B3_科学技術英語(必修・2単位)研究室活動で必要な英語の種類は5つ

- 1.実験操作における英語…① (実験器具や装置の英単語を学ぼう)
- 2.実験ノートにおける英語…② (実験操作の記録を英語句で行う)
- 3.査読有り論文における英語
 - 1. 実験項における英語**…③(実験操作を正確に表現する)**
 - 2. 本文における英語
 - 題目・要旨・イントロダクション…④(『研究』の最重要箇所)
 - 2. 結果と考察・まとめ・引用文献等…⑤ (結果を正しく表現する)

① 有機溶媒

単語	意味
Acetone	アセトン
Ethyl acetate	酢酸エチル
Hexane	ヘキサン
Benzene	ベンゼン
Toluene	トルエン
Xylene	キシレン

② 酸性試薬

単語	意味
Acid	酸
Proton	プロトン
Strong acid	強酸
Weak acid	弱酸
Hydrochloric acid	塩酸
Sulfuric acid	硫酸

③ 塩基性試薬

単語	意味
Base	塩基
Ammonia	アンモニア
Strong base	強塩基
Weak base	弱塩基
Sodium hydroxide	水酸化ナトリウム
Potassium hydroxide	水酸化カリウム

4 汎用試薬類

単語	意味
Butyl lithium	ブチルリチウム
Grignard reagent	グリニア試薬
Amino acid	アミノ酸
Nucleic acid	核酸
sugar	糖
aldehyde	アルデヒド

⑤ フラスコやガラス器具

単語	意味
Three-neck flask	三径フラスコ
One-neck flask	一径フラスコ
Two-neck flask	二径フラスコ
Vessel	反応容器
apparatus	実験器具
Schlenk tube	シュレンク管

⑥ 実験備品

単語	意味
Rotary evaporator	エバポレータ
Bench	実験台
Aspirator	吸引器
Filter paper	濾紙
Wrapping paper	薬包紙
Balance	精密天秤(秤)

測定装置やNMR・IR・MS等データの解析にまつわる事項

単語	意味
chemical shift	化学シフト値
Spectroscopic analysis	吸光分析
Spectrum	スペクトル(単数)
Spectra	スペクトル(複数)
Absorption spectrum	吸収スペクトル
Mass spectrum	マススペクトル

① 有機溶媒

単語	意味
mesitylene	メシチレン
cumene	クメン
tetrahydrofurane	THF
diethyl ether	ジエチルエーテル
cyclopentyl methyl ether	CPME
methanol	メタノール

② 酸性試薬

単語	意味
nitric acid	硝酸
aqua regia	王水
ammonium chloride	塩化アンモニウ ム
concentrated hydrochloric acid	濃塩酸
chromic acid	クロム酸
Brønsted acid	Brønsted酸

③ 塩基性試薬

単語	意味
Sodium carbonate	炭酸ナトリウム
Potassium carbonate	炭酸カリウム
Sodium hydrogen carbonate	炭酸水素ナトリウム
Brine	飽和食塩水
Amine	アミン
Triethylamine	トリエチルアミン

4 汎用試薬類

単語	意味
Enolate	エノラート
Substitution reaction	置換反応
Functional group	官能基
Elimination reaction	脱離反応
Addition reaction	付加反応
Olefin	オレフィン

⑤ フラスコやガラス器具

単語	意味
Round-bottomed flask	丸底フラスコ
Separatory funnel	分液漏斗
Three-way cock	三方コック
Two-way cock	二方コック
Ampule	アンプル
Chromatographic tube	クロマト管

⑥ 実験備品

単語	意味
Refrigerator	冷蔵庫
Oven	オーブン
Draft	ドラフト (排風装 置)
Thin Layer Chromatography	TLC
pH test paper	pH試験紙
Grease	グリース (シリコン潤滑剤)

測定装置やNMR・IR・MS等データの解析にまつわる事項

単語	意味
frequency	周波数
Hertz	1/秒
Electromagnetic wave	電磁波
Electronic transition	電子遷移
Spectrometer	吸光器
Fluorescence	蛍光
Signal per noise	S/N 比

第3回 実験ノートの書付けに必要な英単語 (日付等及び実験操作との両面から)

実験ノートに頻出する英単語

単語	意味	単語	意味
Experiment	実験	Absolute solvent	純度100%溶媒 (無水溶媒)
Experimental procedures	実験手順	Dry solvent	無水溶媒
Experimental notebook	実験ノート	Degree	°C
Equivalent	当量(等量)	Temperature	温度
Boiling point	沸点	Formula weight	化学式量
Melting point	融点	Molecular weight	分子量

第3回 実験ノートの書付けに必要な英単語 (日付等及び実験操作との両面から)

実験ノートに頻出する英単語

単語	意味	単語	意味
Sublimination	昇華	Reaction time	反応時間
Distillation	蒸留	Argon	アルゴン
Compositional formula	組成式	Nitrogen	窒素
Exothermic reaction	発熱反応	Balloon	風船
Endothermic reacton	吸熱反応	gram	グラム
Catalyst	触媒	Amount	量、絶対量

第3回 実験ノートの書付けに必要な英単語 (日付等及び実験操作との両面から)

実験ノートに頻出する英単語

単語	意味
Quench	反応を停止する
Workup	ワークアップ(荒汚れを取る操作)
Purification	精製操作
Crude	粗結晶、クルード
Yield	化学収率、収率、与える(動詞)
Ratio	比率、比

第4回 <u>投稿論文の実験項</u>の英語その1 (実験項に特有の表現と物理データの書付)

- 1. 貴殿らが「<u>香読済み学術論文を読む</u>」にあたって、重要な箇所は「**実験項** (Experimental Section)」。Full paper(総合論文)/Communication(速報誌)どちらにおいても同じです。これから実験作業を行うにあたり、合成する化合物が既知であろうと未知であろうと、過去の論文の実験項を参考にしなければなりません。その際に大切なことは、安全に実験を行うこと。英語で書かれた実験項を8割理解して正しく実験することは、化学者を目指す若者にとって必要欠くべからざる能力です。
- 2. 今日の講義で注力する点は、「主語と動詞を発見すること」「倒置法を知る」「実験項は時系列が重要」の3点です。積極的に資料に書き込んでください。

