応用化学専攻 博士1年 金雄傑さんが、日本化学会秋季事業―第2回 CSJ 化学フェスタ 2012 において、優秀ポスター賞を受賞しました。



イナミドはユニークな反応性と安定性を有するため近年有機合成における有用なシントンとして注目を浴びています。イナミドの合成法としてはアルキン誘導体とアミドのカップリング法が広く用いられています。これらのカップリング法は末端アルキンのpre-functionalizationが必要なため、イナミドの二段階合成法とななります。従来の合成法に比べ、末端アルキンとアミドの直接クロスカップリング法はイナミド合成のもっとも効率的な一段合成法になると言えます。

本研究では水酸化銅が末端アルキンとアミドの直接酸化的クロスカップリング反応に対して高効率的な触媒として作用することを見出しました。本反応系は極めて広い基質適用性を示し、触媒量の水酸化銅と塩基存在下、種々の末端アルキンとアミドから高収率かつ高選択的に対応するイナミドが得られました。従来の末端アルキンとアミドの直接カップリング法では副反応であるアルキン同士のホモカップリングを抑制するために過剰量のアミド存在下、アルキンを徐々に反応液に滴下しなければなりませんでした。一方、本触媒系ではアルキンとアミドを同時に混ぜて反応させるだけで高選択的にクロスカップリング反応が進行することが明らかとなりました。

$$R_1$$
 H H H R_3 R_3 R_4 R_3 R_3 R_3 R_3 R_3 R_3 R_4 R_4 R_5 R_5 R_5 R_5 R_5 R_5 R_5 R_7 R_8 R_8 R_9 R_9

今回の受賞を大変嬉しく、また光栄に思っています。研究においてご指導を賜りました 水野教授、山口准教授に心から感謝しております。今後も一層触媒研究に励んで新しい触 媒反応の開発を全力で頑張りたいと思っています。 Xiongjie Jin (Department of Applied Chemistry) won the CSJ Poster Presentation Award 2012 for Excellent Research in the 2nd CSJ Chemistry Festa 2012.



In recent years, ynamides have been attracted much attention from organic chemist due to its unique stability and reactivity over other nitrogen-substituted alkynes. Generally, they are prepared by the two-step procedures of the pre-functionalization of terminal alkynes to alkynyl halides followed by the cross-coupling with amides. The direct cross-coupling of terminal alkynes and amides provides one of the most efficient synthetic procedures for ynamides. However, in order to prevent the Glaser alkyne homocoupling, the tedious slow addition of alkynes to large excess amounts of amides and additives is needed when using commonly utilized copper-based catalysts.

In this study, we found that a simple copper hydroxide in combination with catalytic amount of base can efficiently promote the cross-coupling of terminal alkynes and amides to ynamides. The scope of the present procedure was very broad with respect to both terminal alkynes and amides, giving the corresponding ynamides in moderate to high yields even upon simply mixing catalytic amounts of Cu(OH)₂ and inorganic bases as well as the two coupling partners in a single step.

$$R_1$$
 H H H R_2 $Cu(OH)_2$ R_1 R_2 R_3 R_4 R_4 R_5 R_5

I am very honored to receive this award. I would like to give many thanks to my supervisor Prof. Noritaka Mizuno and Prof. Kazuya Yamaguchi for their valuable comments and suggestions throughout this study. I will continue to do my best in the field of catalyst research and development of novel reactions.