

平成18年度科学研究費補助金（基盤研究（S））研究終了報告書

◆記入に当たっては、「平成18年度科学研究費補助金（基盤研究（S））研究終了報告書記入要領」を参照してください。

| | | | | | | | |
|--|---------------|--|----------------------|--------|--------------|--------|-------------|
| ローマ字 | | ISHII YASUTAKA | | | | | |
| ①研究代表者氏名 | | 石井 康敬 | | | ②所属研究機関・部局・職 | | 関西大学・工学部・教授 |
| ③研究課題名 | 和文 | 触媒的炭素ラジカル生成法の創出と合成反応への新展開 | | | | | |
| | 英文 | Development of a New Catalytic System for the Carbon Radical Generation and Its Application to Organic Syntheses | | | | | |
| ④研究経費 金額単位：千円 | | 平成13年度 | 平成14年度 | 平成15年度 | 平成16年度 | 平成17年度 | 総合計 |
| | | 35,000 | 11,200 | 11,600 | 12,500 | 9,400 | 79,700 |
| ⑤研究組織（研究代表者及び研究分担者） *平成18年3月31日現在 | | | | | | | |
| 氏名 | 所属研究機関・部局・職 | 現在の専門 | 役割分担（研究実施計画に対する分担事項） | | | | |
| 石井 康敬 | 関西大学・工学部・教授 | 有機合成化学 | 全般の統括と新反応・新触媒の探索 | | | | |
| 坂口 聡 | 関西大学・工学部・専任講師 | 有機合成化学 | 反応の検討と方法論の確立 | | | | |
| ⑥当初の研究目的（交付申請書に記載した研究目的を簡潔に記入してください。） | | | | | | | |
| <p>アルカンの炭素-水素結合を穏和な条件で触媒的に切断し、官能基を導入する反応は、有機合成上ならびに工業的にも極めて重要な反応であるが、これまでほとんど成功例は報告されていない。我々は、<i>N</i>-ヒドロキシフタルイミド（以下 NHPI と略）を鍵触媒とすることで、従来困難とされてきた触媒的なアルカンからアルキルラジカルの生成法を開発した。本研究では、NHPI を利用し、工業化を指向した有機合成反応の新展開を目的とした。具体的には、分子状酸素を酸化剤とする炭化水素の酸化反応を中心とするアルカンの高効率酸素化法の開拓、アルカンへの触媒的な窒素官能基導入法、また、NHPI 触媒を用いるラジカル創生法を利用した新規ラジカル反応の開発などを行う。アルカンからの炭素ラジカルの発生法としては、光照射下での反応やラジカル開始剤を用いる方法などが知られているが、反応の選択性、効率などの点で満足のいくレベルには達していない。NHPI 触媒を用いる酸化法は従来のラジカル開始剤による自動酸化法と比べて反応効率が極めて良く、しかも穏和な条件で反応を行える特長がある。このような NHPI 触媒を用いる酸素酸化反応は、従来の概念にない独創的なものであり、学術的にも非常に価値が高い。また、分子状酸素を酸化剤として用いる反応はグリーンケミストリーに代表されるように環境調和型の反応であり、経済性も高いことから工業的にも極めて重要な意味を持つ。</p> | | | | | | | |

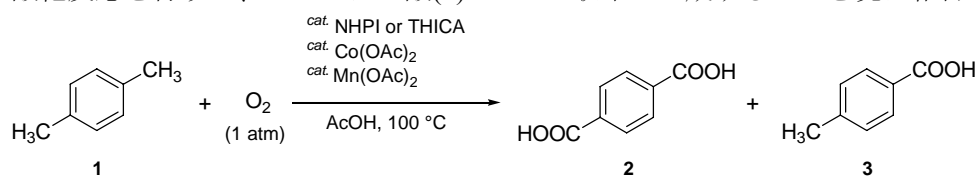
⑦ 研究成果の概要 (研究目的に対する研究成果を必要に応じて図表等を用いながら、簡潔に記入してください。)

N-ヒドロキシフタルイミド(NHPI)から生成するフタルイミド*N*-オキシラジカルは、アルカンから穏和な条件のもと触媒的に水素を引き抜き、アルキルラジカルを生成する炭素ラジカル生成触媒として機能する。本研究では、NHPI触媒を用いるアルカンからのアルキルラジカル生成法を利用し、反応性の乏しいアルカンに直接官能基を導入するため、様々な合成反応への展開を試みた結果、以下に示すような新しい知見を得た。

(i) *N*-ヒドロキシイミド誘導体による高効率酸素酸化反応 (⑨研究成果の発表状況 5,7,8,15,19,24,28,30,35)

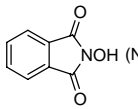
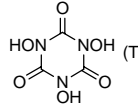
NHPIの*N*-ヒドロキシイミド基に注目し、様々な*N*-ヒドロキシイミド誘導体を調製し、それを触媒とする酸素酸化反応について検討した。その結果、トリヒドロキシイミノシアヌル酸(THICA)が極めて高い活性を示すことが明らかとなった。例えば、*p*-キシレン(**1**)をNHPI触媒に少量のCo(OAc)₂およびMn(OAc)₂を共存させて、常圧酸素酸化反応を行うと、テレフタル酸(**2**)が82%の収率で生成することを既に報告している。この反応では、

NHPIが20 mol%必要であり、触媒量を10 mol%に減らすと、*p*-トルイ



ル酸(**3**)が主生成物とな

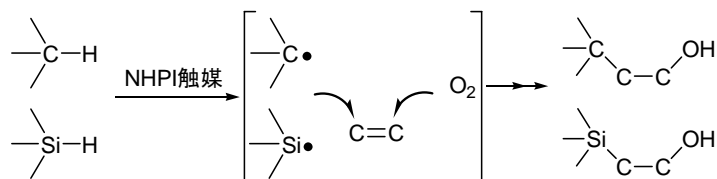
る。そこでNHPIの代わりにTHICAを触媒に用い、**1**の酸化を行ったところ、より少ない触媒量で良好に反応が進行することが明らかになった。THICA(3 mol%)存在下、Co(OAc)₂/Mn(OAc)₂を共存させた触媒系を用い**1**を酸化すると、88%の収率で**2**が得られることがわかった。また、NO₂を添加することで、酸化反応が促進されることも見出した。さらに、脂溶性のNHPI誘導体を合成し、シクロヘキサンの無溶媒空気酸化にも成功している。

| Catalyst | (mol%) | Yield (%) | |
|---|--------|-----------|----------|
| | | 2 | 3 |
|  (NHPI) | (20) | 82 | 4 |
| (10) | (10) | 21 | 72 |
|  (THICA) | (3) | 88 | 3 |