第4回 <u>投稿論文の実験項</u>の英語その1 (実験項に特有の表現と物理データの書付)

The synthetic procedure of 1: To a solution of compound 2 (7.6 g, 16 mmol) in anhydrous toluene (600 mL) at room temperature was added THF (3.2 mL, 38 mmol), and then n-BuLi (11 mL, 1.63 M in hexane) was added dropwise over 3 min. The solution was stirred for 15 min, and chlorotrimethylsilane (9.5 mL, 48 mmol) was added over 1 min. After (the reaction mixture was) stirred for 1 h at room temperature, the reaction mixture was quenched with water. The solvent was thoroughly evaporated, and to the mixture was added CHCl₃ and the aqueous phase was extracted with CHCl₃. Combined organic phases were washed with brine, and then (combined organic phases were) dried over Na₂SO₄, and (combined organic phases were) concentrated *in vacuo* to give the crude products. Purification by silica gel column chromatography (hexane only) gave a desired compound 1 (5.2 g, 70%) as white solid materials.

14

第4回 投稿論文の実験項の英語その1 (実験項に特有の表現と物理データの書付)

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) 8.43 (d, J = 9.5 Hz, 1H), 8.37 (d, J = 9.4 Hz, 1H), 8.30 (d, J = 9.5 Hz, 1H), 8.21 (d, J = 9.4 Hz, 1H), 8.10 (s, 1H), 8.04 (s, 1H), 3.35-3.27 (m, 4H), 1.85-1.83 (m, 4H), 1.56-1.49 (m, 4H), 1.0 (t, J = 7.4, 7.4 Hz, 6H), 0.60 (s, 4H), 1.85-1.83 (m, 4H), 1.56-1.49 (m, 4H), 1.0 (t, J = 7.4, 7.4 Hz, 6H), 0.60 (s, 4H), 1.85-1.83 (m, 4H), 1.56-1.49 (m, 4H), 1.0 (t, J = 7.4, 7.4 Hz, 6H), 0.60 (s, 4H), 1.85-1.83 (m, 4H), 1.89H) ppm. ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) 138.3, 136.6, 136.1, 134.5, 134.3, 131.2, 129.9, 128.33, 128.25, 128.1, 127.4, 126.4, 125.2, 124.5, 34.6, 34.11, 34.05, 33.5, 23.3, 23.2, 14.42, 14.38, 1.05 ppm. MS (FAB) m/z: 466 (M+). Anal. Calcd for C₂₇H₃₃BrSi: C, 69.66; H, 7.14. Found: C, 69.79; H, 7.10.

第4回 投稿論文の実験項の英語その1 (実験項に特有の表現と物理データの書付)

単語	意味
Procedure	手順
Stir	攪拌する
Anhydrous	無水の、水を含まない
Thoroughly	徹底的に
Extract	抽出する
Concentrate	濃縮する
in vacuo	真空下に

第5回 <u>投稿論文の実験項の英語</u>その2 (実験項に特有の表現と物理データの書付)

- 先週と同様に、実験項の重要な点について繰り返します。反復練習による体 得を目指します。
- 2. これから実験作業を行う貴殿らは、合成する化合物が既知・未知に関わらず、過去の他人の論文の実験項を参考にしなければなりません。その際大切なことは、Experimental Sectionを正しく理解して、安全に実験を行うこと。
- 3. 今日の講義で注力する点は、**「主語と動詞の発見」「倒置法の理解」「時系 列に沿う表現」の3点**です。積極的に資料に書き込んでください。

第5回 <u>投稿論文の実験項の英語</u>その2 (実験項に特有の表現と物理データの書付)

The representative procedure for synthesis of vinyl 1: To a solution of alkyne 2 (1 mmol) in anhydrous CH₂Cl₂ (8 mL) at - 78 °C was added appropriate amount of TMSI (1 M in CH₂Cl₂) dropwise over 8 min. After 15 min H₂O was added, and the mixture was allowed to warm to 0 °C over 50 min, and (the mixture was) followed by additional stirring for 10 min. The reaction was quenched at 0 °C with saturated aqueous sodium thiosulfate, (the reaction was) stirred for 30 min, and (the reaction was) allowed to warm to ambient temperature. To the mixture was added CH₂Cl₂ and organic phases were washed with brine, and then (organic phase was) dried over Na₂SO₄, and (organic phase was) concentrated to give a crude product. Purification by silica gel column chromatography (Hexane containing 5 % v/v triethylamine) gave a desired 1.

第5回 投稿論文の実験項の英語その2 (実験項に特有の表現と物理データの書付)

Analytical data; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) 8.41 (d, J = 9.5 Hz 1H), 8.34 (d, J =9.5 Hz,1H), 8.18 (d, J = 9.2 Hz,1H), 8.12 (d, J = 7.7Hz,1H), 8.06 (d, J = 9.2 Hz, 1H), 7.85 (d, J = 7.7 Hz, 1H), 7.82 (s, 1H), 6.49 (s, 1H), 6.41 (s, 1H), 3.34-3.29 (m, 4H), 1.86-1.80 (m, 4H), 1.53-1.47 (m, 4H), 1.02-0.98 (m, 6H) ppm. ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) 138.3, 137.8, 136.9, 131.7, 130.0, 129.6, 129.1, 128.1, 128.0, 127.3, 125.9, 125.82, 125.80, 125.2, 124.8, 123.2, 122.8, 104.0, 34.4, 34.2, 33.8, 33.7, 23.3, 23.2, 14.4 ppm. MS (FAB) m/z: 339 [M]+. Anal. Calcd for C₂₆H₂₇I: C, 66.96; H, 5.84. Found: C, 67.02; H, 5.65.

