

# 1 カルボン酸および誘導体

1.1	カルボン酸	1
1.1.1	酸化反応による合成	1
1.1.2	誘導体の加水分解反応などによる合成	10
1.1.3	炭素鎖の伸長を伴う合成	18
1.1.4	その他の方法	33
1.2	エステル類	35
1.2.1	酸化反応による合成	35
1.2.2	カルボン酸とカルボン酸誘導体からの合成	35
1.2.3	炭素鎖伸長反応による合成	46
1.2.4	転位反応による合成	63
1.2.5	カルボニル化合物の開裂による合成	64
1.3	ラクトン類	70
1.3.1	酸化反応および還元反応による合成	70
1.3.2	カルボン酸および誘導体の閉環による合成	73
1.3.3	カルボニル化およびカルボン酸残基の導入による合成	84
1.3.4	ラクトンに置換基を導入するラクトン同族体の合成	89
1.4	オルトエステル類	95
1.4.1	ニトリルからの合成	95
1.4.2	ラクトン, エステルからの合成	96
1.4.3	付加-置換反応による合成	96
1.4.4	オルトエステル誘導体からの付加, 合成置換反応による合成	97
1.5	酸ハロゲン化物	99
1.5.1	酸フッ化物	100

1.5.2	酸塩化物	101
1.5.3	酸臭化物	104
1.5.4	酸ヨウ化物	106
1.6	酸無水物	107
1.6.1	カルボン酸の脱水による合成	108
1.6.2	酸塩化物からの合成	115
1.6.3	その他の合成	116
1.7	酸アミドおよび酸イミド	118
1.7.1	カルボン酸およびその誘導体からの合成	119
1.7.2	ニトリルからの合成	135
1.7.3	転位による反応	138
1.7.4	酸アミド基の導入による合成	142
1.7.5	その他の反応	144
1.7.6	酸イミドおよびジアシルアミンの合成	146
1.8	ラクタム類	155
1.8.1	4員環ラクタム	155
1.8.2	多員環ラクタム	160

## 2 アミノ酸・ペプチド

2.1	アミノ酸の合成と光学分割	175
2.1.1	一般合成法	176
2.2	アミノ酸の光学分割	188
2.2.1	結晶化を利用する方法	189
2.2.2	酵素を利用する方法	192
2.2.3	クロマトグラフィーを利用する方法	195
2.3	$\alpha$ -アミノ酸の不斉合成	196
2.3.1	不斉ヒドロキシアミノ化を利用する合成法	197
2.3.2	ジアステレオ選択的 Strecker 合成法	198
2.3.3	グリシン $\alpha$ 位への炭素-炭素結合形成反応	199
2.3.4	不斉補助基を有するアミノ酸エステルのアルキル化	201
2.3.5	光学活性イミノエステルへの炭素求核種の付加反応	205
2.3.6	合成ブロックを利用する方法	207
2.3.7	デヒドロアミノ酸およびアミノ酸 $\alpha$ 位への炭素-水素結合形成反応	209
2.3.8	転位反応を利用した合成法	210
2.4	アミノ酸誘導体の調製法	218

2.4.1	シリカゲル薄層クロマトグラフィー(TLC)	219
2.4.2	$\alpha$ -アミノ基の保護	221
2.4.3	$\alpha$ -カルボキシ基の保護	226
2.4.4	アミノ酸側鎖の反応性官能基の保護	232
2.5	ペプチド合成に利用される縮合剤と縮合法	257
2.5.1	通常の $\alpha$ -アミノ酸の段階的縮合およびペプチドセグメントの縮合	258
2.5.2	異常アミノ酸誘導体類の縮合	263
2.5.3	分子内環化反応(環状ペプチドの合成)	266
2.6	保護基の除去法	270
2.6.1	保護基の選択的な除去	270
2.6.2	酸処理による最終脱保護法	278
2.7	固相ペプチド合成法	283
2.7.1	反応容器	285
2.7.2	$N^{\alpha}$ -Boc 化アミノ酸(Boc-アミノ酸)を用いる固相合成法(Boc 固相法)	285
2.7.3	$N^{\alpha}$ -Fmoc 化アミノ酸(Fmoc-アミノ酸)を用いる固相合成法(Fmoc 固相法)	294
2.7.4	ペプチド鎖の伸長反応の確認	302
2.7.5	リン酸化ペプチド	304
2.7.6	糖ペプチドの合成	318
2.8	ライゲーション法によるタンパク質の合成	326
2.8.1	ペプチドチオエステルの合成	327
2.8.2	チオエステル法によるペプチド合成	336
2.8.3	ネイティブケミカルライゲーション法によるペプチド合成	338
2.8.4	補助基を用いる拡張型ライゲーション法(分子介在法)によるペプチド合成	341
2.9	ペプチドの確認と精製	345
2.9.1	逆相 HPLC によるペプチドの分離・精製	345
2.9.2	ペプチドの質量分析	346
2.9.3	ペプチドの加水分解とアミノ酸分析	346

### 3 リン酸エステル

3.1	リン酸化用試薬の合成	350
3.1.1	P(III)化合物の合成	351
3.1.2	P(V)化合物の合成	359

3.1.3	薄層クロマトグラムの発色法	364
3.2	リン酸化法の要約	366
3.2.1	脱水縮合反応に基づくリン酸化反応	367
3.2.2	リン酸ジエステルハロゲン化物を用いるリン酸化反応	373
3.2.3	亜リン酸エステルとハロゲン系酸化剤の組合せによるリン酸化	374
3.2.4	亜リン酸トリエステル法	375
3.2.5	ホスホロアミダイト法	377
3.2.6	<i>H</i> -ホスホナート法	381
3.2.7	リン酸のアルキル化反応に基づくリン酸エステル合成法	384
3.3	リン酸の保護基	386
3.3.1	リン酸ジエステルの保護基	387
3.3.2	リン酸モノエステルの保護基	394
3.4	リン酸エステル合成の実際	397
3.4.1	核酸類の合成	397
3.4.2	アミノ酸・ペプチドのリン酸エステル	409
3.4.3	グリセリン脂質	409
3.4.4	イノシトールリン酸とイノシトールリン脂質	417
3.4.5	糖リン酸およびその複合体	423
3.4.6	ステロイドリン酸複合体	433
3.4.7	その他の天然リン酸エステル	436
3.4.8	二リン酸エステル(ピロリン酸エステル)	439
3.4.9	選択的リン酸化	444
索 引		449