科学研究費補助金研究成果報告書

平成23年 5月 6日現在

機関番号: 1 4 4 0 1 研究種目:基盤研究(C) 研究期間:2008~2010 課題番号:20550040

研究課題名(和文) キノン縮環エポキシケトンの転位に基づく新規多環状化合物の合成法の

開発

研究課題名 (英文) Development of Synthetic Method for New Polycyclic Compounds based

on Rearrangements of Quinone-fused Epoxy Ketones

研究代表者

大島 巧(OSHIMA TAKUMI) 大阪大学・工学研究科・教授

研究者番号: 40107082

研究成果の概要(和文):

キノンとジアリールジアゾメタンの1,3-双極子付加反応によりホモキノンを合成し、さらにエポキシ化することによって表題の高歪みキノン縮環エポキシケトンを合成した。この化合物の酸触媒転位反応を行ったところ、エポキシ環の酸開裂反応と連動した endo-アリール基の隣接基関与によって分子内渡環反応、およびシクロプロパン環の開裂が起こり、幾つかの新規多環状化合物が生成した。この手法は、キノンに小員環を縮環したエポキシケトンに適応することにより広範な多環状化合物のライブラリーを作成する上で有効であることがわかる。

研究成果の概要(英文):

Highly strained quinone-fused epoxy ketones were synthesized via 1,3-dipolar cycloaddition of diaryldiazomethanes with quinones followed by epoxidation. These compounds underwent the acid-catalyzed epoxide ring cleavage associated with the transannular cyclization of endo- π -aryl group to afford several new polycyclic compounds. This synthetic strategy may be successfully applied for the other small-ring fused quinones in view of building a library of new polycyclic compounds.

交付決定額

(金額単位:円)

	直接経費	間接経費	合 計
2008 年度	2, 300, 000	690, 000	2, 990, 000
2009 年度	700, 000	210, 000	910, 000
2010 年度	500,000	150, 000	650, 000
年度			
年度			
総計	3, 500, 000	1, 050, 000	4, 550, 000

研究分野:化学

科研費の分科・細目:基礎化学・有機化学

キーワード:キノン、ホモキノン、エポキシド、酸触媒、転位反応、多環状化合物、隣接基関 与、反応速度

1. 研究開始当初の背景

(1) 著者は、これまで電子受容体であるキノンとジアゾアルカンの 1,3-双極子付加反応の反応性および合成化学的応用について

継続して研究を進めてきた。この反応では、 生成物としてシクロプロパンを縮環したキ ノン、いわゆるホモキノン、を高収率で与え る。このホモキノンは、キノン骨格の一部を 保持し、なお電子受容性を有することから、アミンや芳香族ドナー分子存在下の光誘起電子移動(PET)反応を開発し、ラジカルイオン対を中間体とする反応系の開発と新規化合物の合成ならびにその反応機構の解明を行ってきた。

- (2) また、ホモキノンでは、なお C=0 基と 共役した C=C 二重結合が存在しており光[2 + 2]付加反応が起こりうる。実際、三重結合を もつアセチレン化合物との光反応を行った ところ、シクロブテン環を縮環したホモキノ ン誘導体が生成した。この高歪み化合物に酸 を作用させたところ触媒的に骨格転位反応 が誘起され三、四環性の多様な環状化合物の 合成に成功している。
- (3) 反応の適用範囲を広げるため、各種置換基、立体配置、コンホメーションをもつホモキノン誘導体の構造と反応性の相関を考察し反応の支配因子を明らかにした。と同時に、反応性を定量的に評価するため、この触媒反応に速度論的考察をおこない、置換基効果、溶媒効果の結果をもとに反応の全体像を把握した。
- (4) このような研究の背景に鑑み、今回、新たに合成ビルディングブロックであるエポキシ環をホモキノンに縮環し、酸触媒骨格転位反応を計画し研究した。エポキシ環の酸素原子は塩基性のため、酸の配位がおこるため、新規骨格転位により従来と異なる生成物が期待できる。また、上記(2)で記したシクロブテン縮環ホモキノンとの反応性の違いを調べることは興味がもたれる。さらに、より深い酸触媒骨格転位反応の洞察をえるため反応機構の解明が必要とされていた。