第5回 投稿論文の実験項の英語その2 (実験項に特有の表現と物理データの書付)

単語	意味
Representative	代表的な
Appropriate	適切な、それぞれに応じた、
Allow	(状況に合わせて) 放置する
Follow	~に続く。
Additional	更なる、更に加えて
Saturate	飽和する
Phase	(水層や油層の)層
Ambient	周囲の、周りに合わせた

第6回 <u>投稿論文の実験項の英語</u>その3 (実験項に特有の表現と物理データの書付)

- 先週と先々週に引き続き、実験項の重要な点について改めて繰り返します。
 講義を聴きながら、前回までの重要な点について思い出しましょう。
- 2. 実際の実験操作をイメージしながら読み進める姿勢を意識しましょう。まだ まだ難しいかもしれませんが、意識することで将来に活きてきます。全て は、<u>安全に実験を行う</u>ための受講です。
- 3. 注力する点は、「主語と動詞の発見」「倒置法の理解」「時系列に沿う表現」の3点です。積極的に資料に書き込んでください。

第6回 <u>投稿論文の実験項の英語</u>その3 (実験項に特有の表現と物理データの書付)

Synthetic procedure for phosphonite 1: To a solution of 2 (136 mg, 0.20 mmol) in THF (3 mL) at -78 °C was added n-BuLi (0.21 mmol, 1.59 M in hexane) dropwise over 3 min, and the mixture was stirred for 2 h. PCl₃ (29 mg, 0.21 mmol) was slowly added over 2 min, and the reaction was allowed to warm to room temperature. After 4 h, the solvent was thoroughly removed, and to the residue was added THF (2 mL) and appropriate chiral diol (0.24 mmol), and then Et₃N (42 mg, 0.42 mmol). After the mixture was stirred for 10 h at ambient temperature, all the volatiles were evaporated off. The mixture was dissolved in benzene (30 mL), and (the mixture was) washed with water (30 mL x 2), and (the mixture was washed with) brine (30 mL), and (the mixture was) dried over Na₂SO₄. Purification by silica-gel column chromatography gave a target 1 as white solid materials in 70% yield.

第6回 投稿論文の実験項の英語その3 (実験項に特有の表現と物理データの書付)

Data: $[\alpha]^{26}D - 272$ (c 1.00, C_6H_6). ¹H NMR (400 MHz, C_6H_6) 9.06 (d, J = 7.9 Hz, 1H), 8.54-8.44 (m, 4H), 7.79 (dd, J = 7.2, 7.2 Hz, 1H), 7.72 (d, J = 7.2 Hz, 1H), 7.57-6.51 (m, 32H), 5.95 (t, J = 7.5, 7.5 Hz, 1H), 1.98 (s, 3H), 1.81 (s, 3H), 1.75 (s, 3H), 1.70 (d, J = 5.6 Hz, 6H) ppm. ¹³C NMR (100) MHz, C₆D₆) 148.4, 148.36, 147.0, 146.6, 143.0, 142.7, 142.0, 141.9, 141.50, 141.46, 140.5, 140.1, 139.5, 139.4, 139.2, 139.14, 139.1, 139.0, 136.2, 135.58, 135.57, 135.42, 135.37, 134.1, 133.4, 133.33, 133.28, 133.1, 132.9, 132.82, 132.76, 132.7, 132.5, 132.3, 132.1, 132.0, 131.2, 130.1, 130.1, 129.8, 129.5, 129.3, 129.18, 129.16, 129.14, 129.13, 129.0, 128.9, 127.8, 128.6, 128.5, 128.4, 128.0, 127.5, 127.3, 126.6, 126.3, 126.0, 124.2, 124.0, 123.94, 123.90, 123.8, 123.0, 121.5, 121.4, 22.0, 21.6, 21.5 ppm. ³¹P NMR (162 MHz, C_6D_6) 184.1 ppm. MS (FAB) m/z: 1019 ([MH]+), 927 ([M-C₇H₇]+). Anal. Calcd for C₇₅H₅₅O₂P: C, 88.38; H, 5.44. Found: C 88.28; H, 5.46.

第6回 投稿論文の実験項の英語その3 (実験項に特有の表現と物理データの書付)

単語	意味
Residue	残渣
Remove	除く、除去する
Chiral	キラルな、光学活性な
Volatile	揮発性の、飛びやすい
Dissolve	溶かす
Yield	与える、収率

- 1. 今回から向こう3回は、実験操作を英語で表現する練習です。<u>短文の英語表現</u>に親しみましょう。気後れすることなく積極的に書いてみましょう。間違うことを恐れないようにしましょう。
- 2. ポイントは、<u>前回までに学んだ英語表現を真似すること</u>です。真似できる箇所を探して、単語を置き換えてみましょう。苦手意識を克服するためにも、第一に書き付けてみよう。
- 3. 主語と動詞に下線を引いて、文全体のバランスにも気づきを持ちましょう。

化合物 1 の無水トルエン溶液を-78度に冷却し、これにブチルリチウムを5分かけて滴下した。

To a solution of compound 1 in dry toluene at -78 °C was added *n*-BuLi dropwise over 5 min.

2. 化合物 2 の無水塩化メチレン溶液に対して室温下、カテコールと炭酸セシウムを 2.4 当量ずつゆっくりと加えた。

To a solution of 2 in anhydrous CH₂Cl₂ at room temperature were slowly added catechol and potassium carbonate (each 2.4 equiv).

3. 化合物 **3** の無水THF溶液を-45度に冷やした後、これにブチルリチウムを 1 分かけて滴下し、反応溶液を-45度下で 2 時間攪拌した。

To a solution of compound 3 in dry THF at -45 °C was added *n*-BuLi over 1 min, the reaction was stirred for 2 h at -45 °C.

4. アルゴン雰囲気下、化合物 4 の無水トルエン懸濁液を詰めたフラスコに対して、室温下、三塩化リンを 3 分かけて加えた。

Under an argon atmosphere, to a flask charged with a solution of 4 in dry toluene was added PCl₃ dropwise over 3 min at room temperature.