(ii) 炭素-炭素結合および炭素-ケイ素結合形成反応 (⑨研究成果の発表状況 4,6,11,21,22,34)

NHPI-酸素系を利用し、アルカンなどから生成する炭素ラジカルをアルケンへ付加させることにより、炭素-炭素結合形成反応の開発に成功した。アルカンからの生成するアルキルラジカル、エーテルやジオキソランからの α -オキシ炭素ラジカル、あるいはトリアルキルシランから生成するシリルラジカルをアルケンへ付加反応させ、最後に酸素でトラップすることで対応する付加体を良好な収率で合成することが可能となった。この反応は、アルケン

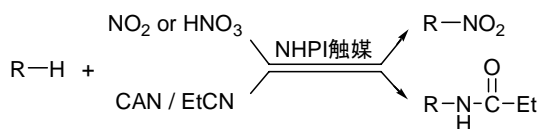
のオキシアルキル化およびヒドロキシシリル化というこれまでの概念にない新しい原理に基づく新規な反応となる。



(iii) アルカンへの窒素官能基導入反応

(⑨研究成果の発表状況 2,10,13,27)

NHPIを触媒に用いることで、二酸化窒素や硝酸による低級アルカンおよび芳香族化合物の側鎖アルキル基への効率的なニトロ化反応が進行することが明らかになった。例えば、NHPI触媒によるプロパンのニトロ化は、100°C程度の穏和な条件のもと進行し、2-ニトロプロパンが良好な収率で得られた。本反応系は、従来極めて困難とされてきた低級アルカンおよびアルキルベンゼンの側鎖アルキル基のニトロ化反応の初めての成功例となる。また、NHPIを鍵触媒とするアルキルベンゼン類のRitter型反応を開発した。触媒量のNHPI存在下、EtCN中、エチルベンゼンをヘキサニトラトセリウムアンモニウム(CAN)と反応させることにより対応するアミド体が良い選択性で得られた。



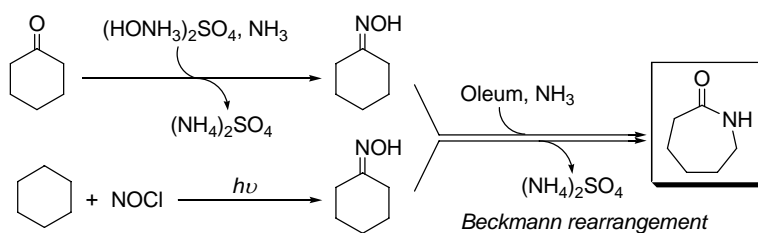
⑧特記事項 (この研究において得られた独創性・新規性を格段に発展させる結果あるいは可能性、新たな知見、当該研究分野及び関連研究分野への影響等、特記すべき事項があれば記入してください。)

ϵ -カプロラクタムは数多くある汎用化学品の中でも、ナイロン6の原材料として最も大量に製造されているモノマーの一つである。NHPI触媒法を利用することで、環境に調和した新規な ϵ -カプロラクタム合成法を開発した。

<関連従来技術とその問題点>

現行の ϵ -カプロラクタムの製造プロセスは主として次の2つがある。(i)シクロヘキサンを空気酸化して得られるシクロヘキサノンとヒドロキシルアミンと反応させ、シクロヘキサノンオキシムを合成した後、それをベックマン転位させ、 ϵ -カプロラクタムを製造する。(ii)シクロヘキサンを光照射のもと、塩化ニトロシル(NOCl)と反応させ、一挙にシクロヘキサノンオキシムを製造する。

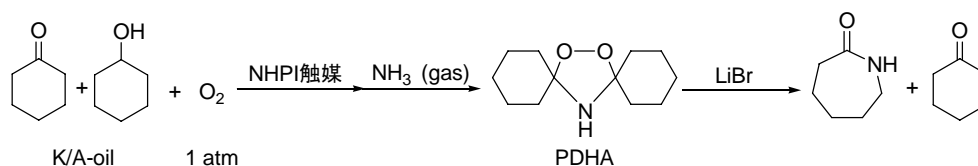
(i)の方法において、原料として用いられるシクロヘキサノンは、シクロヘキサンの空気酸化により製造されているが、この空気酸化の段階で生成したシクロヘキサノンがさらにアジピン酸等へと酸化されるのを防ぐため、シクロヘキサノンの転化率を3~6%に抑える必要があり、反



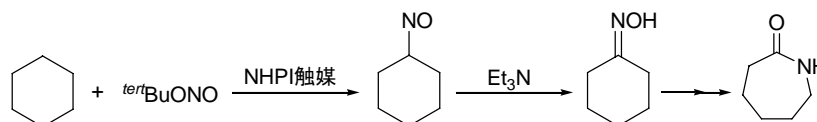
応効率が極めて悪い。また、シクロヘキサノンとヒドロキシルアミンの反応およびベックマン転位の段階において、大量の硫酸アンモニウム塩が廃棄物として排出され、環境に多大な負荷を与えるという問題もある。(ii)の方法では、有毒な塩化ニトロシル(NOCl)を用いる必要があり、また生成したシクロヘキサノンオキシムは、塩酸塩となるため、多量の廃棄物となる塩の副生は避けられない。さらに、光照射には多大なエネルギーを浪費する。それ故、これらの問題点を一挙に解決しうる、すなわち廃棄物を副生せず、反応効率が高く、また省エネルギー型のカプロラクタム合成法の開発は極めて重要な課題である。

<NHPI触媒法の独創性・新規性>

工業的にシクロヘキサンの自動酸化により、大量に製造されている K/A オイル (シクロヘキサノンとシクロヘキサノールの混合物) を出発原料として用い、NHPI を触媒として分子状酸素雰囲気下酸化を行った後、続いてアンモニアで処理することにより、1,1'-ペルオキシジシクロヘキシルアミン(PDHA) を良好な選択率で得ることに成功した(⑨研究成果の発表状況 20)。PDHA は臭化リチウム触媒により容易に ϵ -カプロラクタムへ変換できることから、本手法は硫酸アンモニウムなどの副生を伴わないプロセスとなる。また本反応は、分子状酸素を酸化剤とし、工業的に大量に製造される K/A オイルを出発原料として用いることなど、有用な反応系と思われる。



