

マテリアル先端リサーチインフラ利用報告書

ARIM User's Report

[Release : 2026.04.30] [Update : 2026.04.30]

課題データ / Project Data

| | |
|---|---|
| 課題番号 Project Issue Number | 23CT0217 |
| 利用課題名 Title | サリチル酸のエステル化と続く分子内縮合による、クマリンの高効率合成法の確立といくつかの置換クマリンへの応用 |
| 利用した実施機関 Support Institute | 公立千歳科学技術大学 / Chitose Inst. Sci. & Tech. |
| 機関外・機関内の利用 External or Internal Use | 内部利用 (ARIM事業参画者) / Internal Use (by ARIM members) |
| ARIM半導体基盤PF 関連課題 Related to ARIM-SETI | 指定なし / No Designation |
| 横断技術領域 Cross-Technology Area | 物質・材料合成プロセス/Molecule & Material Synthesis |
| 重要技術領域 Important Technology Area | 次世代バイオマテリアル/Next-generation biomaterials |
| キーワード Keywords | DDSマテリアル/ DDS material,質量分析/ Mass spectrometry,核磁気共鳴/ Nuclear magnetic resonance,細胞・組織再生誘導材料/ Materials for inducing cell and tissue regeneration |

利用者と利用形態 / User and Support Type

| | |
|---|-----------------------|
| 利用者名 (課題申請者) User Name (Project Applicant) | 大越 研人 |
| 所属名 Affiliation | 公立千歳科学技術大学工学部応用化学生物学科 |
| 共同利用者氏名 Names of Collaborators Excluding Supporters in the Hub and Spoke Institutes | |
| ARIM実施機関支援担当者 Names of Supporters in the Hub and Spoke Institutes | 河野敬一 |
| 利用形態 Support Type | 共同研究/Joint Research |

利用した主な設備 / Equipment Used in This Project

| | |
|---------------------------------|---|
| 利用した主な設備 Equipment ID & Name | CT-005 : 核磁気共鳴装置 (NMR) CT-028 : 液体クロマトグラフィー質量分析計 (LC/MS) |
|---------------------------------|---|

報告書データ / Report

| | |
|---|--|
| <p>概要 (目的・用途・実施内容) Abstract (Aim, Use Applications and Contents)</p> | <p>植物の代謝産物であるクマリンについては、サリチルアルデヒドと無水酢酸の反応(パーキン反応)による合成法が知られている。しかし、この方法では無水酢酸の2つの酢酸のうち1つは無駄になるうえ、触媒として用いる酢酸ナトリウムによるエステル交換反応が起こるため、アトムエコノミカルな合成法とは言い難かった。そのためアセチルサリチルアルデヒドを閉環してクマリンを合成するルートを探索し、DMFを溶媒として酢酸ナトリウム存在下、185℃で2時間加熱還流することによりクマリンが高収率で得られることを発見した。本研究は、この反応の反応メカニズムを解明し、パーキン反応では合成困難なクマリン誘導体の簡便合成法の開発を目的とする。</p> |
| <p>実験 Experimental</p> | <p>acetylsalicyl-aldehydeのacetylプロトンを引き抜き、エノラートアニオンを生成する為に十分な強さの塩基が存在すること、およびナトリウムカチオンへのDMFの配位によって酢酸アニオンが活性化されることによって分子内アルドール縮合が進行すると仮説を立てた。そこで、溶媒をdryDMFに固定して触媒に用いる塩基を検討した。塩基0.2当量、溶媒温度120℃で2時間反応させた。</p> |
| <p>結果と考察 Results and Discussion</p> | <p>その結果、有機塩基については共役酸の酸解離定数が大きい強塩基であるDBU (ジアザビシクロウンデセン) は反応したが、DBUより弱い塩基であるTEA (トリエチルアミン、Et₃N) では反応せず、coumarinは生成しなかった。またナトリウム塩については、共役酸の酸解離定数の非常に小さいトリフルオロ酢酸ナトリウムは反応しなかったが、TEAよりも酸解離定数が小さい炭酸水素ナトリウムやピバル酸ナトリウムでも反応が進行した(Figure3)。このことからドナー性の高いDMFなどの溶媒がナトリウムイオンに配位し、酢酸アニオンが活性化されるという仮説がある程度裏付けられた。</p> |