5. 窒素雰囲気下、化合物 **5** のヘキサン懸濁液を詰めた反応管に、トリエチルアミンとアルコール試薬を加えた。

Under N₂, to a reaction vessel charged with a suspension of compound **5** in hexane were added the triethylamine and alcohol reagents.

6. アルゴン雰囲気下、化合物 6 のトルエン溶液にフェニルグリニア試薬を5分かけて滴下し、1時間かけて自然昇温した。その後、室温下で1時間攪拌させた後に水を10mL加えて反応を停止させた。

Under an Ar atmosphere, to a solution of 6 in toluene was added PhMgBr dropwise over 5 min, and the mixture was allowed to warm to ambient temperature. After stirred for 1 h, the mixture was quenched with H₂O (10 mL).

- 1.前回と同様に、実験操作を英語で表現する練習を行います。<u>短文の英語表現に</u> 親しみましょう。気後れすることなく積極的に書いてみましょう。間違うこと を恐れないようにしましょう。
- 2. ポイントは、**実験項に記載されている英語表現を真似すること**です。真似できる る箇所を探して、単語を置き換えてみましょう。
- 3. 主語と動詞に下線を引いて、文全体のバランスにも気づきを持ちましょう。

1.反応溶液を2時間加熱還流した後に、30分かけて自然降温した。

After (the reaction mixture) refluxed for 2 h, the reaction mixture was allowed to cool to ambient temperature over 30 min.

2.反応溶液を室温下 1 時間攪拌した後に、1 M塩酸をゼロ°C下 5 分かけて滴下して反応停止操作を行った。室温下 3 0 分攪拌し、トルエン 20 mLで 3 回抽出操作を行った。

After the reaction mixture was stirred for 1 h at room temperature, to the mixture was added 1 M aq. HCl over 5 min at 0 °C. The mixture was stirred for additional 30 min, and then the aqueous layer was extracted with toluene (20 mL x 3).

3.反応溶液を100度下2時間攪拌した後に、自然降温して徹底的に除媒操作を行った。 続いて、残渣にTHFを加えて溶かし、ヒューニッヒ塩基とオキシ三塩化リンを添加し た。

After (the reaction mixture) stirred for 2 h at 100 °C, the reaction mixture was allowed to cool to room temperature, and all the volatiles were thoroughly evaporated off.

4.反応溶媒を除媒した後に、クロロホルムと水をそれぞれ15 mL ずつ加えて、水層を塩化メチレン 10 mLで3回抽出操作を行った。

After reaction solvent was evaporated, to the residue were added CHCl₃ and H₂O (each 15 mL) and the aqueous phase was extracted with CH₂Cl₂ (10 mL x 3).

5.反応をTLCで追跡し、反応開始2時間後に原料の完全消失が認められた。反応溶液に飽和重曹水を10 mL加えて反応を停止させ、室温下1時間攪拌を行った。水層に対してトルエン20 mLで1回,10 mLで2回抽出操作を行った。

The reaction was monitored with TLC, and the starting material was totally disappeared in 2 h. Then, the reaction was quenched with satd. aq.

NaHCO₃, and followed by additional stirring for 1 h at room temperature.

The aqueous layer was extracted with toluene (20 mL and 10 mL x 2).

6. 反応をTLCで追跡し、終夜反応後に原料の完全な消失を認めた。反応溶液を 1時間かけて自然降温し、1 M の塩酸を25 mL 加えて反応を停止させた。水 層に対して、塩化メチレン15 mLで1回,5 mL で2回抽出操作を行った。

The reaction was monitored with TLC, and the starting material was totally disappeared after overnight reaction. Then, the reaction mixture was allowed to cool to room temperature over 1 h, and (the reaction mixture was) quenched with 1 M aq. HCl (25 mL). The aqueous layer was extracted with CH₂Cl₂ (15 mL, 5 mL x 2).

- 1. 先週や先々週までに学んだことを意識しながら、短文の英語表現に親しみましょう。気後れすることなく積極的に書いてみましょう。間違うことを恐れないようにしましょう。
- 2. ポイントは、**実験項に記載されている英語表現を真似すること**です。真似できる る箇所を探して、単語を置き換えてみましょう。
- 3. 主語と動詞に下線を引いて、文全体のバランスにも気づきを持ちましょう。

1.合わせた有機層を飽和食塩水で洗浄し、芒硝で乾燥させ、芒硝を濾過により除去し、最後に有機溶媒を真空下除媒濃縮して1.1 グラムの粗結晶を得た。

Combined organic phases were washed with brine, and dried over Na₂SO₄, and filtered, and concentrated in vacuo to give 1.1 g of crude products.

2.残渣をトルエンに溶かして、水(20 mL x 3)と飽和食塩水(20 mL)で洗浄し、芒硝乾燥を行い、その芒硝を濾過により除去し、最後に有機溶媒を真空下除媒濃縮して2.4グラムの粗結晶を得た。

The residue was dissolved into toluene, which was washed with water (20 mL x 3) and brine (20 mL), and dried over Na₂SO₄, and filtered, and concentrated *in vacuo* to afford 2.4 gram of crude products.

3.シリカゲルを用いたカラム精製(展開溶媒へキサンのみ)を行い、3.2グラムの望みとする化合物 1 を87%収率で白色固体として得た。

Purification by silica-gel column chromatography (eluent, hexane only) yielded 3.2 gram of desired molecule 1 in 87% as white solid materials.

4.シリカゲルを用いたカラム精製(展開溶媒へキサンと酢酸エチル9対1)を行い、430ミリグラムの目的物1を97%収率で黄色油状物質として得た。

Purification with silica-gel column chromatography (eluent, hexane/EtOAc 9/1) afforded 430 mg of 1 in 97% yield as a yellow oil.

第9回 投稿論文の実験項を書いてみよう その3

5.再結晶操作をエタノール(粗結晶 1 グラムに対して 18 mL)で行い、望みとする化合物 1 を770 ミリグラム、7 4 %収率で白色結晶として得た。

Recrystallization of the crude product from ethanol (18 mL/g) yielded 770 mg of a desired 1 in 74% as white crystals.