NHPI 触媒存在下、シクロヘキサノンと亜硝酸 *tert*-ブチルの反応を酢酸中行ったところ、70 °C程度の比較的温和な条件のもと反応が進行し、シクロヘキサノンオキシムの合成前駆体であるニトロソシクロヘキサノンが 80%を超える収率で得られることを見出した(⑨研究成果の発表状況 27)。本反応は比較的良好な収率でニトロソシクロヘキサノンを得ることができ、また、反応後触媒である NHPI はほとんど変化することなく回収できる。これらの結果、本法は学術的なインパクトばかりでなく、従来の化学工業プロセスを一新する可能性を秘めていると考えている。



⑨研究成果の発表状況 (この研究費による成果の発表に限り、学術誌等に発表した論文(掲載が確定しているものを含む。)の全著者名、論文名、学協会誌名、巻(号)、最初と最後のページ、発表年(西暦)、及び国際会議、学会、特許等の発表状況について記入してください。なお、代表的な論文3件に○を、また研究代表者に下線を付してください。)

(1) 学 会 誌 等

- (1) Y. Ishii, S. Sakaguchi, T. Iwahama; Innovation of hydrocarbon oxidation with molecular oxygen and related reactions, *Adv. Synth. Catal.*, **343**(5), 393-427 (2001.7).
- (2) T. Hara, T. Iwahama, S. Sakaguchi, Y. Ishii; Catalytic oxyalkylation of alkenes with alkanes and molecular oxygen via a radical process using *N*-hydroxyphthalimide, *J. Org. Chem.*, **66**(19), 6425-6431 (2001.9.21).
- (3) N. Sawatari, T. Yokota, S. Sakaguchi, Y. Ishii; Alkane oxidation with air catalyzed by lipophilic *N*-hydroxyphthalimides without any solvent, *J. Org. Chem.*, **66**(23), 7889-7891 (2001.11.16).
- (4) S. Tsujimoto, T. Iwahama, S. Sakaguchi, Y. Ishii; The radical-chain addition of aldehydes to alkenes by the use of *N*-hydroxyphthalimide (NHPI) as a polarity-reversal catalyst, *Chem. Commun.*, (22), 2352-2353 (2001.11.21).
- (5) O. Fukuda, S. Sakaguchi, Y. Ishii; Preparation of hydroperoxides by *N*-hydroxyphthalimide-catalyzed aerobic oxidation of alkylbenzenes and hydroaromatic compounds and its application, *Adv. Synth. Catal.*, **343**(8), 809-813 (2001.12).
- (6) S. Sakaguchi, A. Shibamoto, Y. Ishii; Remarkable effect of nitrogen dioxide for *N*-hydroxyphthalimide-catalyzed aerobic oxidation of methylquinolines, *Chem. Commun.*, (2), 180-181 (2002.1.21).
- (7) K. Hirase, T. Iwahama, S. Sakaguchi, Y. Ishii; Catalytic radical addition of carbonyl compounds to alkenes by Mn(II)/Co(II)/O₂ system, *J. Org. Chem.*, **67**(3), 970-973 (2002.2.8).
- (8) S. Sakaguchi, T. Hirabayashi, Y. Ishii; First Ritter-type reaction of alkylbenzenes using *N*-hydroxyphthalimide as a key catalyst, *Chem. Commun.*, (5), 516-517 (2002.2.28).
- (9) K. Hirano, S. Sakaguchi, Y. Ishii; Radical addition of ethers to alkenes under dioxygen catalyzed by *N*-hydroxyphthalimide (NHPI)/Co(OAc)₂, *Tetrahedron Lett.*, **43**(20), 3617-3620 (2002.5.13).
- (10) T. Yokota, S. Sakaguchi, Y. Ishii; Oxidative carbomethoxylation of alkenes using a Pd(II)/molybdovanadophosphate (NPMoV) system under carbon monoxide and air, *J. Org. Chem.*, **67**(14), 5005-5008 (2002.7.12).
- (11) Y. Nishiwaki, S. Sakaguchi, Y. Ishii; An efficient nitration of light alkanes and the alkyl side-chain of aromatic compounds with nitrogen dioxide and nitric acid catalyzed by *N*-hydroxyphthalimide, *J. Org. Chem.*, **67**(16), 5663-5668 (2002.8.9).
- (12) T. Yokota, S. Sakaguchi, Y. Ishii; Aerobic oxidation of benzene to biphenyl using a Pd(II)/molybdovanadophosphoric acid catalytic system, *Adv. Synth. Catal.*, **344**(8), 849-854 (2002.9.15).
- (13) A. Shibamoto, S. Sakaguchi, Y. Ishii; Aerobic oxidation of ethane to acetic acid catalyzed by *N,N'*-dihydroxypyromellitimide combined with Co species, *Tetrahedron Lett.*, **43**(49), 8859-8861 (2002.12.2).
- (14) T. Yokota, A. Sakakura, M. Tani, S. Sakaguchi, Y. Ishii; Selective wacker-type oxidation of terminal alkenes and dienes using the Pd(II)/molybdovanadophosphate (NPMoV)/O₂ system, *Tetrahedron Lett.*, **43**(49), 8887-8891 (2002.12.2).
- (15) T. Yokota, S. Sakaguchi, Y. Ishii; Oxidation of unsaturated hydrocarbons by Pd(OAc)₂ using a molybdovanadophosphate/dioxygen system, *Journal of the Japan Petroleum Institute*, **46**(1), 15-27 (2003.1).
- (16) T. Yokota, M. Tani, S. Sakaguchi, Y. Ishii; Direct coupling of benzene with olefin catalyzed by Pd(OAc)₂ combined with heteropolyoxometalate under dioxygen, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**(6), 1476-1477 (2003.2.12).
- (17) N. Sawatari, S. Sakaguchi, Y. Ishii; Oxidation of nitrotoluenes with air using *N*-hydroxyphthalimide analogues as key catalysts, *Tetrahedron Lett.*, **44**(10), 2053-2056 (2003.3.3).
- (18) S. Yamamoto, S. Sakaguchi, Y. Ishii; Synthesis of ε-caprolactam precursors through the *N*-hydroxyphthalimide-catalyzed aerobic oxidation of K/A-oil, *Green Chem.*, **5**(3), 300-302 (2003.6.9).

