

目 次

序論にかえて——ケミカルサイエンスの復権…………… i

I. 触媒における新潮流

1. 不活性結合の切断を可能とする新触媒反応——C-H結合を中心に

……………垣内史敏, 茶谷直人, 村井眞二… 3

- | | |
|------------------------------------|--------------------------|
| 1. 遷移金属触媒による炭素-水素結合のオレフィンへの付加反応 4 | 6. 炭素-水素結合の光カルボニル化反応 14 |
| 2. 遷移金属触媒による炭素-水素結合のアセチレン類への付加反応 8 | 7. 炭素-水素結合へのイソニトリルの挿入 15 |
| 3. C-H/CO/オレフィンカップリング 9 | 文献 16 |
| 4. アルカンの触媒的脱水素反応 12 | |
| 5. 炭素-水素結合の触媒的ケイ素化反応 13 | |

2. 遷移金属触媒を用いる新しい付加環化反応

……………村上正浩, 伊丹健一郎, 伊藤嘉彦…19

- | | |
|---------------------|---------------------|
| 1. [4+2]付加環化反応 20 | 6. [5+1]付加環化反応 25 |
| 2. [2+2+2]付加環化反応 22 | 7. [4+4]付加環化反応 25 |
| 3. [2+2+1]付加環化反応 23 | 8. [4+4+1]付加環化反応 26 |
| 4. [4+1]付加環化反応 23 | 9. [6+4]付加環化反応 26 |
| 5. [5+2]付加環化反応 24 | 文献 27 |

3. 多点制御型酸-塩基複合不斉触媒の開発と展開 ……………柴崎正勝, 金井 求…29

- | | |
|--------------------------------|---|
| 1. LLB-KOH触媒による直接的不斉アルドール反応 30 | 2. ガリウム-リチウム-連結BINOL触媒によるメソエポキシドのフェノールでの不斉開環反応 32 |
|--------------------------------|---|

3. ルイス酸-ルイス塩基複合触媒によるアルデヒドのシアノシリル化反応 33
 4. ルイス酸-ルイス塩基複合触媒によるストレッカー型反応 35
 5. 多点制御型酸-塩基複合触媒を用いたエポシロン類の触媒的不斉全合成 36
文献 37
4. 2点配位型ルイス酸触媒の機能開発丸岡啓二...39
1. 2点配位型アルミニウム系ルイス酸の創製 41
 2. 2点配位型 MPV 還元剤 44
 3. Tishchenko 反応系への応用 45
 4. その他の2点配位型アルミニウム系ルイス酸 45
 5. 2点配位型チタン系ルイス酸 47
 6. 2点配位型 Zr, Hf 系ルイス酸 49
 7. キレート型中性有機金属分子の活性化 49
文献 51

II. 反応剤における新潮流

1. 有機ホウ素反応剤の遷移金属触媒反応宮浦憲夫...55
 1. ヒドロホウ素化反応 55
 2. ジホウ素化反応 56
 3. クロスカップリング反応 59
 4. 1,2-および1,4-付加反応 61
文献 62
2. 新形式有機ケイ素反応剤の活用檜山爲次郎, 清水正毅...65
 1. アリルシランの反応 65
 - 1.1. アリルトリハロシランによるアリル化反応 65
 - 1.2. 炭素-炭素不飽和結合へのカルボシリル化反応 66
 - 1.3. 付加環化反応 67
 2. シルエノールエーテルの反応 68
 3. α -シリル炭素陰イオンの反応 69
 - 3.1. α -リチオシランの反応 69
 - 3.2. α, α' -ジリチオシランの反応 70
 4. シルアニオンの反応 70
 5. シラシクロブタンを活用する合成反応 71
 6. シラノールの反応 71
 7. アシルシランを用いる反応 73
 8. 遷移金属を用いるカップリング反応 74
 - 8.1. パラジウム触媒を用いる交差カップリング反応 74
 - 8.2. 銅触媒を用いるカップリング反応 75
 9. インターエレメント化合物を活用する反応 75
 - 9.1. 遷移金属触媒によるインターエレメント結合の活性化を経る反応 75
 - 9.2. ケイ素-スズ結合のハロゲン化物イオンによる活性化を経る反応 77
 10. 展望 77
文献 77
3. 低原子価チタン反応剤佐藤史衛...80
 1. 反応の概説とその特色 82
 2. アセチレン-チタン錯体の発生とその反応 83
 3. アリルおよびアレニルチタン化合物の発生とその反応 84