第9回 投稿論文の実験項を書いてみよう その3

6.再沈殿操作を塩化メチレンとメタノール1:8の比率で行い、3.8グラムのサンプルを薄い黄色固体として得た。これを、再結晶操作(プロピオニトリル、粗結晶1グラム当たり21 mL使用)に処し、3.1グラム43%収率の白色針状晶を得た。

Reprecipitation from CH₂Cl₂/MeOH (1/8 v/v) gave 3.8 gram of pale yellow solid materials, and the following recrystallization from EtCN (21 mL/g) produced 3.1 gram of the white needles in 43% yield.

- 1. これまでの講義で示した実験項は、多くの実験項の中のごく一部です。いるいるな書かれた方をした実験項や文章が存在します。型通りではない表現も多く見受けられます。そうした実験項にも触れていきましょう。
- 2. ただし、書かれている内容は「実験操作を言語化したもの」ですから、難しいと感じる必要はありません。実験している姿を想像して意訳し、安全に実験操作を行う力を身につけましょう。
- 3. 主語と動詞に気付きを持ちながら、読み進めて、意訳しよう。

第10回 <u>いろいろな実験項</u>を読んでみよう

The typical procedure of cross-coupling reactions (Table 1, entry 2): KF (87 mg, 1.5) mmol) was dried in vacuo in a Schlenk tube with heating (heat gun), then aryl halide 1 (107 mg, 0.5 mmol), o-tolylboronic acid (102 mg, 0.75 mmol), and Pd(PPh₃)₄•CHCl₃ (2.6 mg, 0.0025 mmol) were added. The whole system was evacuated and backfilled with argon three times, and 1 mL of THF was added. The reaction mixture was stirred at room temperature for 10 min, and then (the reaction mixture was) conducted in refluxing THF (oil bath temperature 75 °C) for 5 h. After the reaction, the mixture was diluted with 10 mL of EtOAc, and filtered through a pad of celite and florisil. Purification by silica-gel column chromatography gave a desired compound 2 (129 mg, 96%) as colorless needles.

1H NMR (400 MHz, CDCI₃) 7.41-7.37 (m, 1H), 7.32 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 7.28-7.21 (m, 3H), 7.16 (d, J = 8.2 Hz, 1H), 6.95 (d, J = 8.2 Hz, 1H), 5.35 (s, 1H), 4.04-3.95 (m, 2H), 3.80-3.72 (m, 2H), 3.67 (s, 3H), 2.08 (s, 3H) ppm. ¹³C NMR (100 MHz, CDCI₃) 156.7, 137.6, 137.2, 135.6, 130.68, 130.65, 129.7, 128.9, 127.8, 125.5, 118.8, 111.5, 101.6, 65.69, 65.57, 56.0, 20.3 ppm. MS (EI) m/z: 270 (M+, 100%). Anal. Calcd for C₁₇H₁₈O₃: C, 75.53; H, 6.71. Found: C, 75.52; H, 6.75.

単語	意味
Typical	典型的な
Schlenk tube	シュレンク管
Heat gun	ヒートガン
Halide	ハロゲン元素
Tolylboronic acid	トリルボロン酸
Colorless	無色
Conduct	管理する、執り行う、実行する

Gram-Scale Synthesis of 1: Under an N2 atmosphere, to a three-necked 300 mL flask charged with 2 (5.34 g, 3.6 mmol) and dry toluene (72 mL) in a pre-heated 75 °C oil bath was added Et₃N (1.2 mL, 8.6 mmol). Then, tris(dimethylamino)phosphine (0.77 mL, 4.3 mmol) was added. After the mixture was stirred for 1.5 h, complete consumption of the starting 2 was ensured by TLC monitoring and the reaction mixture was cooled to ambient temperature. The mixture was filtered through a pad of celite, and the filtrate was concentrated in vacuo to give 5.82 g of yellow solid compounds. Purification by short-plugged column chromatography (CH₂Cl₂) afforded 2.64 g of 1 in 41 % yield as white solid materials.

単語	意味
Gram-scale	グラムスケールの
Atmosphere	雰囲気
Charge	納めた、チャージした
Consumption	消費
Ensure	確認する、確信を持って行う
Ambient	周りと同じの
Filtrate	ろ過する

Under an argon atmosphere, to a 20 mL flask charged with solution of 1 (3.25 g, 11.3 mmol) in DMF (56 mL) was added 4-methoxyphenylboronic acid (2.58 g, 17 mmol), and K₂CO₃ (3.12 g, 22.6 mmol), and Pd(PPh₃)₄ (1.31 g, 1.1 mmol). After stirred at 105 °C for 7 h, the reaction mixture was allowed to cool to ambient temperature. The mixture was filtered through a pad of celite and frolisil, and the filtrate was evaporated off. The resultant residue was dissolved into toluene (100 mL), and washed with water (80 mL). The aqueous phase was extracted with toluene (15 mL x 3), and the combined organic layers were washed with brine (80 mL), and dried over Na₂SO₄, and concentrated in vacuo to give a crude product as orange solid and oil mixture materials. Purification with silica-gel column chromatography (hexane/ toluene = 4/1) afforded 2.73 g of 2 as white solid materials of a totally pure form in 77% yield. Further purification by recrystallization from CH₃OH (18.7 mL/g) yielded 2 in pure form in 69%.

To a Schlenk tube charged with a solution of 1 (136 mg, 0.1 mmol) in dry toluene (1 mL) under N₂ atmosphere at 135 °C, EtN(iPr)₂ (0.17 mL, 1 mmol) and P(OCH₃)₃ (0.09 mL, 0.8 mmol) were added. After stirred for 22 h, the mixture was allowed to cool to room temperature, and followed by concentration to give 156 mg of crude products as yellow viscous materials. Purification by silica-gel column chromatography (eluent: hexane/EtOAc, 9/1) afforded 54 mg of 2 as colorless solid materials in 36% yield and 32 mg of iso-2 as colorless solid materials in 22% yield.