⑨研究成果の発表状況(続き) (この研究費による成果の発表に限り、学術誌等に発表した論文(掲載が確定しているものを含む。)の全著者名、論文名、学協会誌名、巻(号)、最初と最後のページ、発表年(西暦)、及び国際会議、学会、特許等の発表状況について記入してください。なお、代表的な論文3件に○を、また研究代表者に下線を付してください。)

- (19) O. Tayama, T. Iwahama, S. Sakaguchi, Y. Ishii; The first hydroxysilylation of alkenes with triethylsilane under dioxygen catalyzed by *N*-hydroxyphthalimide, *Eur. J. Org. Chem.*, **2003**(12), 2286-2289 (2003.6).
- (20) S. Tsujimoto, S. Sakaguchi, Y. Ishii; Electron-deficient alkenes using *N*-hydroxyphthalimide (NHPI) as a polarity-reversal catalyst, *Tetrahedron Lett.*, **44**(30), 5601-5604 (2003.7.21).
- (21) K. Hirase, S. Sakaguchi, Y. Ishii; Addition of carboxyalkyl radicals to alkenes through a catalytic process, using a Mn(II)/Co(II)/O₂ redox system, *J. Org. Chem.*, **68**(15), 5974-5976 (2003.7.25).
- (22) N. Hirai, N. Sawatari, N. Nakamura, S. Sakaguchi, Y. Ishii; Oxidation of substituted toluenes with molecular oxygen in the presence of *N,N',N''*-trihydroxyisocyanuric acid as a key catalyst, *J. Org. Chem.*, **68**(17), 6587-6590 (2003.8.22).
- (23) Y. Ishii, S. Sakaguchi; Development of catalytic carbon radical generation and its application to organic synthesis, *J. Synth. Org. Chem., Jpn.*, **61**(11), 1056-1064 (2003.11.1).
- (24) M. Tani, S. Sakaguchi, Y. Ishii; Pd(OAc)₂-catalyzed oxidative coupling reaction of benzenes with olefins in the presence of molybdovanadophosphoric acid under atmospheric dioxygen and air, *J. Org. Chem.*, **69**(4), 1221-1226 (2004.2.20).
- (25) T. Hirabayashi, S. Sakaguchi, Y. Ishii; A new route to lactam precursors from cycloalkanes: direct production of nitrosocycloalkanes or cycloalkanone oximes by using *tert*-butyl nitrite and *N*-hydroxyphthalimide, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**(9), 1120-1123 (2004.2.20).
- (26) Y. Aoki, S. Sakaguchi, Y. Ishii; Synthesis of naphthalenediols by aerobic oxidation of diisopropylnaphthalenes catalyzed by *N*-hydroxyphthalimide (NHPI) / α,α' -azobisisobutyronitrile (AIBN), *Adv. Synth. Catal.*, **346**(2-3), 199-202 (2004.2).
- (27) O. Tayama, A. Nakano, T. Iwahama, S. Sakaguchi, Y. Ishii; Hydrophosphorylation of alkenes with dialkyl phosphites catalyzed by Mn(III) under air, *J. Org. Chem.*, **69**(16), 5494-5496 (2004.8.6).
- (28) N. Hirai, T. Kagayama, Y. Tatsukawa, S. Sakaguchi, Y. Ishii; Development of an efficient method for preparation of 1,3,5-trihydroxyisocyanuric acid (THICA) and its use as aerobic oxidation catalyst, *Tetrahedron Lett.*, **45**(45), 8277-8280 (2004.11.1).
- (29) Y. Hatamoto, S. Sakaguchi, Y. Ishii; Oxidative cross-coupling of acrylates with vinyl carboxylates catalyzed by a Pd(OAc)₂/HPMoV/O₂ system, *Org. Lett.*, **6**(24), 4623-4625 (2004.11.5).
- (30) S. Ohashi, S. Sakaguchi, Y. Ishii; Carboxylation of anisole derivatives with CO and O₂ catalyzed by Pd(OAc)₂ and molybdovanadophosphates, *Chem. Commun.*, (4) 486-488 (2005.1.28).
- (31) M. Tani, T. Sakamoto, S. Mita, S. Sakaguchi, Y. Ishii; Hydroxylation of benzene to phenol under air and carbon monoxide catalyzed by molybdovanadophosphoric acid, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**(17), 2586-2588 (2005.4.22).
- (32) T. Kagayama, S. Sakaguchi, Y. Ishii; Synthesis of α -hydroxy- γ -butyrolactones from acrylates and 1,3-dioxolanes using *N*-hydroxyphthalimide (NHPI) as a key catalyst, *Tetrahedron Lett.*, **46**(21), 3687-3689 (2005.5.23).
- (33) Y. Aoki, S. Sakaguchi, Y. Ishii; One-pot synthesis of phenol and cyclohexanone from cyclohexylbenzene catalyzed by *N*-hydroxyphthalimide (NHPI), *Tetrahedron*, **61**(22), 5219-5217 (2005.5.30).
- (34) T. Yamada, S. Sakaguchi, Y. Ishii; Oxidative coupling of benzenes with α,β -unsaturated aldehydes by Pd(OAc)₂/HPMoV/O₂ system, *J. Org. Chem.*, **70**(14), 5471-5474 (2005.7.8).
- (35) T. Kagayama, T. Fuke, S. Sakaguchi, Y. Ishii; A remarkable effect of bases on catalytic radical addition of cyanoacetates to alkenes using a Mn(II)/Co(II)/O₂ redox system, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **78**(9), 1673-1676 (2005.9).
- (36) S. Mita, T. Sakamoto, S. Yamada, S. Sakaguchi, Y. Ishii; Direct hydroxylation of substituted benzenes to phenols with air and CO using molybdovanadophosphates as a key Catalyst, *Tetrahedron Lett.*, **46**(45), 7729-7732 (2005.11.7).

