

---

## 1 有機金属化合物を扱う実験法

---

1.1	ガスおよび溶媒の精製	1
1.2	シュレンク管および真空ラインの取扱い方	2
1.2.1	固体サンプルの移動	2
1.2.2	溶液の移動	4
1.2.3	汙別・汙過	4
1.3	グローブボックス	4

---

## 2 金属別分類—有機金属化合物を当量用いる有機合成反応—

---

2.1	有機リチウム化合物を用いる合成反応	7
2.1.1	有機リチウム化合物を取り扱う際の基本的知識	8
2.1.2	有機リチウム化合物の合成法	13
2.1.3	有機リチウム化合物の合成法：構造による分類とその実験法	26
2.1.4	有機リチウム化合物を用いる有機合成反応	37
2.2	有機マグネシウム化合物を用いる合成反応	59
2.2.1	Grignard 試剤の調製法	59
2.2.2	Grignard 試剤を用いる付加反応	61
2.2.3	Grignard 試剤を用いる求核置換反応	70
2.2.4	他の有機マグネシウム試剤	73
2.3	有機亜鉛化合物を用いる合成反応	77
2.3.1	有機亜鉛化合物の調製法	78
2.4	有機ホウ素化合物を用いる合成反応	95
2.4.1	有機ホウ素化合物の特徴	95

2.4.2	有機ホウ素化合物の合成	97
2.4.3	有機ホウ素化合物を用いる合成反応	102
2.5	有機アルミニウム化合物を用いる合成反応	119
2.5.1	アルキルアルミニウムを用いる合成反応	119
2.5.2	修飾された有機アルミニウム化合物を用いる合成反応	138
2.6	有機ケイ素化合物を用いる合成反応	149
2.6.1	はじめに	149
2.6.2	有機ケイ素化合物合成法の概観	151
2.6.3	ビニルシランおよび $\alpha$ , $\beta$ -エポキシシランの合成	153
2.6.4	ビニルシランおよび $\alpha$ , $\beta$ -エポキシシランを用いる合成反応	155
2.6.5	アリルシランの合成	157
2.6.6	アリルシランを用いる合成反応	158
2.6.7	アリールシランの合成	161
2.6.8	アリールシランを用いる合成反応	162
2.6.9	アルキニルシランおよびプロパルギルシランの合成	163
2.6.10	アルキニルシラン, アレニルシランおよびプロパルギルシランを用いる合成反応	164
2.6.11	シリルアニオンを用いるケイ素化合物の合成	165
2.6.12	高配位ケイ素化合物の合成および C-Si 結合の酸化的切断反応	166
2.6.13	$\beta$ -ヒドロキシアルキルシランを経由する合成反応	168
2.6.14	アシルシランの合成	170
2.6.15	アルキルシリルエーテルの合成	171
2.6.16	シリルエノールエーテルおよびケテンシリルアセタールの合成	172
2.6.17	シリルエノールエーテルおよびケテンシリルアセタールを用いる合成反応	173
2.6.18	ヒドロシランを用いる反応	175
2.6.19	シアノトリメチルシランを用いる合成反応	177
2.7	有機スズを用いる合成反応	183
2.7.1	はじめに	183
2.7.2	有機スズの合成法	184
2.7.3	有機スズの反応	188
2.8	セリウムを用いる有機合成反応	202
2.8.1	セリウムを用いる有機合成の概要	202
2.8.2	塩化セリウム/水素化ホウ素ナトリウムを用いるカルボニル化合物の選択的還元	203
2.8.3	有機セリウム試剤を用いる有機合成	205

2.8.4	セリウム(IV)化合物を用いる合成反応	213
2.9	サマリウムを用いる有機合成反応	217
2.9.1	2価のサマリウム反応剤の調製	218
2.9.2	SmI <sub>2</sub> に特徴的な官能基の還元	220
2.9.3	炭素-炭素結合形成反応	220
2.9.4	その他の反応	232
2.10	チタンを用いる有機合成反応	234
2.10.1	アルキルおよびアリルチタン化合物の反応	235
2.10.2	環状チタン化合物の反応	243
2.10.3	チタン-カルベン錯体を用いるカルボニル化合物のオレフィン化	246
2.11	ジルコニウムを用いる有機合成反応	254
2.11.1	ヒドロジルコネーション	254
2.11.2	ジルコニウム-炭素結合への挿入反応	257
2.11.3	低原子価ジルコニウムの酸化的付加反応	258
2.11.4	ジルコナサイクルを経由する反応	260
2.11.5	ジルコニウムを用いるカルボメタレーション	264
2.11.6	その他	264
2.12	クロムを用いる有機合成反応	266
2.12.1	クロム-炭素 $\sigma$ 結合をもつ化合物	266
2.12.2	クロム-アレーン錯体	270
2.12.3	Fischer型クロム-カルベン錯体	272
2.13	コバルトを用いる有機合成反応	274
2.13.1	$\eta^2$ -アルキンヘキサカルボニルニコバルト錯体の合成	274
2.13.2	$\eta^2$ -アルキンヘキサカルボニルニコバルト錯体を用いる反応	276
2.14	銅を用いる有機合成反応	280
2.14.1	銅塩の準備	282
2.14.2	化学量論的有機銅試剤を用いる合成反応	283
2.14.3	触媒的有機銅試剤を用いる合成	301