Under N₂, a solution of 1 (221 mg, 0.15 mmol) in toluene (3 mL) underwent addition of AuCl•S(CH₃)₂ (106 mg, 0.36 mmol), and the mixture was stirred at room temperature for 30 min with confirmation that the starting material had disappeared by TLC monitoring. After all the volatiles had been evaporated, the crude products were purified by short-plugged silica-gel column chromatography (eluent: hexane/EtOAc, 4/1) to afford the **1·Au** complex as white crystals in 62% yield.

- 1. **題目 (タイトル)** は、論文の『顔』のような存在。一度読んだだけで論文に書かれている内容が分かるようになっている。抽象と具体を表すキーワードがバランスよく入っていることが鍵。日本語で言う「体言止め」のような書かれ方をしている場合が多い。
- 2. 要旨(アブストラクト)には、論文の内容が 100~300 words で簡潔にまとめられている。新規性を具体的な言葉で読者に伝える箇所。貴殿ら学生は、論文を読む際には、第一に要旨に目を通すことが大事です。わからない単語があれば調べて、読み進めよう。

- 1. Stereo-Defined Synthesis of Differentially All-Carbon Tetrasubstituted Alkenes

 Derived from (*E*)-1-Bromo-2-iodoalkenes (*Tetrahedron* 2017, *73*, 5833)
- 2. An Introverted Bis-Au Cavitand and Its Catalytic Dimerization of Terminal Alkynes (*EJOC.* **2016**, 2514)
- Recent Developments of Cavitand-Recessed Type Metal Catalysts (*Tetrahedron* 2017, 58, 4217)
- 4. Evaluation of the Reactivity of Metallocatalytic Cavities in the Dimerization of Terminal Alkynes (*EJOC*. **2016**, 4970)

- 5. Cofactor Controlled Encapsulation of a Rhodium Hydroformylation Catalyst (*ACIE*, **2019**, *58*, 2696)
- 6. Synthesis of Polysubstituted Iodoarenes Enabled by Iterative Iodine-Directed para and ortho C-H Functionalization (ACIE, 2019, 58, 2617)
- 7. Total Synthesis and Anticancer Activity of (+)-Hypercalin C and Congeners (ACIE, 2019, 58, 2734)
- Iron-Catalyzed Intramolecular C-H Amination of α-Azidyl Amides (*Org. Lett.* 2019, 21, 1559)

1. Metal catalysis inside cavitand space is an emerging field that achieves chemical reactions that were previously unthinkable in bulk solution and causes selectivities not possible heretofore. As the synthetic ways of making metal centers embedded in the cavitand hollows become more simply developed, the catalytic behaviors are gaining increased attention. This Digest will outline catalytic cavitands that have metal centers definitely positioned in the interior of the hemispherical molecules, with emphasis on reports published in the past few years. Specifically, the following targets and approaches are discussed: resorcin[4] arenes, cyclodextrins, and cyclotriveratrylenes (Tetrahedron 2017, 58, 4217).

2. Straightforwardly stereo-defined syntheses of (E)- and (Z)-tamoxifen were described, **including a description of chemo-selective activation of** (*E*)-1-bromo-2-iodoalkenes. The (E)-1-bromo-2-iodoalkenes were employed as starting materials; first, the vinylic iodine was transformed into a phenyl group with employing CuTC and PhSnBu₃ reagents. Then the resultant vinylic bromine undertook Suzuki reaction to afford an allcarbon tetrasubstituted olefin; finally, the phenol-protective group was converted into the corresponding amino-moiety. The stereochemistry of the initial (E)-1-bromo-2iodoalkenes was fully retained throughout. Thus, it would provide us a new entry for preparation of tamoxifen and its related compounds. (ChemistrySelect 2019, 4, 2721)

単語	意味	単語	意味
Straightforward	分かりやすい	Stereochemistry	立体化学
Employ	使う	Retain	保持する
Resultant	結果として生じる	Emerge	現れる
Undertake	~を受ける。	Achieve	達成する
Corresponding	対応する~	Hollow	窪み、空隙
Provide	与える	Embed	埋める

論文とは「学術の新規性を報告する」作文。イントロはその内容の背景や流れを示す。 よく見られる書かれ方は、次の3点を順番に説明するスタイル。

- 1. **その論文が何を出発点にしているのかを明示**。当該の専門分野において重要なテーマが記述されることが多い。「~は重要である」「~は高い価値を有する」「~は歴史的に長い間問題とされてきた」等々の表現で始まることが多い。
- 2. 問題点や課題を明示。上記1で示された事柄に対して、未だ克服されていない問題点や課題が記述されることが多い。英単語として、However・Despite・ Whereas・In spite of・Although・Neverthless などの逆接を意味する単語が、しばしば登場する。
- 3. **今回の論文で何を書くのかを明示**。上記2で示された問題や課題に対して、どうい うアプローチで解決に導いたかについて記述されることが多い。

Tamoxifen is a historical tetrasubstituted alkene compound as a biological active molecule. From the viewpoint of effect for estrogen receptor, Mother Nature gave a role of oestrogenic and antioestrogenic activity to nonsteroid skeletal (*E*)- and (*Z*)-Tamoxifen, respectively (Figure 1). The (*Z*)-form as a synthetic estrogen analogue is clinically used in the treatment of breast cancer to block the proliferative action of estrogens. Despite the importance in tetrasubstituted olefins such as (*E*)- and (*Z*)-tamoxifen, the development of concise and simple stereoselective protocol still remains a grand challenge.

We synthetic chemists have monumental approaches for constructing carbon-carbon double bonds such as carbonyl olefination, metathesis of 1,1-disubstituted olefins, carbometallation of alkynes; however, even these protocols would face difficulties in stereochemical control that were followed by producing isomeric mixtures of particularly acyclic tetrasubstituted alkenes.

Herein we present a (E)-1-bromo-2-iodoalkenyl scaffold-based synthesis of (E)- and (Z)-tamoxifens. We anticipated that the chemo-selective and stereo-retentional replacement of the vinylic iodine by a phenyl group enables to achieve a stereo-defined platform synthesis of diverse tamoxifen analogues (Scheme 1).