2. 研究の目的

(1) 多環状化合物は、自然界にもアルカロイド等として広く存在し、その生物作用や神経作用、薬理効果に関する研究が精力的にこのような化合物を合成することは一般に困難であり、多段階の合成操作を必要とする。子のような状況を踏まえ、本研究ではし、でありな状況を踏まえ、本研究ではし、受容性の共役分子であるキノンに着目し、シラセスの小員環合成ブロックを縮、でありなどの小員環合成ブロックを縮、であり、多官能性高歪化合物を設計合成し、酸触媒の関系を目的とする。具体的には、以下の3項目の目標を設定した。

①キノン縮環高歪エポキシケトンの合成:各種置換キノンとジアゾアルカンの1,3-双極子付加反応と脱窒素により鍵中間体のホモキノン1を合成し、さらにアルキンとの[2+2]光付加反応でシクロブテン縮環ホモキノン2を、またエポキシ化によりエポキシケトン3を合成する。さらにキノンとアルケン

との[2+2]光付加物 4 のエポキシ化で高歪なエポキシケトン 5 を合成する (3.研究の方法、Scheme 1 参照)。

②酸触媒転位反応の反応支配因子と機構解明:化合物2、3、5はキノン部位のカルボニル基およびエポキシド酸素原子が酸と相互作用し反応活性点となり、転位反応が進行する。生成物の解析、置換基効果、立体効果等を検討し反応支配因子と反応機構を解明する。

③新規多環状化合物合成への展開:上記②で得られた知見を基に新しいキノン縮環多環状ケトンを設計合成し新規多環状化合物の合成へ展開する。

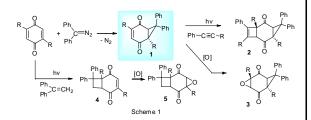
今回の目的は、上記の転位反応を考慮して 新規な多環状化合物の合成法を開発するた め、ホモキノン1あるいは4をエポキシ化し た三環性エポキシド3、5の酸触媒骨格転位 反応に展開する。化合物**3**の反応については、 予備的にBF。触媒でオキシラン環の位置選択 的開裂とendo-フェニル基の分子内環化反応 により3環性のジケト-アルコールが定量的 に生成することを確認し、報告している(Or g. Lett., 9, 3421 (2007))。これらの化合物 は、オキシラン環が開裂してもキノン部位の 2つのカルボニル基が残るため、反応条件を 選べば酸触媒によってさらにシクロプロパ ン環、ブタン環が開裂する多段回転位反応が 期待できる。また、どちらのカルボニル酸素 原子に配位するかによって反応のスキーム が大きく異なる可能性がある。したがって、 系統的な研究によって新たな骨格変換反応 の開発とキノン骨格を有する新規多環状化 合物のライブラリー構築が期待される。本申 請では、つぎの各点に焦点を絞り具体的に研 究を展開する。

- ・酸触媒骨格転位反応の最適反応条件の検討 と生成物の単離および構造決定。
- ・*Endo*-フェニル基の遠隔地隣接基関与(π-Ar yl participation)の解明。
- ・キノン置換基の系統的変化と反応性の相関 および立体的、電子的効果の解明。
- 置換基効果および溶媒効果を速度論的に検 討し遷移状態、中間体の推定と反応機構の 解明。

3. 研究の方法

- (1) 多環エポキシケトンの酸触媒骨格転位 反応の文献調査と現状把握をおこなう。 関連する国内外の研究論文を概ね調査してい るが、さらに最近の動向について精査する。 これらの調査結果に基づき新規な骨格転位を 指向した初年度の研究計画を立てる。
- (2) 各種置換および配座異性エポキシケトンの合成と構造決定をおこなう。 研究目的で述べた合成法 (scheme 1) に従っ

て各種置換基キノンと一連の m-, p-置換基を有するジフェニルジアゾメタンの反応より、種々のホモキノン1を合成し、さらにエポキシ化により3を合成する。一方、5については各種キノンとオレフィンの光[2+2]付加反応によりシクロブタン縮環キノンを合成し、さらにエポキシ酸化することによって合成したエポキシケトンには、付加位置の違いと配向選択性およびベンゼン環上の置換基 X, Y の endo/exo位置による立体異性体が存在し、これらの混合物を液体/カラムクロマトグラフィーで分離し、NMR等の分析により構造確認する。



(3) エポキシケトン**3**と**5**の酸触媒骨格転位反応の条件検討を行う。

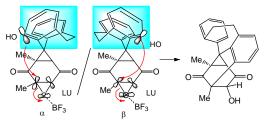
反応温度、溶媒などの反応条件の確立と最適 触媒の探索ならびに酸として用いるルイス酸、 プロトン酸の比較および酸性度と反応性の関 連を調べる。

