

目 次

まえがき.....中井 武... i

I 反応試剤による制御

1 典型金属反応剤山本 尚... 1	
1 アルキル化..... 2	3 ヘテロ原子による置換..... 6
2 脱プロトン反応..... 6	文 献..... 7
2 超カチオンおよび超アニオンの有機反応村田静昭, 野依良治... 9	
1 超カチオン・超アニオン反応剤の設計に向けて..... 9	3.1 カルボアニオン.....12
2 超強酸関連体.....10	3.2 エノラートおよびフェノラート.....14
3 超アニオン類.....12	文 献.....16
3 金属エノラートの化学桑嶋 功...18	
1 エノラートアニオン生成の位置および立体選択性.....18	3 エノールシリルエーテルの反応.....22
2 金属エノラートのアルドール反応の立体化学.....20	4 金属ホモエノラートの生成と反応.....24
	文 献.....25
4 選択的還元松本 毅...27	
1 ペデリン (1).....27	アルキル) アミドの新合成法——ペ
1.1 ペデリン酸 (2) の合成.....28	デリンの全合成.....30
1.2 ペド酸アミド (13) の合成.....28	3 遠隔制御非環系不斉還元.....31
2 NaBH ₄ 還元による <i>N</i> -(1-メトキシ	文 献.....32
5 選択的酸化大島幸一郎...34	
1 ルテニウム錯体によるアルコール類の酸化.....34	クロム化合物を触媒とするアルコー
2 クロム化合物を用いる酸化反応.....36	ル類の酸化.....37
2.1 ビストリメチルシリルペルオキシドによる酸化.....36	2.3 ピリジニウムフルオロクロマート (PFC)によるアルコール類の酸化.....38
2.2 高分子樹脂 (Nafion) に担持させた	3 オレフィンの選択的エポキシ化.....39
	文 献.....40

6 有機金属錯体山本隆——42	
1 有機遷移金属錯体の基本反応と触媒 サイクル42	2.2 π -アリル中間体を利用する合成.....45
2 有機遷移金属錯体の特異な反応性, 触媒作用を利用する合成反応44	2.3 2分子の CO とり込反応46
2.1 C-C カップリング反応.....44	2.4 不斉水素化およびその他の合成反応.....47
	文 献.....48
7 金属クラスター洪 邦夫, 山崎博史...50	
1 金属クラスターの骨格構造と有機分 子の配位50	3.2 アルキンの反応.....54
2 金属クラスターの配位座のつくり方51	3.3 アセチリドクラスターの反応.....55
配位子の解離 51 / 供与電子数の 変化 52 / M-M 結合の切断	3.4 ニトリルの還元.....56
52 / M-M 多重結合 52	3.5 CH_3 , CH_2 および CH の反応57
3 金属クラスターの反応52	3.6 カルボニル化合物の反応.....58
3.1 アルケンの反応.....52	3.7 1,3-双極子の反応.....58
	3.8 CH 結合の酸化的付加.....59
	4 クラスターの触媒作用59
	文 献.....60
8 リン・硫黄試剤大饗 茂...64	
1 リン・硫黄原子の結合の特性64	反応71
2 スルフラン, ホスホランを経由する 反応68	5 リガンドカップリングを起す条件.....72
3 σ -スルフラン中間体のリガンドカッ プリング反応の完全な立体保持70	6 リガンドカップリングの概念の展開73
4 リガンド交換とカップリングの逐次	文 献.....74

II 反応形式による制御

1 Synthetic Control向山光昭, 奈良坂紘——77	
1 金属化合物との相互作用による反応 制御の考え方77	3 立体選択的アルドール反応80
2 交差アルドール反応79	4 不斉アルドール反応83
	文 献.....88
2 シグマトロピー転位による立体化学制御 ——ペリ環状反応のケーススタディ——中井 武...90	
1 シグマトロピー転位の分子軌道論的 考察90	1.1 Claisen 転位90
	1.2 [2, 3] Wittig 転位91

