



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<sup>1</sup>に なウ をアキ<sup>2</sup>の に することに した。
- 「ウのイス<sup>3</sup>」と「<sup>4</sup>の さ」が<sup>5</sup>の であることを らかにした。
- イコ ス A4<sup>6</sup>の を した。

【 】

の を とした は、「<sup>7</sup>をいたアキのウ<sup>8</sup>」の のは「ウのイス<sup>3</sup>」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<sup>9</sup>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 なる「 - 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 なる 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。

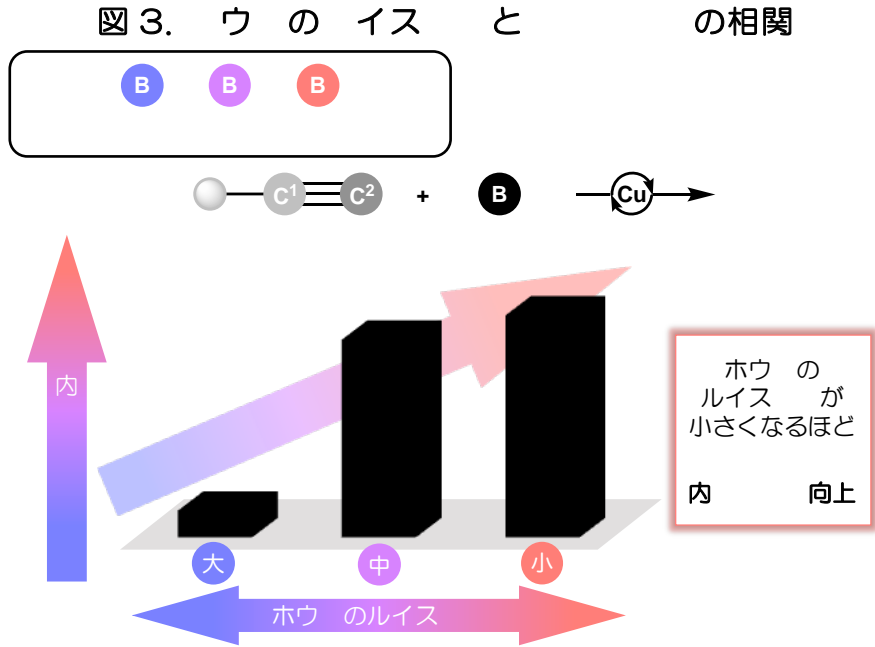
図 . 一 クスカ グ SMC

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。



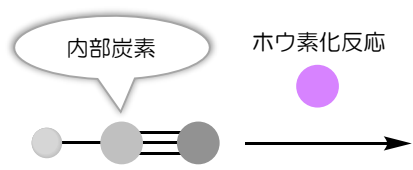
イス が に された ウ に着目し を めたところ、  
 の の さと が密接に相関することが らかとなりました  
 図4。最終 に に い を使 することで、 な で  
 SMC に な ウ を ア キ へ することに しました。

図4. の さと の相関

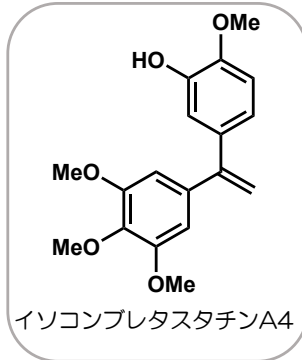
再開した イコ ウ と SMC を連続 に行うことにより、生物  
 ス A4 の製造 は4 をわずか2

に 縮することに しました 図 5 。 手法では、 ウ を行  
 った 溶液を精製処 することなく、同 容器のまま SMC ハ  
 なことも きな 点であり、簡便に 様な 岐型ア ケ の が です。

図 5. 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 の イス に する課 を した は「ウ の イス  
 」の更なる を示唆しています。、ウ の イス を 切に調整す  
 ることにより、ウ の の を維 しながら、しい を付与する  
 ハ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 イスによる 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 ハの 。
6. イコ ス A4 微小管重 障害作 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 ハの 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 yhirotto@hiroshima-u.ac.jp