(4) 化合物 3 と 5 の置換基と立体効果の検討を行う。 具体的には、p-およびm-置換基 (X, Y) の電子的共役効果、また、置換基 R^1 - R^4 の立体効果を速度論的に解明する。さらに、 π -aryl participationの検証として置換基効果から得られる情報は重要である。 化合物 2 においてはその置換基効果より同様な隣接基関与の証拠を得て、既に報告している。

(Org. Lett., 6, 4081 (2004))

(5) 立体配座の影響を調べる。

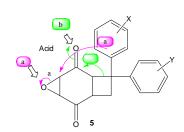
endo-フェニル基が本転位反応で重要な役割を果たすことから、フェニル基同士をエタノ架橋し配座固定したエポキシケトン (endo/e xo体) も合成しその配座効果を検討する。この場合は、 π -aryl Participationにおいてオキシラン環のLUMO軌道とアリール基のHOMO軌道の相互作用が反応性を支配すると予想され機構論的に興味ある。



(6) 予想される骨格転位生成物の生成熱 を計算で求め、可能な反応ルートを予想する。 多段階の骨格転位反応の場合、生成熱は順次 下がるので、計算による反応ルートの予測を 行う。すでに、化合物**2**の場合有効であるこ とを確かめている。

- (7) 転位生成物の単離と構造決定を行う。 化合物2の場合、段階的に複数の生成物が生 成し単離が必要であったが、今回も同様に多 様な生成物が予想される。従って、高速液体 クロマトグラフィーを用いて単離を行う。構 造確認は基本的にはNMRで行う。しかし、2の 場合のように生成物の構造が複雑である場合 はNMRだけでは確証が得られないと思われる。 その場合は結晶化しX線構造解析を行う予定 である。
- (8) 溶媒効果の検討を行う。 溶媒効果は置換基効果と同様に、生成物を効率よく選択的に得る上で非常に重要である。 また、反応機構を解明する上で直接遷移状態あるいは中間体の情報を与えるため機構の解明には必須の実験である。したがって、一連の極性溶媒中の反応速度を測定し、反応最適反応溶媒の選定と、溶媒極性の影響を動力学的に検討する
- (9) 上記(4)の置換基効果および(8)の溶媒効果を各種パラメーターを使い数値化する。置換基効果で求められた速度定数の対数をHammettプロットなどの置換基定数で数式化し、遷移状態における反応点の電子密度を評価する。また、溶媒効果で求められた速度定数の対数を溶媒極性パラメーター(点など)で相関づけ、同じく遷移状態の分極の程度を見積もる。これらのエネルギー間の直線自由エネルギー関係式よりこれらの反応のエネルギーダイヤグラムを作成する。
- (10) エポキケトン**5**の開裂パターンと構造の影響を考察する。

酸のエポキシド酸素 (a) とカルボニル酸素 (b) に対する配位はともに起こりうる。 (a) の配位では、 π -Aryl participationにより SE2-Ar型の反応が考えられる。一方、(b) への配位ではシクロブタン環の開裂が考えられる。どちらの開裂 (a or b) が優先的に起こるかは興味ある問題である。 また、キノン部位およびフェニル基の置換基の電換を引きないで一連の置換エポキシケトンについて反応性と生成物(分布)を確認し、反応支配因子ならびに反応機構を明らかにする。以上の研究結果を成果報告し新規反応系に展開する



4. 研究成果

多環状化合物は、自然界に広く存在し、 その生物作用や神経作用、薬理効果に関する 研究が精力的に行われている。しかし、合成 化学的にこのような複雑な化合物を合成成 化学的にこのような複雑な化合物を合成 ることは非常に困難であり、多くの段階を経 る合成操作を必要とする。このことから、 研究では、電子受容性の共役分子であるロブ に着目し、シクロプロパン環、シクロブロ が環、オキシラン環などの小員環合成ブロックを が最まさせた多官能性高歪化合物を 計合成し、酸触媒による転位反応を行い下法に 述べる新規多環状化合物の簡便な合成との 開発に成功するとともに反応を制御する要 因を明らかにした。具体的には、

(1) ジベンゾシクロへプテン環をスピロ結合で縮環したホモキノンエポキシドを合成し、 $BF_3 \cdot OEt_2$ 触媒によるエポキシドの酸触媒分解を行い、分子内環化反応による新規多環化合物を高収率で得た。また、その反応速度解析からジベンゾシクロへプテン環のコンホメーションが反応性に大きく影響することを明らかにした。この理由として、遠隔 π -アリール基の関与によりエポィシドの開裂が促進されることが明らかとなった。

