

1 部 不 斉 合 成

| | |
|----------------------------------|-----------|
| 1 不 斉 酸 化 | 3 |
| 1.1 不斉エポキシ化反応 | 4 |
| 1.1.1 香月-Sharpless 不斉エポキシ化反応 | 4 |
| 1.1.2 配位性官能基をもたないオレフィンの不斉エポキシ化反応 | 13 |
| 1.1.3 オレフィンの不斉アジリジン化反応 | 34 |
| 1.2 不斉ジヒドロキシ化反応 | 39 |
| 1.3 不斉アミノヒドロキシ化反応 | 47 |
| 1.4 スルフィドのスルホキシドへの不斉酸化 | 52 |
| 2 不 斉 還 元 | 65 |
| 2.1 光学活性触媒を用いる不斉水素化反応 | 65 |
| 2.1.1 オレフィン類 | 65 |
| 2.1.2 ケトン類 | 90 |
| 2.1.3 イミン類 | 113 |
| 2.2 不斉ヒドロシリル化反応 | 130 |
| 2.2.1 カルボニル化合物の不斉還元 | 130 |
| 2.2.2 イミン化合物の不斉還元 | 134 |
| 2.2.3 オレフィン化合物の反応 | 135 |
| 2.3 光学活性金属水素化物によるカルボニル化合物の不斉還元 | 138 |
| 2.3.1 光学活性アルミニウム水素化物を用いる不斉還元 | 138 |
| 2.3.2 光学活性ホウ素水素化物を用いる不斉還元 | 143 |

| | |
|--------------------------------------|-----|
| 2.3.3 触媒的ボラン還元 | 149 |
| 2.4 Meerwein-Pondorf-Verley (MPV)型還元 | 153 |
| 2.5 酵素や微生物を用いる不斉還元 | 160 |

3 不斉炭素-炭素結合合成 173

| | |
|-----------------------------------------|-----|
| 3.1 カルボニル基への不斉 1,2-付加反応 | 173 |
| 3.1.1 カルボニル化合物の不斉アルキル化反応 | 173 |
| 3.1.2 末端アセチレンのカルボニル基への不斉付加反応 | 179 |
| 3.1.3 シアノ基の不斉付加反応 | 181 |
| 3.1.4 アルデヒドの不斉アリル化反応 | 188 |
| 3.1.5 イミン類の不斉アルキル化反応, シリルシアノ化反応, アリル化反応 | 193 |
| 3.2 カルボニル等価体の不斉アルキル化 | 200 |
| 3.3 アセタールの不斉アルキル化 | 210 |
| 3.3.1 C ₂ 対称性アセタールの反応 | 210 |
| 3.3.2 光学活性な Lewis 酸の利用 | 224 |
| 3.4 不斉アルドール反応 | 230 |
| 3.4.1 ジアステレオ選択的不斉アルドール反応 | 231 |
| 3.4.2 触媒的不斉アルドール反応 | 234 |
| 3.5 不斉共役付加反応 | 264 |
| 3.6 不斉カップリング反応 | 273 |
| 3.6.1 不斉クロスカップリング反応 | 273 |
| 3.6.2 不斉 Heck 反応 | 278 |
| 3.6.3 π -アリルパラジウム錯体を經由する反応 | 281 |
| 3.7 不斉環化反応 | 286 |
| 3.7.1 不斉 Diels-Alder 反応 | 286 |
| 3.7.2 不斉ヘテロ-Diels-Alder 反応 | 302 |
| 3.7.3 不斉 [2+2]環状付加反応 | 307 |
| 3.7.4 不斉 1,3-双極子環状付加反応 | 310 |
| 3.7.5 その他の不斉環状付加反応 | 311 |
| 3.8 不斉転位反応 | 312 |
| 3.8.1 不斉クライゼン転位 | 312 |
| 3.8.2 不斉オキシコーブ転位 | 315 |
| 3.8.3 アリルチオカルバメート, イミダートの不斉転位 | 315 |
| 3.8.4 不斉 [2.3]転位 | 316 |

| | | |
|-------|---------------------------------------------------|-----|
| 3.8.5 | 不斉[1.2]転位 | 317 |
| 3.8.6 | O-アシル化アザラクトンの不斉転位 | 319 |
| 3.9 | 不斉化学進化 | 324 |
| 3.9.1 | はじめに | 324 |
| 3.9.2 | カルボニル化合物およびイミン類への有機亜鉛試薬の不斉1,2-付加反応 | 325 |
| 3.9.3 | α, β -不飽和カルボニル化合物への不斉共役付加反応 | 328 |
| 3.9.4 | アルドール反応およびニトロアルドール反応 | 331 |
| 3.9.5 | Diels-Alder 反応, エン反応およびアリル化反応 | 332 |
| 3.9.6 | 酸化および還元反応 | 335 |
| 3.9.7 | 不斉シアノ化反応, 不斉カップリング反応および <i>meso</i> -エポキシドの不斉開環反応 | 338 |
| 3.9.8 | 不斉不活性化および不斉活性化 | 340 |
| 3.9.9 | 不斉自己触媒反応 | 344 |

