

目 次

まえがき i

I 典型金属の特性を活かした不斉合成

1 ホウ素 石原一彰, 山本 尚... 3

- 1 有機合成反応に用いられるホウ素化合物の
特徴的な性質 3
 - 1.1 アート錯体をつくりやすい 3
 - 1,2-転位 3/ヒドロボレーション後の酸化
反応 3
 - 1.2 配位子の交換が速い 3
パラジウムとの交換反応(鈴木カップリング)
3/ヒドロボレーション 4/Lewis 酸
4/保護基としての用い方 4
 - 1.3 アルキル配位子がラジカルとなって切断
されやすい 5
ラジカル源 5/1,4-付加反応 5
 - 1.4 炭素や酸素との結合距離が短い 5
 - 2 これからの特徴的な反応性を用いたとき
ホウ素化合物は理想的な不斉合成の反応
剤となりうる 6
 - 2.1 不斉 Lewis 酸触媒 6
キラルアシロキシボラン(CAB)触媒 I
6/キラルアシロキシボラン触媒 II 10/
キラルトリアリールボラート触媒 11/そ
の他のタイプのキラルホウ素触媒 12
 - 2.2 不斉アリル化反応 13
不斉アリル化ホウ素反応剤 13/不斉アレ
ニルホウ素反応剤 14
- 文 献 15

2 ホウ素-還元剤 伊津野真一... 17

- 1 錯体水素化物を用いる不斉還元 17
 - 1.1 NaBH_4 17
 - 1.2 LiBH_4 19
 - 1.3 KBH_4 20
- 2 ボランおよび誘導体による不斉還元 20
 - 2.1 不斉修飾ボラン 20
 - 2.2 キラルアミン・ボラン錯体 21
 - 2.3 光学活性包接化合物を利用する不斉還元
21
 - 2.4 不斉触媒による還元反応 22
- 3 トリアルキルボラン, ハロゲンアルキルボ
ランによる不斉還元 23
 - 3.1 Alpine-Borane 23
 - 3.2 DIP-Chloride 24
- 文 献 25

3 アルミニウム 丸岡啓二... 27

- 1 ルイス酸型レセプターの設計 29
- 2 エーテル基への選択的配位 30
- 3 エーテル酸素のエナンチオ選択的活性化
31
- 4 カルボニル基のエナンチオ選択的活性化
34
- 5 光学活性触媒の新規調製法 36
- 文 献 37

4 スズ	小林 修	39	
1 キラルなスズ(II)ルイス酸の調製	の合成	43	
40	5 キラルな触媒による立体制御	46	
2 不斉アルドール反応	40	6 不斉シアノ化反応	47
3 触媒化	42	文 献	48
4 1,2-ジオールユニットの構築と単糖類			

II 遷移金属の特性を活かした不斉合成

5 チタン	岩澤伸治, 奈良坂紘一	53	
1 アルキルチタン化合物を用いる不斉アルキル化反応——等モル反応	53	3 キラルなチタノセン化合物を用いる官能基変換	64
2 不斉触媒反応	55	4 キラルチタン化合物の構造	65
2.1 不斉 Sharpless 酸化	55	文 献	65
2.2 キラルなルイス酸としての活用	56		
6 マンガン——酵素機能に迫るマンガン錯体の触媒作用	香月 勗	67	
1 光学活性なポルフィリン錯体を用いる不斉酸化反応	68	3 マンガン化合物を用いるその他の立体選択的合成	73
2 光学活性なサレンマンガン錯体を用いる不斉酸化反応	70	文 献	74
7 ルテニウム——光学活性ルテニウム錯体を用いる不斉触媒反応とその応用	北村雅人	77	
1 ルテニウムの性質	77	2.7 その他	82
2 光学活性ルテニウム錯体を用いる不斉反応	78	3 触媒的不斉水素化に基づく有用物質の合成	83
2.1 水素化	78	3.1 イソキノリンアルカロイド	84
2.2 水素移動	80	3.2 カルバペネム抗生物質	85
2.3 ヒドロホルミル化	80	3.3 異常アミノ酸	86
2.4 異性化	80	3.4 各種テルペン類, 光学活性配位子など	86
2.5 ラジカル付加	81	文 献	88
2.6 光酸化還元	82		
8 ロジウム	西山久雄	91	
1 不斉水素化	91	3.1 ケトン類の還元	93
2 不斉異性化	92	3.2 オレフィンとの反応	94
3 不斉ヒドロシリル化	93	4 不斉ヒドロボレーション	95