また、ジアリール基を有するホモベンゾキノンエポキシドのアリール基に各種置換基を導入した場合は、やはり遠隔π-アリール基の関与が認められ、エンド側のパラ位に電子供与性置換基が存在すると数千倍も反応が加速されることがわかった。しかし、エキソ側の置換基の加速効果は小さく2倍程度であった。これらの結果は、エポキシドの合成化学的利用をはかる上で重要な知見を与えた。

(2) 予め歪をもつ合成ブロックを基本骨格に複数縮環結合した多官能性高歪化合物を設計合成し、熱、光および酸塩基触媒作用による骨格転位反応を行い新規多環状化合物の簡便な合成法の開発に成功した。合成基本骨格として、共役分子であるキノンに着目し、シクロプロパン環、シクロブテン環、オキシラン環などの高歪小員環化合物を縮環させ出発基質とした。

具体的化合物として、ジベンゾシクロヘプテン環をスピロ結合で縮環したホモキノンエポキシドを合成し、酸触媒によるエポキシドの酸触媒分解を行い、分子内環化反応が起こることを見出し、新規多環化合物を高収率で得た。また、その反応速度論的解析からジベンゾシクロヘプテン環のコンホメーションが大きく影響することを示し、遠隔πーアリール基の関与によりエポイシドの開裂が、従来、考察されてこなかったエポキシドの反結合 Walsh 軌道が重要な役割を果たすことを明らかにした。

また、ジアリール基を有するホモベンゾキノンエポキシドのアリール基に一連の各種置換基を導入した場合も、同様に遠隔π・アリール基の関与が認められ、エンド側のパラ位に電子供与性置換基が存在すると何千倍も反応が加速されることを示し、一方、エキソ側の置換基の加速効果は僅かであった。この置換基効果のハッメト式に基づく定量的解釈により、この遠隔π・アリール基はη・タイプの相互作用をしていることを証明した。これらの結果は、エポキシドの酸職場反応の機構および合成化学的利用を図る上で重要な指針である。

(3)また、本研究では、シクロプロパン、 エポキシドなどの合成ビルディングブロッ クを、あらかじめ基本骨格となる炭素骨格に 縮環あるいは組み込んだ高歪化合物を設計 構築し、この化合物の塩基性官能基に対する 酸触媒の作用による骨格転位反応を利用し た新規多環状化合物の簡便な合成法の開発 を目的とした。ここでは2組の C=O と C=C 二重結合が共役した6員環分子であるキノ ンを基本骨格とし、まず、ジフェニルジアゾ メタンを双極子付加させ、脱窒素後ホモベン ゾキノンを得た。さらに H2O2 酸化すること によってホモベンゾキノンエポキシドを合 成した。この化合物に対して、ルイス酸であ る BF₃より強力であるプロトン酸 CF₃SO₃H による酸触媒転位反応を行ったところ、 endo-フェニル基の隣接基関与に連動してエ ポキシド環の開裂と分子内環化反応、さらに 継続するシクロプロパン環の開裂あるいは 6 員環キノン部位の環縮小反応によりイン デノキノン、2H-クロメン誘導体、フラノン 誘導体生成などの新たな反応が見出され新 規生成物が生成した。これらの生成機構につ いても考察した(未発表)。これらの結果は、 多環状化合物およびエポキシド環ひずみに 基づく酸触媒反応の合成化学的利用を指向 する上で重要な発見であり、その反応機構の 解明は、今後、酸触媒転位反応の展開を図る 上で重要な知見である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雜誌論文〕(計13件)

- 1. Kinetics and Regioselectivity in Diels-Alder Reaction of Fulleroids vs Methanofullerene and C_{60}
 - N. Ikuma, Y. Susami, and <u>T. Oshima</u> Org. Biomol. Chem. **2010**, *8*, 1394-1398 (香読有).
- 2. Kinetic Evidence for Dihapto $\eta 2$ π -Aryl Participation in Acid-Catakyzed Ring