Enzymes are <u>attractive</u>, <u>appealing</u>, <u>and inviting compounds</u> to synthetic chemists, because they catalyze highly selective transformations under rather mild conditions. Two quintessence provide chemists a continuing challenge to mimic. One is to orient metal centers inwardly towards somewhat isolated space. The other is to prepare two or more active sites onto the concave surface of hosts, which synergistically works to make substrate guest more reactive and selective.

Recently we reported a synthesis of introverted bis-Au cavitand that is flanked by two quinoxaline walls and based on a resorcin[4] arene, and found that it catalyzed cross-dimerization of terminal alkynes. The cavitand set the two Au atoms symmetrically, but each Au trapped a different alkyne; which brought two alkynes together to result in a cross-dimerization event. Presumably the enforced cavity would confine fitting guests in a limited space and properly position them to actively stabilize the reactive species in transition state.

Such a positive effect drove us to develop a new mono-Au complex 1·AuCl (Figure 1) that is endowed with phosphor amidite (PNMe₂) and phosphor<u>amidate</u> (O=PNMe₂); the PNMe₂ works as a supporting ligand for Au metal, and the O=PNMe₂ would act as an electron-donating point for activation of substrates. The question we continue to pursue is "can the new organometalliccavitand framework enable potent chemical transformations?

単語	意味	単語	意味
Analogue	類縁体	Acyclic	非環状の、環状ではない
Stereoselective	立体選択的な	Scaffold	足場、足場の
Despite	~であるにもかかわらず	Replacement	置換、置き換えること
Olefin	アルケン、オレフィン	Diverse	多様性のある、多彩な
Protocol	手順、決まった方法	Enzyme	酵素
Remain	残っている(意味がたくさん)	Mimic	真似する
Metathesis	メタセシス	Isolate	単離する、隔離する
Transformation	化学変換	Concave	凹面

- 実験結果と考察の箇所は、論文の背骨の部分。文章も長くなりやすいところ。実験の話が多く書かれるので、学生にとっては親しみやすい箇所とも言えます。
- 2. **実験結果**: 実際に行った実験操作やデータについて書き付ける箇所。データを記載した表やスキームなども登場する。実験事実を重ねて、イントロダクションで記載された「筆者らの言いたいこと・新しいこと」を実証する。この箇所の英語の表現はいろいろなものがあるので、一様な書き方があるわけではない。研究者次第。
- 3. **考察**: <u>実験結果をもとに「何が言えるか?」について記述する</u>。データを言葉に置き換えて、新しいことを言うステップ。分子の世界は直接は目で見えないので、反応機構を描いたり、電子の動きを描いたりすることが多い。

1. We started investigation with a CuTC-mediated cross-coupling of 1 undertaken as shown in Scheme 1(c) and the preliminary research after several tests reached initial criterion of entry 1 in Table 1: the combination of CuTC with PPh3 in toluene solvent at 90 °C consumed the starting 1, yielding 76% of desired 2 along with <5% of side-product 3 derived from halogen elimination. To our surprise, any other products like as non-selective mono- or doublesubstituted molecules were not found even in crude states: the reaction was impressively clean. Rf values of 1, 2, and 3 were 0.52, 0.35, and 0.38 on TLC monitoring eluted with hexane only, respectively; the separation of 2 from 3 was not easy but careful chromatographic column isolated 2. For entry 2, no use of PPh₃ made the reaction slow and gave 2 in 56%. For entry 3, lowering the temperature to 70 °C needed overnight reaction time, and yielded 1 in 68% along with 3% of 2. It appeared to us that the condition of entry 1 (90 °C, 3 h, CuTC/PPh₃) would be effective.

2. We thus synthesized 1 in 24% yield, the result of an oxidation of parent bisphosphoramidite cavitand that was previously reported by our group with elucidation of crystallographical analysis (Scheme 1). The double oxidation of both two phosphorus atoms accompanied in 21% yield, and the unreacted parent bis-phosphoramidite cavitand remained in 25%. Upon reaction of 1 with AuCl-S(CH₃)₂, the corresponding complex 1-AuCl was prepared in 93% yield. To bring out the hidden talent in the 1-AuCl, we have made an investigation into its performance with adopting hydration reaction of internal alkynes as a probe reaction.

3. The alkyne hydration reaction to construct the carbonyl motif with use of water and alkynes is fundamentally important in modern organic synthesis, because it is typically atom-economic and environmentally benign. Historically, the strong acids of H₂SO₄ and Hg(II) salts catalyzed the hydration; on the other hand, recently, (IPr)Au(I)-catalyzed acid-free alkyne hydration was reported by Nolan's group. The method is a highly efficient and useful system for a wide range of alkynes; however, its fatal drawback is production of terribly regio-isomeric mixtures when the method is applicable to unsymmetrical internal alkynes. For example, (IPr)Au(I)-catalyzed hydration of 2-octyne yielded mixtures including 51% of 2-octanone and 23% of 3-octanone. Thus, it is too difficult to discriminate between two carbon atoms of the triple bond in 2-octyne. Here, a major challenge remains.

単語	意味	単語	意味
Previously	以前に	Construct	構築する
Atom economy	原子効率 (にふさわしい)	Replacement	置換する
Crystallographic	結晶学的な	Fundamentally	根本的に、基本的に、
Accompany	付いてくる。付随する。	Enzyme	酵素
Prepare	調製する	Benign	~に優しい、~に適した
Remain	~が残っている。	Discriminate between A and B	AとBとを区別する
Investigation	調査、調べること	Hydration	水和反応
Acid-free	酸を使わない	Efficient	効率の良い
Thus	こうして、このように	Drawback	欠点、課題・難点

- 論文は結語として、まとめ(Summary)や結論(Conclusion)が段落として 設けられていることがよくあります。
- 2. 論文の最後には、たいていの場合、謝辞(Acknowledgements)の記載があります。獲得した外部資金に対する感謝や寄付金に対するお礼の気持ちが述べられています。また、物理データの取得において手伝っていただいた外部機関の方に対する拝謝についても記載されていることがあります。

1.In summary, we successfully synthesized (E)- and (Z)-Tamoxifens through a new synthetic route that employs starting (E)-1-bromo-2iodoalkenes. This study provides a salient feature: the CuTCmediated iodine-selective activation of the starting (E)-1-bromo-2iodoalkene with a reagent of PhSnBu₃ keeps the starting alkene geometry, significantly suppressing a side-reaction of beta-halogen elimination that gives a byproduct of alkyne.

