



3 11 29

ホウ素化反応の常識を覆し分岐型アルケンの製造工程を大幅短縮 をいたアキのウの



【 のイ 】

- クスカ グ SMC ¹に なウ をアキ ²の に することに した。
- 「ウのイス ³ 」と「 ⁴の さ」が ⁵の であることを らかにした。
- イコ ス A4⁶の を した。

【 】

の を とした は、「 ⁷をいたアキのウ ⁸」の のは「ウのイス 」と「 の さ」であることを らかにしました。これに づき、「 にイス を したウ 」と「 にい をつ 」を み わせることにより、「 ウ のな 」と「 な での SMC 」を することに しました。、ウ の である ココ ⁹をし を させるためには、 にイス を したウ を いることが でした。で にイス を したウ を SMC に いる ことは でした。は、ウのイス に する と SMC のジ を する な といえます。は、 の しい ウ の となることはもちろん、 を とした 々 の にも することが されます。

は、「ACS Catalysis」オ ライ 版に 11 5 に されました。

【 表 】

- 誌 ACS Catalysis
- 目 Origins of Internal Regioselectivity in Copper-Catalyzed Borylation of Terminal Alkynes
- 著者 Takumi Tsushima, Hideya Tanaka, Kazuki Nakanishi, Masaaki Nakamoto, and Hiroto Yoshida*
*Corresponding author 責任著者
- DOI 10.1021/acscatal.1c04244

【背景】

2010 にノベ 賞を受賞した SMC 図 1 によって、「ウ 結」を足掛かりに 機 格構築に最も重 な「 - 結」を簡便に形 となりました。これにより、機 ウ 物は 機材料、農薬、医薬品の製造 に な 間 となりました。機 ウ 物の代表 な 手法の 1 つ は、アキの ウ です 図 2。この の 置 は、

ウのイスにするココにより支され、三重結の
にウがされた直鎖型ウ置換アケは、容易にすることがで
きます。ココは機 の初歩で取り扱われるほどの
あり、をしへウをすることは代機における挑戦
課 でした。

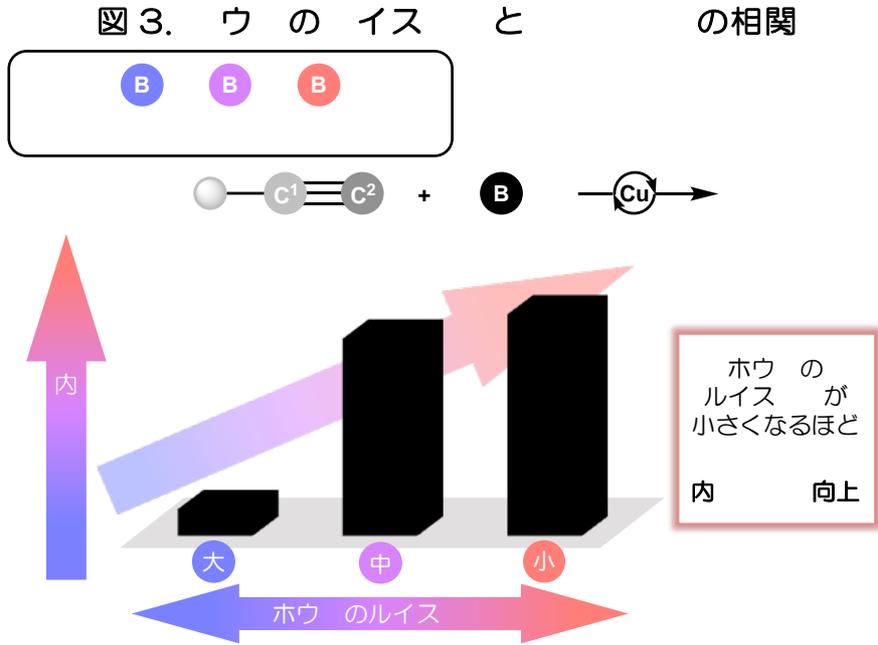
図 . ー クスカ グ SMC

図2. アキへのウ の置

近、ウのイスをすることで、ウのたなや法を
開拓するが盛んに行われています。この、グは「イスを
にしたウ」と「」をすることで、な
ウが行することをらかにしていました 図2。しかしながら、
得られた岐型ウ置換アケのウはイスを

② の さ 図4

グ は、まず イス の異なる タ ウ を いて、 存
 在下 ウ を検討しました。 イス が小さくなるほど、 の
 が向上する結 が得られました。興味深いことに、 イス が に
 された ウ でも、 はい で 行することがわかりました
 図3。



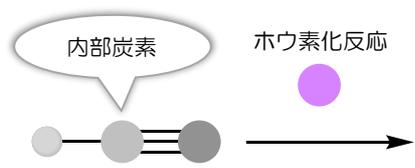
イス が に された ウ に着目し を めたところ、
 の の さと が密接に相関することが らかとなりました
 図4。最終 に に い を使 することで、 な で
 SMC に な ウ を ア キ へ することに しました。

図4. の さと の相関

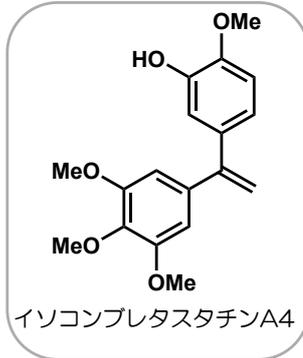
再開 した ウ と SMC を連続 に行うことにより、生物
 イコ ス A4 の製造 は4 をわずか2

に縮することにしました(図5)。手法では、ウヘを行なった溶液を精製処することなく、同容器のまま SMC へなことも可能な点であり、簡便に様々な岐型アケのが可能です。

図5. ウヘをいた岐型アケの



ホウ素のルイス酸性を適度に抑制 & 立体的に嵩高い配位子を持つ銅触媒
 ✓ 完全な内部選択性でホウ素化進行(一般則と逆の選択性)
 ✓ 2工程で分岐型アルケンを合成可能



【 の展開】

ウヘのイスキに課をしたは「ウヘのイスキ」の更なるを示唆しています。、ウヘのイスキを切に調整することにより、ウヘのを維しながら、しいを付与するへの展開が見込まれます。また、により彩な岐型アケを簡便にになったことから、薬や機材料開のも促されることがされます。

【 語 説】

1. クスカグ SMC パラジウ存在下「ウ結」と「ハゲ結」をにさせ「結」を形する。
2. アキ機格のに三重結をつ機物。
3. イスキによるの定義であり、対を受け取る質をす。
4. 金属にしなどを御する物。
5. アキのへの。
6. イコス A4 微小管重阻害作をつ生物。
7. において、それ自身は変しないが、速を変させる物質。
8. ウ重結に対して「ウ結」と「水結」を同時に形する。
9. ココ重結へのウのであり、置換の少ないアキではにウが付加する。

【お い合わせ先】

先 吉 人
 Tel 082-424-7724
 E-mail yhiroto@hiroshima-u.ac.jp
 信 4 含む