- Opening Diarylhomobenzoquinone **Epoxides**
- H. Asahara, K. Saito, and T. Oshima J. Org. Chem. 2010, 75, 733-740(査読有).
- 3. A New Approach to Benzofurane Lewis Synthesis: Acid Mediated Cycloaddition of Benzoquinones with Stilbene Oxides
 - K. Kokubo, K. Harada, E. Mochizuk, and T. Oshima
 - Tetrahedron Lett. 2010, 51, 955-958 (査読有).
- 4. フラーレン類の抗酸化評価および汎用化 粧品成分の光分解抑制効果 青江央江、都賀谷京子、後藤忠示、伊藤雅 之、小久保 研、山名修一、大島 巧 日本香粧品学会誌 2009, 33, 149-154 (査読有).
- 5. One-step Synthesis of Water-soluble Fullerenols Bearing Nitrogen-containing Substituents K. Matsubayashi, T. Goto, K. Togaya, K. Kokubo, and T. Oshima Fullerenes Nanotubes And Carbon Nanostructures, 2009, 17, 440-456 (査 読有).
- 6. Antimicrobial Activity of Fullerenes and Their Hydroxylated Derivatives H. Aoshima, K. Kokubo, S. Shirakawa, M. Ito, S. Yamana, and <u>T. Oshima</u> Biocontrol Science, 2009, 14, 69-72 (査読有).
- 7. AlCl₃-Catalyzed Tandem Acetylation of Hydroxylated [60]Fullerene K. Kokubo, S. Tochika, M. Kato, Y. Sol. and T. Oshima
 - Org. Lett. 2008, 10, 3335-3338(査読有).
- Conformational Effects Acid-Mediated Ring Opening of Epoxides: Prominent Role of the Oxirane Walsh Orbital
 - T. Oshima, H. Asahara, E. Kubo, S. Miyamoto, and K. Togaya
 - Org. Lett. 2008, 10, 2413-2416(査読有).
- Effects Structural on Fulleroids Rearrangements of Methanofullerenes. The Prominent Role of Cyclopropyl vs Aryl Substituent H. Kitamura and <u>T. Oshima</u> Org. Lett. 2008, 10, 293-296(査読有).
- 10. Mechanistic Evidence for Remoto p-Aryl Participation in Acid-Catalyzed Ring Opening of Homobenzoquinone Epoxide T. Oshima, H. Asahara, T. Koizumi, and S. Miyamoto
- Chem. Commun. 2008, 1804-1806(套読有).
- 11. Facile Synthesis of Highly Water

- Fullerenes More Than Half-Covered by Hydroxy Groups K. Kokubo, K. Matsubayashi, H. Tategaki, H. Takada, and T. Oshima ACS Nano, 2008, 2, 293-296 (査読有).
- Effects of Pin-up Oxygen [60] Fullerene for Enhanced Antioxidant K. Matsubayashi, T. Goto, K. Togaya, K. Kokubo, and <u>T. Oshima</u> Nanoscale Res. Lett. 2008, 3, 237-241 (査読有).

[学会発表] (計 22 件)

- 1. フラーレンとその誘導体の Diels-Alder 反応における極性・ハロゲン溶媒の効果 伊熊直彦、三木江翼、アラスト・セイエ ド・リヤー、小久保 研、大島 巧 日本化学会第 91 回春季年会 2011, 3 月 28 日, 横浜
- 蛍光標識水酸化フラーレンの合成および その光物理特性 小久保 研、白川翔吾、伊熊直彦、大島 日本化学会第 91 回春季年会 2011, 3 月 28 日,横浜
- トリアゾリノフラーレンの酸触媒脱窒素 三木江 翼、田中伸英、伊熊直彦、小久 保 研、大島 巧 日本化学会第 91 回春季年会 2011, 3 月 28 日, 横浜
- 2-メチルマロン酸エステル[60]フラーレ ン二付加体の位置化学ならびに電子的特 小久保 研、アラスト リヤー、大島 巧 日本化学会 91 回春季年会 2011, 3 月

28 日, 横浜

- モルホリノシクロアルケンと C60 フラー レンの熱[2+2]環化付加 三木江 翼、浅原時泰、長尾和明、伊熊 直彦、小久保 研、大島 巧 第 40 回フラーレン・ナノチューブシン ポジウム 2011, 3月9日, 名古屋市
- 6. マルチアリール化[60]フラーレン誘導体 の熱および酸化的安定性 小久保 研、柏原宮人、矢野智美、田中 克知、伊熊直彦、大島 巧 第 40 回フラーレン・ナノチューブシン ポジウム 2011, 3月9日,名古屋市
- 7. Synthesis of Highly Soluble Multiarylated [60]Fullerene Derivatives Directed to Resist Materials M. Kashihara, M. Kato, T. Yano, K. Tanaka, K. Kokubo, N. Ikuma, T. Oshima