⑨研究成果の発表状況(続き) (この研究費による成果の発表に限り、学術誌等に発表した論文(掲載が確定しているものを含む。)の全著者名、論文名、学協会誌名、巻(号)、最初と最後のページ、発表年(西暦)、及び国際会議、学会、特許等の発表状況について記入してください。なお、代表的な論文3件に○を、また研究代表者に下線を付してください。)

- (37) T. Kagayama, A. Nakano, S. Sakaguchi, Y. Ishii; Phosphonation of arenes with dialkyl phosphites catalyzed by Mn(II)/Co(II)/O₂ redox couple, *Org. Lett.*, **8**(3), 407-409 (2006.2.2).

(2) 国際会議

- (1) Y. Ishii; Functionalization of hydrocarbons through catalytic carbon radical generation, 第2回日伊有機化学シンポジウム (2001.11.29).
- (2) Y. Ishii; Oxidation and related reactions by means of radical producing catalyst, *N*-hydroxyphthalimide (NHPI), from hydrocarbons, 8th International Symposium Activation of Dioxygen Homogeneous Catalytic Oxidation (ADHOC2002), Atlanta Georgia (2002.6.2).
- (3) S. Sakaguchi, T. Hirabayashi, Y. Ishii; First Ritter-type reaction of alkylbenzenes using *N*-hydroxyphthalimide, 14th International Conference on Organic Synthesis (IUPAC/ICOS-14), Christchurch (2002.7.15).
- (4) S. Sakaguchi, A. Shibamoto, Y. Ishii; Remarkable effect of nitrogen dioxide for *N*-hydroxyphthalimide-catalyzed aerobic oxidation of methylquinolines, 13th International Symposium on Homogeneous Catalysis (ISHC13), Tarragona (2002.9.6).
- (5) Y. Ishii; Development in aerobic oxidation of hydrocarbons using *N*-hydroxyphthalimide as carbon radical producing catalysts, Oxidation and Reduction Potential Industrial Applications, London (2002.10.29).
- (6) S. Sakaguchi, Y. Ishii; Alkane nitration assisted by *N*-hydroxyphthalimide, 2003 Gordon Research Conferences on Hydrocarbon Resources, Ventura (2003.1.9).
- (7) N. Sawatari, S. Sakaguchi, Y. Ishii; Oxidation of nitrotoluenes with air by *N*-hydroxyphthalimide analogues as key catalysts, The First International Conference on Green & Sustainable Chemistry, Tokyo (2003.3.15).
- (8) Y. Ishii; Development of a catalytic carbon radical generation from hydrocarbons using *N*-hydroxyphthalimide (NHPI), 2003 Gordon Research Conference, Plymouth NH USA (2003.7.14).
- (9) Y. Aoki, S. Sakaguchi, Y. Ishii; Synthesis of hydroperoxide by aerobic oxidation of alkylarenes catalyzed by *N*-hydroxyphthalimide, International Symposium on Integrated Synthesis, Awaji (2004.7.4).
- (10) Y. Ishii; Reaction of carbonyl compounds with hydrocarbons using Mn(II)/Co(II)/O₂ system, 1st International Symposium on Organic Electron Transfer Chemistry directed toward Organic Synthesis, Osaka (2005. 3.20).
- (11) T. Kagayama, S. Sakaguchi, Y. Ishii; Synthesis of α -hydroxy- γ -butyrolactone from acrylates and 1,3-dioxolane using *N*-hydroxyphthalimide (NHPI) as a key catalyst, 1st International Symposium on Organic Electron Transfer Chemistry directed toward Organic Synthesis, Osaka (2005. 3.21).
- (12) S. Sakaguchi, M. Tani, Y. Hatamoto, Y. Ishii; Pd(II)-catalyzed oxidative coupling reaction of benzenes or vinyl carboxylates with acrylates in the presence of molybdovanadophosphoric acid under atmospheric dioxygen and air, 1st International Symposium on Organic Electron Transfer Chemistry directed toward Organic Synthesis, Osaka (2005. 3.21).
- (13) Y. Ishii; Development of environmentally benign aerobic oxidation method, Joint Meeting of the 2nd International Conference on Green and Sustainable Chemistry and the 9th Annual Green Chemistry and Engineering Conference, Washington DC (2005.6.23).
- (14) S. Sakaguchi, M. Hashimoto, Y. Ishii; Nitrosation of cyclohexane catalyzed by *N*-hydroxyphthalimide, 14th European Symposium on Organic Chemistry, Helsinki (2005.7.7).
- (15) T. Yamada, S. Sakaguchi, Y. Ishii; Oxidative Coupling Benzenes with α,β -Unsaturated Aldehydes by Pd(OAc)₂/HPMoV/O₂ System, 5th World Congress on oxidation Catalysis, Sapporo (2005.9.27).

⑨研究成果の発表状況（続き）（この研究費による成果の発表に限り、学術誌等に発表した論文（掲載が確定しているものを含む。）の全著者名、論文名、学協会誌名、巻（号）、最初と最後のページ、発表年（西暦）、及び国際会議、学会、特許等の発表状況について記入してください。なお、代表的な論文3件に○を、また研究代表者に下線を付してください。）

- (16) T. Sakamoto, S. Sakaguchi, Y. Ishii; Hydroxylation of benzene to phenol under air and carbon monoxide catalyzed by molybdovanadophosphoric acid, 5th World Congress on oxidation Catalysis, Sapporo (2005.9.27).
- (17) Y. Ishii; Recent progress in aerobic oxidation of hydrocarbons by *N*-hydroxyimides, 5th World Congress on Oxidation Catalysis, Sapporo (2005.9.30).
- (18) Y. Ishii; Addition of carbonyl compounds to alkenes though catalytic process using Mn(II)/Co(II)/O₂ system, 2005 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu (2005.12.17).
- (19) Y. Ishii; Recent advance of aerobic oxidation of hydrocarbons using *N*-hydroxyimides as key catalysts, 2005 International Chemical Congress of Pacific basin Societies, Honolulu (2005.12.17).