2 Claisen 転位による立体制御	92	3.1 遷移状態モデル	96
2.1 遷移状態モデル	92	3.2 E/Z 選択性	96
2.2 E/Z 選択性	93	3.3 ジアステレオ選択性	96
2.3 ジアステレオ選択性	93	3.4 不斉移転	97
2.4 不斉移転	94	文 献	98
3 [2, 3] Wittig 転移による立体制御	95		
3 ラジカル反応	永井洋一郎, 松本英之	3 過酸化物の接触分解	105
1 ポリハロメタンのオレフィンへの付 加	100	文 献	105
2 塩素化	103		
4 光 反 応	金子主税	2.2 光学活性化化合物の合成に対する光反 応の利用	114
1 有機合成反応としての光化学反応 (総論)	107	2.3 Corey ラクトンの光化学的合成の 試み	115
2 有機合成反応としての光化学反応 (各論)	113	文 献	116
2.1 光化学反応の特徴と利点	113		
5 ヘテロ環生成反応	岡崎廉治	3.3 硫黄を含むヘテロジエン	123
1 付加環化反応によるヘテロ環生成 は何によって制御されるか	119	4 ヘテロ Diels-Alder 反応において どのようなヘテロ求ジエン試剤が 使えるか	124
2 反応の起りやすさと配向性は何に よって決定されるか	120	4.1 イミン類	124
3 ヘテロ Diels-Alder 反応において どのようなヘテロジエンが使える か	121	4.2 カルボニル化合物	125
3.1 窒素を含むヘテロジエン	121	4.3 チオカルボニル化合物	125
3.2 酸素を含むヘテロジエン	122	文 献	126
6 電解合成反応	鳥居 滋	リン化, ハロゲン化	130
1 反応位置の制御	129	2.3 電解酸触媒を用いるエポキシドの異 性化	131
1.1 インドリンの芳香核および側鎖の選 択的酸化	129	3 複雑な分子の官能基別の反応制御	131
1.2 3,4,5-トリメトキシトルエンの選択 的酸化	129	3.1 ペニシリンの官能基別反応制御	131
2 特定官能基の活性化とその反応制 御の多様化	130	3.2 セファロスポリンの官能基別反応制 御	133
2.1 2-フランカルボン酸の汎用性合成中 間体への変換	130	4 酸化還元反応の同時制御	133
2.2 オレフィンのエポキシ化, ハロヒド 		4.1 ペニシリンからオキサゾリン-アゼ チジノンの1段階合成	133

4.2 スルフェンアミドの電解合成	134
5 反応剤の循環と反応制御	134
5.1 RuO ₂ /RuO ₄ レドックス系を用いる酸化	135

5.2 PhSeOH の循環によるアリルアルコールの合成	135
文 献	136

III 反応メディアによる制御

1 溶媒と合成反応	近藤泰彦	137		
1 理論と実際との比較		137		
2 経験的溶媒パラメーターによる解析		139		
3 溶解熱測定に基づく解析		141		
4 移行エンタルピーに基づく定量的考察		142		
5 有機化学反応への応用例		144		
文 献		145		
2 相間移動触媒反応による有機合成反応の制御	岡原光男	147		
1 位置選択的反応		147		
1.1 Ambident anion による位置選択的置換反応		147		
1.2 同種多官能基の位置識別的反応		148		
1.3 その他の位置選択的反応		149		
2 立体選択的反応		149		
2.1 キラルな基質の立体選択的反応		149		
2.2 キラル PT 触媒を用いる不斉合成		150		
2.3 PTC によるその他の立体特異的反応		150		
3 中間段階での反応の制御		151		
3.1 アルキル化の際のモノアルキル選択性		151		
C-アルキル化	151	N-アルキル化	151	
3.2 二つの同種官能基の反応コントロール		151		
4 その他の合成反応における PTC の効果		152		
4.1 副反応の抑制による目的物の高収率合成		152		
環化反応	152	開環反応	その他	153
4.2 PTC によるその他の反応制御		153		
文 献		153		
3 ホスト・ゲスト相互作用	塩谷光彦, 古賀憲司	156		
1 大環状中性ポリリガンド		156		
1.1 クラウンエーテル類		156		
1.2 環状ポリアミン		161		
2 シクロデキストリン		162		
3 シクロファン		162		
4 その他の有機ホスト化合物群		164		
文 献		164		
4 無機固体を用いる不均一系有機合成反応	安藤喬志, 市原潤子, 花房昭静	166		
1 官能基の変換反応		167		
2 立体選択的な反応		171		
3 環化反応		172		
4 酸化および還元反応		174		
文 献		176		

5 酵素モデル	田伏岩夫	178
1 酵素と反応制御		178
2 天然酵素から人工酵素へ		179
3 人工酵素系における環境効果——		
	P-450 型酸素化反応を例にとって	181
	文 献	185