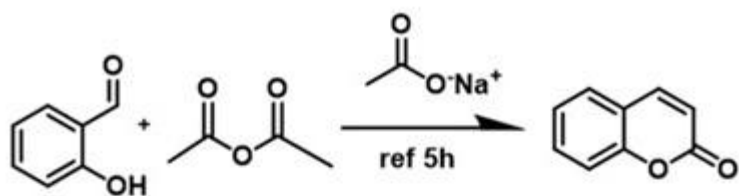


Figure 1. Perkin反応によるcoumarin合成

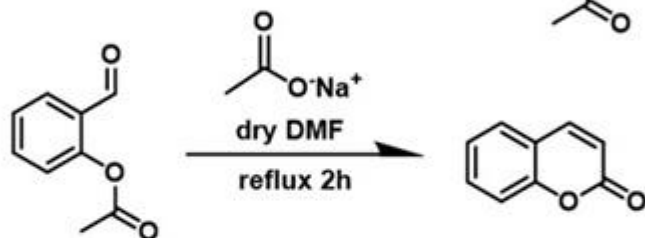
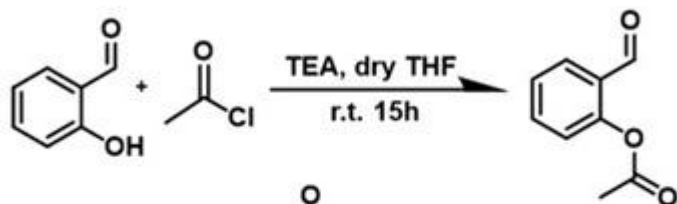


Figure 2. 発見したcoumarin合成反応

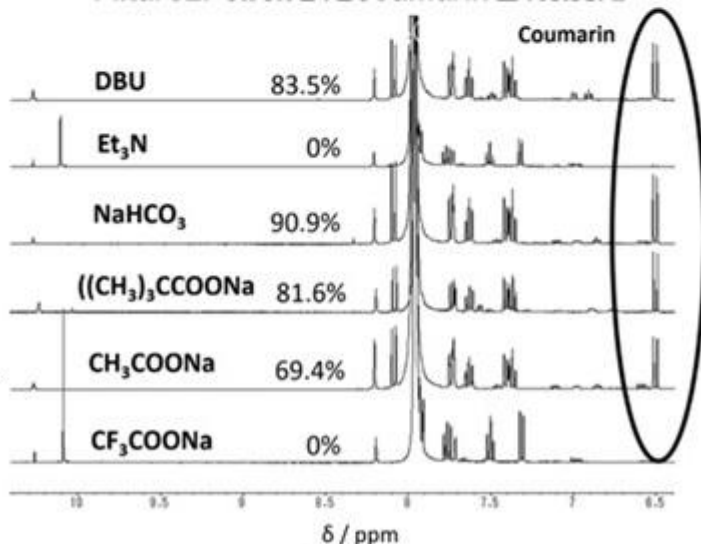


Figure 3. 塩基の検討結果

反応メカニズムの解明

図・表・数式 1
Figures, Tables and
Equations 1

その他・特記事項 (参考
文献・謝辞等)
Remarks(References and
Acknowledgements)

本研究では、ARIM共同利用機器である液体クロマトグラフィー質量分析計 (LC/MS) 機器ID: CT-028、核磁気共鳴装置 (NMR) 機器ID: CT-005を利用させて頂きました。ありがとうございました。

成果発表・成果利用 / Publication and Patents

| | |
|--|--|
| DOI (論文・プロシーディング) DOI (Publication and Proceedings) | |
| 口頭発表、ポスター発表 および、その他の論文 Oral Presentations etc. | |

| | |
|---|----|
| 特許出願件数 Number of Patent Applications | 0件 |
| 特許登録件数 Number of Registered Patents | 0件 |