2 部 ラジカル反応

4 シラン, スタナンによる還元反応 357

| | | |
|--------|-------------------------------------|-----|
| 4.1 | ハロゲンの還元反応 | 358 |
| 4.1.1 | ハロゲン化物の還元反応 | 358 |
| 4.1.2 | アルコール由来のキサンテート類還元反応 | 361 |
| 4.1.3 | カルボン酸の Barton 脱炭酸による還元反応 | 366 |
| 4.2 | 環化反応 | 370 |
| 4.2.1 | sp^3 炭素ラジカルによるアルケン鎖およびアルキン鎖への環化反応 | 371 |
| 4.2.2 | sp^3 炭素ラジカルによる芳香環側鎖への環化反応 | 373 |
| 4.2.3 | sp^2 炭素ラジカルによるアルケン鎖への環化反応 | 374 |
| 4.2.4 | sp^2 炭素ラジカルによる芳香環側鎖への環化反応 | 375 |
| 4.2.5 | 巧みな手法による環化反応 | 376 |
| 4.2.6 | 中大環状化合物への環化反応 | 378 |
| 4.2.7 | 多環系骨格の構築反応 | 381 |
| 4.2.8 | カルボニル化合物の環化反応 | 382 |
| 4.2.9 | 4員環への環化反応 | 384 |
| 4.2.10 | 3員環の形成反応 | 386 |

| | | |
|-------|----------------------|-----|
| 4.3 | アセチレンへの付加反応 | 391 |
| 4.3.1 | アセチレン結合への付加反応および環化反応 | 391 |
| 4.3.2 | イソニトリルの還元反応 | 393 |
| 4.3.3 | インドール環の形成反応 | 394 |

5 原子移動型ラジカル反応 401

| | | |
|-------|-------------------------------------------|-----|
| 5.1 | Et ₃ Bを開始剤とするラジカル反応 | 404 |
| 5.1.1 | アセチレンへの付加反応 | 405 |
| 5.1.2 | ハロゲン化物の還元 | 411 |
| 5.1.3 | α -カルボニルラジカルからのホウ素エノラートの生成とアルドール反応 | 416 |
| 5.1.4 | カルボニル基ならびにイミド基に対するラジカル付加 | 419 |
| 5.1.5 | 立体選択的ラジカル反応 | 421 |
| 5.2 | 水中でのラジカル反応 | 422 |
| 5.2.1 | 水中でのハロゲン化物の還元反応 | 423 |
| 5.2.2 | 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 | 426 |
| 5.2.3 | 水溶性ラジカル開始剤を用いるチオール類のオレフィンへの付加反応 | 428 |
| 5.2.4 | ラジカル反応とイオン反応の組合せによるラクトン合成 | 428 |
| 5.2.5 | ラジカル的アリル化反応 | 430 |

6 一酸化炭素を用いるラジカル反応 433

| | | |
|-----|-------------------------------|-----|
| 6.1 | 一般的な実験操作とその注意 | 434 |
| 6.2 | 有機ハロゲン化物のホルミル化反応 | 435 |
| 6.3 | オレフィンまたはオキシムエーテル共存系におけるケトンの合成 | 437 |
| 6.4 | アリルスズまたはスズエノラート共存系におけるケトンの合成 | 440 |
| 6.5 | フルオラスズ試薬によるラジカル・カルボニル化反応 | 443 |
| 6.6 | 環状カルボニル化合物の合成 | 445 |
| 6.7 | 含カルボニル複素環の合成 | 447 |
| 6.8 | 酸化的条件でのカルボニル化反応 | 450 |
| 6.9 | 原子またはグループ移動を伴うカルボニル化反応 | 452 |

7 カルコゲン元素を用いるラジカル反応 459

- 7.1 カルコゲン化合物を炭素ラジカル前駆体として利用する反応……………459
- 7.1.1 2 価のカルコゲン化合物を炭素ラジカル前駆体とする方法……………459
- 7.1.2 チオカルボニル基の反応を利用する炭素ラジカル発生法……………471
- 7.2 カルコゲンラジカルを用いる反応……………477
- 7.2.1 カルコゲノールを用いるラジカル反応……………477
- 7.2.2 ジカルコゲニドおよびその類縁体の付加反応……………481
- 7.2.3 アリルおよびビニル移動反応……………483
-

8 窒素ラジカル 491

- 8.1 窒素関連ラジカルの発生法……………491
- 8.2 アミニルラジカルを用いる含窒素複素環化合物の合成……………494
- 8.3 アミニウムラジカルを用いる含窒素複素環化合物の合成……………497
- 8.4 アミジルラジカルを用いる含窒素複素環化合物の合成……………499
- 8.5 イミニルラジカルを用いる含窒素複素環化合物の合成……………501
- 8.6 金属の電子移動によって発生させた窒素ラジカルの合成反応……………503
- 8.7 窒素ラジカルを用いるその他の合成……………506
-

9 立体選択的ラジカル反応 511

- 9.1 ジアステレオ選択的反応……………511
- 9.1.1 1,2-および 1, *n*-不斉誘導……………512
- 9.1.2 キラル補助基を用いる不斉合成……………523
- 9.2 エナンチオ選択的ラジカル反応……………530
- 9.2.1 不斉ラジカル捕捉反応……………531
- 9.2.2 エナンチオ面選択的ラジカル付加反応……………536
- 9.2.3 その他のラジカル中間体を經由するエナンチオ選択的反応……………539
-

- 索引……………543