(3) 学会発表

- (1) 坂口 聡, 平林智貴, 石井康敬; *N*-ヒドロキシフタルイミドを触媒に用いるアルカンとニトリルのRitter型反応, 第80回触媒討論会討論会 (2001.10.11).
- (2) 平野一孝, 坂口 聡, 石井康敬; *N*-ヒドロキシフタルイミド-酸素系を用いる α -オキシ炭素ラジカルの生成とアルケンへの付加反応, 第80回触媒討論会討論会 (2001.10.11).
- (3) 芝本明弘, 坂口 聡, 石井康敬; *N*-ヒドロキシフタルイミド触媒存在下、分子状酸素を酸化剤としたアルキル複素環化合物の酸化反応, 第34回酸化反応討論会 (2001.11.1).
- (4) 西脇良樹, 坂口 聡, 石井康敬; *N*-ヒドロキシフタルイミド触媒を用いるNO₂によるアルカン類の新規ニトロ化法の開発, 第46回日本エネルギー学会関西支部研究発表会・第10回石油学会関西支部研究発表会合同研究会 (2001.11.30).
- (5) 原 隆文, 坂口 聡, 石井康敬; 分子状酸素存在下、*N*-ヒドロキシフタルイミド触媒によるアルキルラジカルの生成と不飽和化合物への付加反応, 第46回日本エネルギー学会関西支部研究発表会・第10回石油学会関西支部研究発表会合同研究会 (2001.11.30).
- (6) 山本 茂, 坂口 聡, 石井康敬; *N*-ヒドロキシフタルイミド/酸素系を用いるK/Aオイルの酸化反応— ϵ -カプロラクタム前駆体の合成—, 第81日本化学会春季年会 (2002.3.27).
- (7) 平林智貴, 坂口 聡, 石井康敬; *N*-ヒドロキシフタルイミドを触媒とするアルカンの亜硝酸エステルによるオキシム化反応, 第81日本化学会春季年会 (2002.3.27).
- (8) 中村則裕, 芝本明弘, 坂口 聡, 石井康敬; トリヒドロキシイミノシアヌル酸を触媒に用いる炭化水素類の常圧酸化反応, 第81日本化学会春季年会 (2002.3.27).
- (9) 坂倉亜希, 谷 雅行, 横田隆洋, 坂口 聡, 石井康敬; Pd(II)/モリブドバナドリル酸(NPMoV)を用いるアルケンの選択的Wacker型酸化反応, 第81日本化学会春季年会 (2002.3.27).
- (10) 横田隆洋, 坂口 聡, 石井康敬; Pd(II)/ヘテロポリ酸/酸素系を用いるベンゼンの酸化的カップリング反応, 第81日本化学会春季年会 (2002.3.27).
- (11) 平瀬浩司, 坂口 聡, 石井康敬; Mn/Co/酸素系を用いるカルボニル化合物のアルケンへの触媒的ラジカル付加反応, 第81日本化学会春季年会 (2002.3.28).
- (12) 田山 修, 坂口 聡, 石井康敬; Co/Mn触媒系を用いるホスホン酸エステルとアルケンの反応, 第81日本化学会春季年会 (2002.3.28).
- (13) 青木康浩, 坂口 聡, 石井康敬; パナジウム触媒を用いるSO₂/O₂によるアルカンのスルホン化, 第81日本化学会春季年会 (2002.3.28).
- (14) 猿渡直子, 坂口 聡, 石井康敬; *N*-ヒドロキシフタルイミド誘導体を触媒に用いる炭化水素類の無溶媒空気酸化反応, 第81日本化学会春季年会 (2002.3.28).
- (15) 辻本真也, 坂口 聡, 石井康敬; *N*-ヒドロキシフタルイミドを極性変換触媒として用いたアルデヒドとアルケンのラジカル付加反応, 第81日本化学会春季年会 (2002.3.28).
- (16) 辻本真也, 坂口 聡, 石井康敬; *N*-ヒドロキシフタルイミドを極性変換触媒とするアルデヒドとアルケンのラジカル付加反応, 石油学会第45回年会第51回研究発表会 (2002.5.24).

⑨研究成果の発表状況(続き) (この研究費による成果の発表に限り、学術誌等に発表した論文(掲載が確定しているものを含む。)の全著者名、論文名、学協会誌名、巻(号)、最初と最後のページ、発表年(西暦)、及び国際会議、学会、特許等の発表状況について記入してください。なお、代表的な論文3件に○を、また研究代表者に下線を付してください。)