4. 不飽和エステル類の分子内求核アシル置換反応 85
5. ビス不飽和化合物の環化 86
文献 87
4. 有機亜鉛反応剤の活用中村栄一, 中村正治...90
1. 官能基化有機亜鉛試薬の合成法の発展 90
- 1.1. 高反応性亜鉛を用いる $RZnX$ 型有機亜鉛試薬の調製 91
- 1.2. ホウ素/亜鉛交換反応, ハロゲン/亜鉛交換反応による R_2Zn 型の官能基化有機亜鉛試薬の調製 93
2. 有機亜鉛反応の新局面 95
- 2.1. 典型金属との組み合わせ—亜鉛化ヒドロゾンのビニル金属類, および単純アルケン類への付加反応 96
- 2.2. 遷移金属触媒との新しい組み合わせ 97
文献 99
5. 金属元素の複合利用—クロム・マンガン・亜鉛を中心として高井和彦...101
1. 不均一系における電子移動の促進—界面における電子の授受 102
2. 均一系において触媒量の金属を添加して反応を促進する—クロム(II)への添加 104
3. 用いる金属の量を触媒量に減らす—クロム(II)を再還元してまわす触媒化 106
4. 共同作用による新しい活性種の創製と利用—マンガンのアート錯体 108
5. 反応系中の金属化合物が順次, 作用する 110
文献 111

III. 反応メディアにおける新潮流

1. 水を反応場とするラジカル反応の有機合成への利用大嶋幸一郎...115
1. トリエチルボランを開始剤とする水中での原子移動型ラジカル反応 115
- 1.1 α -ヨードラクトンのアセチレンやオレフィン結合に対する付加 116
- 1.2 ヨード酢酸アリルのラジカル環化反応 117
2. 水中でのラジカル付加—イオン環化連続反応 120
3. 含水エタノール中での次亜リン酸を用いるラジカル反応 123
文献 125
2. 超臨界流体中における触媒反応碓屋隆雄...126
1. 超臨界流体, 何? そしてなぜ? 126
2. 超臨界流体への金属錯体の溶解性 128
3. 超臨界流体中における分子触媒反応 129
- 3.1. 超臨界二酸化炭素の水素化反応 129
- 3.2. オレフィンの水素化 131
- 3.3. 芳香族ハロゲン化物のカルボニル化反応 132
- 3.4. 超臨界二酸化炭素中のラジカル反応 133
文献 136

3. 電子移動場での有機反応 吉田潤一, 菅 誠治...138
1. 電子移動反応の分子内制御 139
 - 1.1. 軌道相互作用による制御—ケイ素やスズの利用 139
 - 1.2. 電子移動容易な官能基による制御—硫黄の利用 142
 - 1.3. 分子内配位による制御—ピリジル基の利用 143
 2. 電子移動反応の外的環境による制御 144
 - 2.1. 反応媒体による制御—トリフルオロエタノールの利用 144
 - 2.2. 温度による制御—カチオンプール法 145
- 文献 146
4. 固相での有機反応 小林 修...149
1. 高分子固定化試剤の開発と炭素-炭素結合生成反応 150
 - 1.1. 高分子固定化シリルエノールエーテル 150
 - 1.2. 高分子固定化アミン 154
 - 1.3. 高分子固定化ニトロソ 156
 - 1.4. 高分子固定化ヒドラゾン 157
 - 1.5. 高分子固定化 α -イミノ酢酸エステル 158
 2. 高分子固定化触媒を用いるライブラリー構築法 160
 3. おわりに 161
- 文献 162
5. 無溶媒有機反応 小松紘一...163
1. 固体光化学反応 163
 2. 不斉光化学反応 164
 3. 固体有機反応 165
 - 3.1. ベンジル酸転位とピナコール転位 165
 - 3.2. 求核置換反応と β 脱離反応 166
 - 3.3. 酸化 166
 - 3.4. 還元 167
 - 3.5. Grignard 反応, Reformatsky 反応 168
 - 3.6. カップリング反応 168
 - 3.7. Wittig 反応 170
 - 3.8. アルドール縮合反応 170
 - 3.9. アルコールの脱水, 塩素化, エーテル化反応 170
 - 3.10. 脱保護によるアルコール, アルデヒド, カルボン酸の生成, エナミンの合成 171
 4. メカノケミカル有機反応 172
 - 4.1. ボールミル法 172
 - 4.2. 高速振動粉砕法 173
- 文献 174