And furthermore, we should state clearly that the remaining three steps proceeded with retention of the stereochemistry: the Suzuki reaction of the vinyl bromide, and deprotection of MeO and BzO groups by NaSEt, and etherification of amino-ethyl moiety, these passed off successfully without loss of original olefin arrangement. Our synthetic development shown here would impact syntheses of biologically interesting molecules in terms of Tamoxifen related drugs, because the starting (*E*)-1-bromo-2-iodoalkene is a scaffold for diverse preparation of singly well-arrayed tetrasubstituted template. We hope this intuitive methodology finds widespread use in organic synthesis.

69

2.In conclusion, we probed the catalytic capability of 2.AuCl in the selective hydrations of alkynes through structure-activity relationship by preparing four kinds of cavitands: **3**, **4**, **5**, and **6**. Comparative study using these model catalysts strongly suggests two salient features: One, a covalently attached P=O to the resorcin[4] arene core remarkably facilitates the water molecule to add the alkyne triple bond. This proximity effect was clearly shown in experiments where it was removed. Two, the pi-cloud created by two flanking quinoxaline (or pyrazine) walls also plays a major role.

This effect is most likely a result of stabilization of reactive intermediates and chemical processes. This is a consequence to such a limited space of 2, because this space would govern the shape of transition state. These results illustrate that the quinoxaline-spanned resorcin[4] arene skeleton can specifically designed to elicit selective catalysis. Previously this level of control using a supramolecular architecture had not been achieved to our knowledge. Further development of new catalytic cavitands is ongoing.

1.Acknowledgements

The authors thank Dr. Toshiyuki Iwai and Dr. Takatoshi Ito at ORIST for gentle assistance with HRMS. Prof. Dr. Schramm, M. P. at CSULB are gratefully thanked for helpful discussions.

2. Acknowledgements

Thankfully, this work was supported by 2018 the Joint Research

Center for Science and Technology of Ryukoku University. The authors

thank Dr. Toshiyuki Iwai and Dr. Takatoshi Ito ORIST for gentle

assistance with measurement of HRMS. We are grateful to Prof. Dr.

Kiyosei Takasu, Dr. Yosuke Yamaoka, and Mr. Naoki Ogawa at Kyoto

University for helpful assistance of X-ray diffraction and scattering.

- J. R. Moran, S. Karbach, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* 1982, 104, 5826-5828.
- a) D. Ringe, G. A. Petsko, *Science* 2008, *320*, 1428-1429; b) X. Y.
 Zhang, K. N. Houk, *Acc. Chem. Res.* 2005, *38*, 379-385; c) A. R.
 Renslo, J. Rebek Jr., *Angew. Chem. Int. Ed.* 2000, *39*, 3281–3283.
- 3. R. Breslow, *Acc. Chem. Res.* 1995, *28*,146-153.

- O. Reinaud, Y. Le Mest, I. Jabin in <u>Calixarenes in the Nanoworld</u> (Eds.: J. Harrowfield, J. Vicens), Springer, Dordrecht, 2006, chap. 13, pp. 259-285
 ——EJOC——
- Selected reviews, a) A. B. Flynn, W. W. Ogilvie, *Chem. Rev.* 2007, 107, 4698-4745; b) M. Shindo, K. Matsumoto, *Top. Curr. Chem.* 2012, 327, 1-32; c) P. Polak, H. Vanova, D. Dvorak, T. Tobrman, *Tetrahedron Lett.* 2016, 57, 3684-3693.
- 6. An excellent review for synthesis of Tamoxifen prior to 2012, see; K. M. Kasiotis, S. A. Haroutounian, *Current Org. Chem.* **2012**, *16*, 335-352.

- CCDC-1816552 (for 1) contains the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre via www.ccdc.cam.ca.uk/data_request/cif.
 Monoclinic, space group P1 21/n 1, colorless, a = 12.8105(1) Å, b = 8.6984(1) Å, c = 15.6763(1) Å, a = 90°, β = 93.844(1)°, γ = 90°, V = 1742.89(3) ų, Z = 4, T = 293 K, d_{calcd.} = 1.198 g cm⁻³, μ(Mo-Kα) = 0.548 mm⁻¹, R₁= 0.0445, wR₂= 0.1162, GOF = 1.079.
- Vinyl tosylates easily encountered significant erosion of the stereochemistry except Pd(OAc)₂/RuPhos catalyst system, see; B. X. Li, D. N. Le, K. A. Mack, A. McClory, N.-K. Lim, T. Cravillion, S. Savage, C. Han, D. B. Collum, H. Zhang, F. Gosselin, *J. Am. Chem. Soc.* 2017, 139, 10777-10783.
- 3. The impurities would be involved in side-reactions of PhSnBu₃.

単語	意味	単語	意味
Summarize	まとめる	Conclusion	結論
Significant	とても重要な、意義深い	Salient	顕著な
Suppress	抑制する	Reviewer	査読者
Intuitive	直観的な	Author	著者
Capability	能力、性能	Illustrate	描く
Specifically	特異的に	Prior to	~より以前に
Covalently	共有結合性を有して	Encounter	出会う、遭遇する
Attach	付ける、付随する	Erosion	失うこと
Side- reaction	副反応	Impurity	不純物

第15回 総まとめのテストをしよう

1. これまでの講義内容から出題します。

2. 実験項の和訳3問、英訳3問です。

3. 全問正解しましょう。