49
2. 論文標題 Thermal Decarboxylative Nazarov Cyclization of Cyclic Enol Carbonates Involving Chirality Transfer	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 60 ~ 63
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.190763	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 山田 徹	4. 巻 72(3)
2. 論文標題 マイクロ波有機合成化学の ルネサンス 特異効果はあるのか！	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 化学と工業	6. 最初と最後の頁 234-235
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 Sadamitsu Yuta, Komatsuki Keiichi, Saito Kodai, Yamada Tohru	4. 巻 19
2. 論文標題 Access to Tetrionic Acids via Silver-Catalyzed CO <sub>2</sub> Incorporation into Conjugated Ynones	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Organic Letters	6. 最初と最後の頁 3191 ~ 3194
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.orglett.7b01309	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 Nao, Ohseki Masatoshi, Kobayashi Ryo, Sekine Kohei, Saito Kodai, Yamada Tohru	4. 巻 46
2. 論文標題 Silver-catalyzed Three-component Reaction of Propargylic Amines, Carbon Dioxide, and N-Bromosuccinimide for Stereoselective Preparation of (E)-Bromovinylloxazolidinones	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 1323 ~ 1326
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.170541	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 Komatsuki Keiichi, Sadamitsu Yuta, Sekine Kohei, Saito Kodai, Yamada Tohru	4. 巻 56
2. 論文標題 Stereospecific Decarboxylative Nazarov Cyclization Mediated by Carbon Dioxide for the Preparation of Highly Substituted 2-Cyclopentenones	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 11594 ~ 11598
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201705909	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 Sawada Taichi, Yamada Tohru	4. 巻 61
2. 論文標題 Microwave-specific Effect on Enantioselective Reactions	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of the Japan Petroleum Institute	6. 最初と最後の頁 121 ~ 128
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1627/jpi.61.121	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 Kawano Shota, Saito Kodai, Yamada Tohru	4. 巻 47
2. 論文標題 Amidation Reaction of Carboxylic Acid with Formamide Derivative Using SO <sub>3</sub> ·pyridine	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 584 ~ 586
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.171216	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13件 (うち招待講演 11件 / うち国際学会 6件)

1. 発表者名 山田 徹
2. 発表標題 銀触媒を用いる二酸化炭素の固定反応
3. 学会等名 ファインケミカルズ研究会第105回例会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山田 徹
2. 発表標題 マイクロ波熱的効果と特異効果の分離：不斉触媒反応の場合
3. 学会等名 第13回日本電磁波エネルギー応用学会シンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山田 徹
2. 発表標題 CO <sub>2</sub> Incorporation Reactions and CO <sub>2</sub> Mediated Reactions
3. 学会等名 第20回有機合成指向有機金属化学国際会議 (OMCOS20) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山田 徹
2. 発表標題 マイクロ波特異効果と合成有機化学反応
3. 学会等名 北海道大学フロンティア化学教育研究センター講演会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山田 徹
2. 発表標題 CO <sub>2</sub> Incorporation Reactions and CO <sub>2</sub> Mediated Reactions
3. 学会等名 第1回全国二酸化炭素資源化利用学術会議（@南開大学）（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山田 徹
2. 発表標題 Microwave Effect on Organic Reactions
3. 学会等名 18th Asian Chemical Congress（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山田徹
2. 発表標題 マイクロ波効果の新たな可能性
3. 学会等名 2018 Microwave Conference（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 T. Yamada
2. 発表標題 Microwave Effect on Enantioselective Catalysis
3. 学会等名 The 13th International Symposium on Organic Reaction (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 T. Yamada
2. 発表標題 Microwave Specific Effect on Catalytic Enantioselective Reactions
3. 学会等名 International Symposium on Catalysis and Fine Chemicals 2018 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 T. Yamada
2. 発表標題 Silver-Catalyzed C-C Bond Formation with Carbon Dioxide
3. 学会等名 China-Japan Joint Symposium on Catalysis for Transformation of Carbon Dioxide (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山田徹
2. 発表標題 マイクロ波の加熱効果と特異効果：有機合成反応への適用
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 定光勇太・奥村晶・齊藤巧泰・山田徹
2. 発表標題 有機塩基を用いるレゾルシノール類に対するKolbe-Schmitt反応
3. 学会等名 日本化学会第98春季年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 駒月恵一・上妻紅音・齊藤巧泰・山田徹
2. 発表標題 脱炭酸型ナザロフ環化を介した不斉転写反応による光学活性2-シクロペンテノンの合成
3. 学会等名 日本化学会第98春季年会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計2件

1. 著者名 T. Yamada, K. Sekine, Y. Sadamitsu, K. Saito	4. 発行年 2019年
2. 出版社 Wiley-VCH	5. 総ページ数 32
3. 書名 Silver Catalysis in Organic Synthesis	

1. 著者名 山田 徹	4. 発行年 2017年
2. 出版社 R&D支援センター	5. 総ページ数 13
3. 書名 マイクロ波加熱の基礎と産業応用	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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