IV. 有機合成と理論化学の接点—反応の合理的設計

1. 分子軌道計算による反応の合理的設計 榎 茂好...179
1. 応用面から見た DFT 法の特徴 179
 2. 置換基のかき高さの効果 182
 3. 重合反応: 触媒設計を目指す最近の研究 182
 4. 酸化的付加反応による σ 結合活性化反応の理解と予測 185
 5. Heterolytic な C-H 結合活性化反応の理解と予測 188
 6. 立体選択性の理論的検討 189
 7. 他の注目すべき理論的研究 191
- 文献 191

2. 数値解析支援による触媒機構の定量的考察北村雅人...194
1. 不斉触媒反応における非線形現象 194
 - 1.1. キラル分子のホモキラル・ヘテロキラル相互作用 194
 - 1.2. 数式表現 196
 - 1.3. 実例 196
 - 1.4. パラメーターの実測 197
 - 1.5. 計算値と実験値の比較 198
 - 1.6. いかにか光学純度の低い不斉源から高い生成物を得るか? 199
 2. 動的速度論分割 200
 - 2.1. 通常速度論分割と動的速度論分割 200
 - 2.2. 数式表現 201
 - 2.3. パラメーターの求め方 202
 - 2.4. 実例 202
- 文献 203

V. 有機合成化学からの新展開

1. 精密有機合成としての高分子合成.....安田 源...207
1. ポリ(メタクリル酸メチル)のステレオコンプレックスの合成 208
 2. エチレンと極性モノマーとのブロック重合 209
 3. 耐熱性の高いポリアクリル酸系粘着体の合成 212
 4. ゴム弾性を示すアクリル樹脂の合成 213
 5. 含フッ素メタクリル酸エステルのリビング重合 214
 6. 極性モノマーと非極性モノマーのブロックおよびランダム重合の試み 216
- 文献 218
2. コンビナトリアル・ケミストリーにおける有機合成化学の役割
.....魚住泰広...219
1. 従来の有機合成化学との違い 220
 2. コンビ合成の手法 221
 3. 「候補分子群」の機能評価 224
 4. 「候補分子群」の構造情報 227
- 文献 229
3. 核酸認識を基盤とする新反応系の設計と展開杉浦幸雄, 永岡 真...231
1. リボザイムによる結合形成反応 231
 - 1.1. ヌクレオチド合成—*N*-グリコシド結合の形成 232
 - 1.2. ペプチド結合形成 233
 - 1.3. 炭素-炭素結合形成 233
 2. 低分子有機化合物による核酸認識に基づく反応—ピロール・イミダゾールポリアミドによる核酸認識と転写抑制反応 234
 3. 蛋白質による核酸認識に基づく反応—亜鉛フィンガーによる核酸認識と核酸切断・構造変化誘起反応 236
- 文献 239

4. 有機合成の自動化	銅金 巖	241
1. 合成デザイン 242		
2. 自動合成 245		
2.1. ロボット 245		
2.2. コンビナトリアル・ケミストリー 247		
2.3. マイクロリアクター 247		
3. 自動分析 249		
索引		257
著者紹介		253