- (17) 横田隆洋, 坂口 聡, 石井康敬; Pd/ヘテロポリ酸触媒存在下、分子状酸素を用いるベンゼンの酸化的カップリング反応, 石油学会第45回年会第51回研究発表会 (2002.5.24)
- (18) 横田隆洋, 坂口 聡, 石井康敬; Pd/モリブドバナドリル酸塩触媒系を用いるWacker型酸化反応, 第90回触媒討論会討論会 (2002.9.21).
- (19) 平瀬浩司, 坂口 聡, 石井康敬; 分子状酸素存在下、Mn/Co/触媒系によるカルボニル化合物のアルケンへのラジカル付加反応, 日本化学会第82秋季年会 (2002.9.27).
- (20) 山本 茂, 坂口 聡, 石井康敬; N-ヒドロキシフタルイミド触媒を用いるK/Aオイルの酸素酸化によるε-カプロラクタム前駆体の合成, 第35回酸化反応討論会 (2002.11.3).
- (21) 平林智貴, 坂口 聡, 石井康敬; N-ヒドロキシフタルイミド触媒存在下、アルカンと亜硝酸エステルの反応によるオキシムの合成, 第47回日本エネルギー学会関西支部研究発表会・第11回石油学会関西支部研究発表会合同研究会 (2002.12.6).
- (22) 田山 修, 坂口 聡, 石井康敬; N-ヒドロキシフタルイミド/酸素系を用いるアルケンのヒドロキシシリル化反応, 第47回日本エネルギー学会関西支部研究発表会・第11回石油学会関西支部研究発表会合同研究会 (2002.12.6).
- (23) 石井康敬; 酸素を酸化剤とする炭化水素類の触媒的酸化カップリング反応, 第6回高難度選択酸化反応シンポジウム (2003.1.23).
- (24) 青木康浩, 坂口 聡, 石井康敬; N-ヒドロキシフタルイミド/酸素系によるアルキル置換ベンゼン類の酸化を利用したフェノールおよびケトンの合成, 第83日本化学会春季年会 (2003.3.18).
- (25) 山本 茂, 坂口 聡, 石井康敬; N-ヒドロキシフタルイミド/酸素系によるK/Aオイルの酸化を利用したε-カプロラクタムの合成, 第83日本化学会春季年会 (2003.3.18).
- (26) 平林智貴, 坂口 聡, 石井康敬; N-ヒドロキシフタルイミド触媒存在下、亜硝酸tert-ブチルを用いるシクロヘキサンからニトロソシクロヘキサンの一段合成, 第83日本化学会春季年会 (2003.3.18).
- (27) 谷 雅行, 坂口 聡, 石井康敬; 分子状酸素存在下、パラジウム/ヘテロポリ酸触媒系によるベンゼンとアルケンの酸化的カップリング反応, 第83日本化学会春季年会 (2003.3.20).
- (28) 大橋伸一郎, 横田隆洋, 坂口 聡, 石井康敬; パラジウム/ヘテロポリ酸触媒系を用いる一酸化炭素/酸素による芳香族化合物のカルボキシル化反応, 第83日本化学会春季年会 (2003.3.20).
- (29) 横田隆洋, 坂口 聡, 石井康敬; パラジウム/モリブドバナドリル酸塩/酸素系を用いたフェノールの酸化的カルボニル化による炭酸ジフェニルの合成, 第83日本化学会春季年会 (2003.3.20).
- (30) 石井康敬; 飽和および不飽和炭化水素の官能基化技術の開発と利用, 石油学会第46回年会第52回研究発表会 (2003.5.20).
- (31) 谷 雅行, 坂口 聡, 石井康敬; パラジウム/モリブドバナドリル酸/酸素系によるベンゼンとアルケンの酸化的カップリング反応, 石油学会第46回年会第52回研究発表会 (2003.5.21).
- (32) 石井康敬; 有機化合物の酸素酸化反応における最近の進歩, 第30回有機反応懇談会 (2003.8.2).
- (33) 大橋伸一郎, 坂口 聡, 石井康敬; Pd/ヘテロポリ酸/酸素系を用いる一酸化炭素/酸素による芳香族化合物のカルボキシル化反応, 第92回触媒討論会討論会 (2003.9.20).
- (34) 青木康浩, 坂口 聡, 石井康敬; N-ヒドロキシフタルイミド/酸素系による過酸化物の合成とその利用, 第92回触媒討論会討論会 (2003.9.21).
- (35) 石井康敬; 炭化水素類の酸素酸化反応について, 第36回酸化反応討論会 (2003.10.30).
- (36) 山本 茂, 坂口 聡, 石井康敬; N-ヒドロキシフタルイミド触媒を用いたK/A-オイルの酸化反応によるラクタム前駆体の合成, 第33回石油・石油化学討論会 (2003.11.18).
- (37) 中山雅美, 坂口 聡, 石井康敬; N-ヒドロキシフタルイミド/酸素系によるアルカンおよびアルコール類のアルキンへのラジカル付加反応, 第33回石油・石油化学討論会 (2003.11.18).
- (38) 石井康敬; 炭化水素の官能基化-工業化を目指して-, 日本エネルギー学会関西支部 第48回研究発表会・石油学会関西支部 第12回研究発表会 合同研究発表会 (2003.12.5).

⑨研究成果の発表状況（続き）（この研究費による成果の発表に限り、学術誌等に発表した論文（掲載が確定しているものを含む。）の全著者名、論文名、学協会誌名、巻（号）、最初と最後のページ、発表年（西暦）、及び国際会議、学会、特許等の発表状況について記入してください。なお、代表的な論文3件に○を、また研究代表者に下線を付してください。）

- (39) 谷 雅行, 坂口 聡, 石井康敬; パラジウム/ヘテロポリ酸/酸素系によるアレーンとアルケンの酸化的カップリング反応, 日本エネルギー学会関西支部 第48回研究発表会・石油学会関西支部 第12回研究発表会 合同研究発表会 (2003.12.5).
- (40) 福家崇弘, 坂口 聡, 石井康敬; Co/Mn/酸素系による活性メチレン化合物とアルケンの触媒的ラジカルカップリング反応, 第84日本化学会春季年会講演 (2004.3.26).
- (41) 中野 篤, 坂口 聡, 石井康敬; Co/Mn/O₂系によるホスホニラジカルの生成と不飽和炭化水素への付加反応, 第84日本化学会春季年会 (2004.3.26).
- (42) 青木康浩, 坂口 聡, 石井康敬; N-ヒドロキシフタルイミド触媒を用いるアルキルアレーンの酸素酸化によるヒドロペルオキシドの合成, 第84日本化学会春季年会 (2004.3.27).
- (43) 辰川喜信, 坂口 聡, 石井康敬; N,N'N''-トリヒドロキシイソシアヌール酸を触媒とするアルキル置換芳香族化合物の酸素酸化反応, 第84日本化学会春季年会 (2004.3.27).
- (44) 坂本孝雄, 坂口 聡, 石井康敬; モリブドバナドリル酸を触媒とするベンゼンからフェノールの合成, 第84日本化学会春季年会 (2004.3.27).
- (45) 山田智之, 坂口 聡, 石井康敬; Pd/モリブドバナドリル酸/酸素系による酸化的カップリング～アレーンとアルケンの反応～, 第84日本化学会春季年会 (2004.3.27).
- (46) 畑本祐治, 坂口 聡, 石井康敬; Pd/モリブドバナドリル酸/酸素系による酸化的カップリング～アクリレートの活性化反応～, 第84日本化学会春季年会 (2004.3.27).
- (47) 大橋伸一郎, 坂口 聡, 石井康敬; Pd/モリブドバナドリル酸触媒存在下、CO/O₂系による置換アレーン類のカルボキシル化反応, 第84日本化学会春季年会 (2004.3.27).
- (48) 石井康敬; 酸素酸化反応の新展開－工業化技術を目指して－, 第94回触媒討論会討論会 (2004.9.29).
- (49) 福家崇弘, 坂口 聡, 石井康敬; Co/Mn/O₂触媒系による活性メチレン化合物とアルケンのカップリング反応, 第94回触媒討論会討論会 (2004.9.30).
- (50) 畑本祐治, 坂口 聡, 石井康敬; Pd/モリブドバナドリル酸/酸素系によるアクリレートとビニルエステルの酸化的カップリング反応, 日本エネルギー学会関西支部 第49回研究発表会・石油学会関西支部 第13回研究発表会 合同研究発表会 (2004.12.3).
- (51) 中野 篤, 坂口 聡, 石井康敬; Co/Mn/酸素系によるホスホン酸エステルの不飽和炭化水素へのラジカル付加反応, 日本エネルギー学会関西支部 第49回研究発表会・石油学会関西支部 第13回研究発表会 合同研究発表会 (2004.12.3).
- (52) 青木康浩, 坂口 聡, 石井康敬; N-ヒドロキシイミド触媒を用いるアルキルアレーンの酸素酸化, 第85日本化学会春季年会 (2005.3.26).
- (53) 向井俊介, 坂口 聡, 石井康敬; N-ヒドロキシイミド触媒によるヘテロ芳香族化合物の酸素酸化, 第85日本化学会春季年会 (2005.3.26).
- (54) 坂本孝雄, 坂口 聡, 石井康敬; モリブドバナドリル酸触媒によるベンゼンからのフェノール合成, 第85日本化学会春季年会 (2005.3.26).
- (55) 山田智之, 坂口 聡, 石井康敬; Pd/モリブドバナドリル酸/酸素系による芳香族化合物とアルケンの酸化的カップリング反応, 第85日本化学会春季年会 (2005.3.26).
- (56) 山田真吾, 坂口 聡, 石井康敬; Pd/モリブドバナドリル酸触媒系によるアレーンへのカルボキシル基およびヒドロキシル基導入反応, 第85日本化学会春季年会 (2005.3.26).
- (57) 橋本正治, 坂口 聡, 石井康敬; N-ヒドロキシイミド触媒存在下、亜硝酸tert-ブチルによるシクロアルカンのニトロソ化反応, 第85日本化学会春季年会 (2005.3.26).
- (58) 岡 良平, 坂口 聡, 石井康敬; N-ヒドロキシイミド触媒存在下、アルコールのアルキンへのラジカル付加反応, 第85日本化学会春季年会 (2005.3.26).
- (59) 加賀山尚志, 坂口 聡, 石井康敬; N-ヒドロキシフタルイミド触媒を用いる1,3-ジオキサランとアクリレートの反応を利用した α -ヒドロキシ- γ -ブチロラク톤の合成, 石油学会第48回年会第54回研究発表会 (2005.5.17).