### 3 反応別分類—金属を触媒として用いる有機合成反応—

3.1	オレフィンメタセシス反応	311
3.1.1	オレフィンメタセシス	311
3.1.2	アルキンメタセシス	323
3.2	クロスカップリング反応	327
3.2.1	はじめに	327

3.2.2	炭素-炭素カップリング .....	333
3.2.3	炭素-ヘテロ/半金属カップリング .....	346
<b>3.3</b>	<b><math>\pi</math>-アリル金属中間体を經由する合成反応 .....</b>	<b>352</b>
3.3.1	炭素-炭素結合生成 .....	352
3.3.2	炭素-ヘテロ原子結合生成 .....	356
3.3.3	炭素-水素結合生成(還元) .....	361
3.3.4	クロスカップリング反応 .....	363
3.3.5	カルボニル化反応 .....	365
3.3.6	ビス $\pi$ -アリルパラジウム中間体を經由する反応 .....	366
3.3.7	[3+2]付加環化反応による 5 員環形成 .....	367
3.3.8	[2+1]付加環化反応による 3 員環形成 .....	370
3.3.9	脱炭酸-脱水素を經由するアルケニルアリル炭酸エステルからの $\alpha, \beta$ -不飽和ケトンの合成 .....	370
3.3.10	炭酸アリル共存下でのアルコールの酸化反応 .....	371
<b>3.4</b>	<b>アルキン, アルケンの挿入を經由する反応 .....</b>	<b>374</b>
3.4.1	カルボメタル化反応 .....	374
3.4.2	Heck 反応 .....	381
3.4.3	付加環化反応 .....	393
<b>3.5</b>	<b>C-H 結合切断を經由する合成反応 .....</b>	<b>397</b>
3.5.1	ベンゼン C-H 結合 .....	398
3.5.2	アルデヒド C-H 結合 .....	403
3.5.3	活性メチレン C-H 結合 .....	405
3.5.4	アセチレン C-H 結合 .....	407
<b>3.6</b>	<b>カルボニル化反応 .....</b>	<b>410</b>
3.6.1	炭素-炭素多重結合と一酸化炭素の反応 .....	410
3.6.2	炭素-ハロゲン結合と一酸化炭素の反応 .....	414
3.6.3	アルデヒドのアミドカルボニル化反応 .....	416
3.6.4	エポキシド, アジリジンと一酸化炭素の反応 .....	417
3.6.5	脱カルボニル化反応 .....	419
<b>3.7</b>	<b>ジアゾカルボニル化合物の触媒反応 .....</b>	<b>421</b>
3.7.1	ジアゾカルボニル化合物の調製 .....	421
3.7.2	ロジウム触媒を用いる反応 .....	422
<b>3.8</b>	<b>カルボニル化合物の還元的カップリング反応 .....</b>	<b>426</b>
3.8.1	分子間ピナコール反応 .....	426
3.8.2	分子内ピナコール反応 .....	429
3.8.3	分子間カップリングによるアルケンの合成 .....	430

3.8.4 分子内カップリングによるアルケンの合成	432
<b>3.9 アルドール反応</b>	<b>436</b>
3.9.1 アルドール反応概説	436
3.9.2 ホウ素エノラートを用いるアルドール反応	441
3.9.3 リチウムエノラートを用いるアルドール反応	448
3.9.4 スズ(II)エノラートを用いるアルドール反応	449
3.9.5 チタンエノラートを用いるアルドール反応	450
3.9.6 ケイ素エノラートを用いるアルドール反応	451
3.9.7 天然物合成に有用な不斉アルドール反応	454
索引	461