- PACIFICHEM **2010**, 12月17日, Hawaii,
- 8. Kinetics and Regioselectivity of Fulleroid in Diels-Alder Reaction and mCPBA Oxidation: Influence of Strain at the Bridgehead Olefin
 N. Ikuma, Y. Susami, K. Kokubo, T. Oshima
 - PACIFICHEM **2010**, Hawaii, 12 月 17 日, USA
- 9. Synthesis of Fullerenols Having Fluorophore Moiety
 K. Kokubo, S. Shirakawa, I. Morita, N. Ikuma, <u>T. Oshima</u>
 PACIFICHEM **2010**, 12月17日, Hawaii,
- 10. フレロイドの mCPBA 酸化反応における橋 頭位選択的エステル化 伊熊直彦、住岡慧子、浅原時泰、小久保 研、大島 巧 第 39 回フラーレン・ナノチューブシンポ ジウム 2010, 9月5日, 京都市
- 11. フレロイド、メタノフラーレン及びアザフレロイドと各種ジエンとのDiels-Alder 反応における速度論的研究田中伸英、伊熊直彦、小久保研、<u>大島</u>巧
 - 日本化学会第 90 回春年会 **2010**, 3 月 28 日, 東大阪市
- 12. フレロイドの酸化反応における速度論的 研究 住岡慧子、伊熊直彦、小久保 研、<u>大島</u> 巧
 - 日本化学会第 90 回春年会 **2010**, 3 月 28 日, 東大阪市
- 13. 部分塩素化水酸化フラーレンの合成およびそのアレルゲン除去能 森田一翔、小久保 研、野口 武、<u>大島</u> <u>巧</u> 日本化学会第 90 回春年会 **2010**, 3 月 27

日, 東大阪市

- 14. ジアリールホモベンゾキノンエポキシド の酸触媒開環反応における η^2 タイプ π -Ar 基関与に対する速度論的考察 浅原時泰、斉藤浩太、<u>大島 巧</u> 日本化学会第 90 回春年会 **2010**, 3 月 26 日,東大阪市
- 15. 非水溶性低度水酸化フラレノールの簡便 合成とそのナノ粒子特性 小林 直記、小久保 研、<u>大島 巧</u> 第 38 回フラーレン・ナノチューブ総合シ ンポジウム **2010**, 3 月 4 日, 名古屋市
- 16. 高い電子受容性を有する[60]フラーレン 二付加体の合成 アラスト S. リヤー、小久保 研、Hao Geng、Hsing-Lin Wang、<u>大島 巧</u>、Long Y. Chiang

- 第38回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム2010,3月4日,名古屋市
- 17. Synthesis and Structural Analysis of novel [60]Fullerene Bisadducts
 K. Kokubo, R. S. Arasto, H. Geng,
 H.-L. Wang, T. Oshima, L. Y. Chiang
 IKOOC-11, 2009, 11 月 12 日, Kyoto
- 18. Kinetics and Regioselectivity in Diels-Alder Reaction of Fulleroid N. Ikuma, Y. Susami, K. Kokubo, <u>T.</u> Oshima
 - IKOOC-11, **2009**, 11月12日, Kyoto
- 19. Kinetic Evaluation of Fractional ipso/ortho π-Aryl Participation in Acid-Catalyzed Ring-opening of Diarylhomobenzoquinone epoxides H. Asahara, K. Saito, <u>T. Oshima</u> IKOOC-11, **2009**, 11 月 12 日, Kyoto
- 20. AlCl₃-catalyzed Tandem Acetylation of Hydroarylated [60]Fullerens K. Kokubo, S. Tochika, M. Kashihara, N. Ikuma, <u>T. Oshima</u> IKOOC-11, **2009**, 11 月 11 日, Kyoto
- 21. ジアリールシクロブタン縮環キノンの分子内[2+2]光付加環化反応における置換基効果 浅原時泰、大久保 敬、福住俊一、<u>大島</u>
 - 2009 年光化学討論会, **2009**, 9月16日, 桐生市
- 22. ジアリールホモキノンエポキシドの酸触 媒骨格転位反応の速度置換基効果 斉藤浩太、浅原時泰、<u>大島 巧</u> 第 19 回基礎有機化学討論会 **2008**, 10 月 3 日、 大阪

[その他]

ホームページ等

http://www.chem.eng.osaka-u.ac.jp/~oshima-lab/

- 6. 研究組織
- (1)研究代表者

大島 巧 (OSHIMA TAKUMI) 大阪大学・工学研究科・教授 研究者番号: 40107082