⑨研究成果の発表状況(続き) (この研究費による成果の発表に限り、学術誌等に発表した論文(掲載が確定しているものを含む。)の全著者名、論文名、学協会誌名、巻(号)、最初と最後のページ、発表年(西暦)、及び国際会議、学会、特許等の発表状況について記入してください。なお、代表的な論文3件に○を、また研究代表者に下線を付してください。)

- (60) 山田智之, 坂口 聡, 石井康敬; Pd/モリブドバナドリル酸/酸素系による芳香族炭化水素とオレフィンの酸化的カップリング, 石油学会第48回年会第54回研究発表会(2005.5.17).
- (61) 坂口 聡; N-ヒドロキシフタルイミド触媒によるε-カプロラクタム前駆体の新規合成法の開発, 日本プロセス学会2005サマーシンポジウム(2005.7.29).
- (62) 橋本正治, 坂口 聡, 石井康敬; N-ヒドロキシイミド触媒によるシクロヘキサンからカプロラクタム前駆体の合成法の開発, 第50回研究発表会・石油学会関西支部第12回研究発表会 合同研究発表会(2005.12.2).

(4) 工業的所有権の出願状況

- (1) 「芳香族化合物の製造法」: 石井康敬, 中野達也; ダイセル化学工業(株) 特願 2002-63034, P2003-261468A, 2001.10.24.
- (2) 「シクロアルカン類の酸化生成物の製造法」: 石井康敬, 中野達也, 岩浜隆裕, 平井成尚; ダイセル化学工業(株), 特願 2001-326947, P2003-128602A, 2001.10.24.
- (3) 「環状イミド系化合物で構成された触媒、及びこの触媒を用いた有機化合物の製造法」: 石井康敬, 中野達也, 長野慎哉, 奥山直人; ダイセル化学工業(株), 特願 2002-55199, P2002-331242A, 2002.3.1.
- (4) 「ケトン類の製造法」: 石井康敬, 中野達也; ダイセル化学工業(株), 特願 2002-62662, P2002-338514A, 2002.3.7.
- (5) 「芳香族ヒドロキシ化合物の製造法」: 石井康敬, 中野達也; ダイセル化学工業(株), 特願 2002-62664, P2003-261488A, 2002.3.7.
- (6) 「アジン化合物及びオキシム化合物の製造法」: 石井康敬, 中野達也; ダイセル化学工業(株), 特願 2002-63232, P2003-261525A, 2002.3.8.
- (7) 「アルキルホスホン酸エステル類の製造法」: 石井康敬, 中野達也; ダイセル化学工業(株), 特願 2002-63035, P2003-261581A, 2002.3.8.
- (8) 「マンガン触媒等を用いたカルボン酸の製造法」: 石井康敬, 中野達也; ダイセル化学工業(株), 特願 2002-282040, P2003-327557A, 2002.9.26.
- (9) 「亜硝酸エステル等を用いた有機化合物の製造法」: 石井康敬, 中野達也, 岩浜隆裕; ダイセル化学工業(株), 特願 2002-355420, P2003-327570A, 2002.12.6.
- (10) 「芳香族化合物の製造法」: 石井康敬, 中野達也; ダイセル化学工業(株), 特願 2003-51734, P2003-327547A, 2003.2.27.
- (11) 「芳香族カルボン酸の製造法」: 石井康敬, 中野達也; ダイセル化学工業(株), 特願 2003-51362, P2004-256482A, 2003.2.27.
- (12) 「エステル又はラクTONの製造法」: 石井康敬, 岩浜隆裕, 中野達也; ダイセル化学工業(株), 特願 2003-51363, P2004-256483A, 2003.2.27.
- (13) 「ホスホン酸エステル類の製造法」: 石井康敬, 中野達也, 岩浜隆裕; ダイセル化学工業(株), 特願 2004-66199, P2005-255554A, 2004.3.9.
- (14) 「炭素-炭素不飽和基を有する化合物の製造法」: 石井康敬, 中野達也; ダイセル化学工業(株), 特願 2004-66915, P2005-255572A, 2004.3.10.