5 不斉ヒドロホルミル化 95	6.2 不斉C-H挿入反応 97
6 ジアゾ化合物の分解 96	7 その他 98
6.1 不斉シクロプロパン化 96	文 献 99
9 オスミウム——四酸化オスミウムによる不斉ジヒドロ化反応 …富岡 清…103	
1 立体選択的酸化反応 103	5 絶対配置制御機構 110
2 ジアステレオ面選択的不斉酸化反応 105	6 生物活性物質不斉合成への応用 110
3 エナンチオ面選択的不斉酸化反応 105	7 不斉配位子合成への応用 111
4 驚異的触媒的不斉酸化反応 107	文 献 111
10 ニッケル, パラジウム, 白金 ……小沢文幸, 林 民生…115	
1 不斉アリル化反応 115	6 不斉ヒドロシリル化反応 123
2 不斉クロスカップリング反応 117	7 不斉共役付加反応 125
3 不斉 Heck 反応 118	8 その他の反応 125
4 不斉ヒドロホルミル化反応 120	文 献 126
5 不斉ヒドロシアノ化反応 123	
11 金——α-イソシアノカルボン酸類の不斉アルドール反応……沢村正也…129	
1 金(I)触媒による α -イソシアノカルボン酸類の不斉アルドール反応 130	1.4 イソシアノ酢酸誘導体の不斉アルドール反応 136
1.1 不斉触媒のデザイン 130	2 銀(I)触媒による α -イソシアノカルボン酸類の不斉アルドール反応 139
1.2 金(I)触媒によるイソシアノ酢酸エステルの不斉アルドール反応 131	文 献 140
1.3 立体制御のメカニズム 134	
12 亜 鉛 ……小国信樹…143	
1 ジアルキル亜鉛を用いる不斉反応 143	1.3 不斉 Simmons-Smith 反応 150
1.1 アルデヒドへの不斉付加反応 143	1.4 不斉 Reformatsky 反応 151
1.2 エノンへの不斉付加反応 150	文 献 153
III 金属の複合的な利用法	
13 キラル保護基——キラルアセタールおよびキラルアセタール型保護基 ……北 泰行, 藤岡弘道…157	
1 非対称性キラルアセタールおよびキラルアセタール型保護基を利用する不斉合成 158	付加反応 158
1.1 カルボニル基へのジアステレオ区別 1, 2-	1.2 炭素-窒素二重結合へのジアステレオ区別 1, 2-付加反応 159
	1.3 ジアステレオ区別 1, 4-付加反応 159

1.4 キラルなアリールアニオンを用いる反応 160	2.2 炭素-窒素二重結合へのジアステレオ区別 1,2-付加反応 163
2 C ₂ 対称性キラルアセタールおよびキラル アセタール型保護基を利用する不斉合成 160	2.3 ジアステレオ区別シクロプロパン化反応 164
2.1 カルボニル基へのジアステレオ区別1,2- 付加反応 160	2.4 ジアステレオ区別1,4-付加反応 165
	2.5 キラルなアリールアニオンを用いる反応 166
	文 献 166
14 キラルテンプレート——新しい合成概念と応用 ……斎藤清機…169	
1 キラルテンプレートとは 169	4 戦略的キラルテンプレート その3—— 1,3-ポリオール仕立て屋 177
2 戦略的キラルテンプレート その1—— ヘテロ共役付加と糖質の変貌 170	5 戦略的キラルテンプレートの萌芽——酒 石酸から6員環へ 179
3 戦略的キラルテンプレート その2—— Outside-inside Bias 173	文 献 180
15 アミノ酸誘導体 ……森 敦紀, 井上祥平…183	
1 アミノ酸, およびN-修飾アミノ酸 183	3 アミノアルコール, その他 187
2 ペプチド 186	文 献 189
16 プロキラル分子の非対称化——キラルチアゾリジン-金属系の反応 ……………長尾善光…191	
1 γ -ヒドロキシブテノリドへの不斉アルキル 化反応 192	キル化 199
2 アセトキシラクタムへの不斉アルキル化反 応 194	3 プロキラルな σ 対称ジカルボン酸誘導体 の不斉識別 201
2.1 4-Acetoxyazetid-2-one への不斉アル キル化 194	3.1 分子内不斉炭素-炭素結合反応による σ 対称ジカルボン酸の不斉識別 201
2.2 5-Acetoxypiperidin-2-ones および 6- acetoxypiperidin-2-ones への不斉アル	3.2 分子間不斉炭素-炭素結合反応による σ 対称ジカルボン酸の不斉識別 203
	文 献 204
ASYMMETRIC SYNTHESIS USING ORGANOMETALLIC REAGENTS : ABSTRACTS ……………207	
索 引 ……215	
著者紹介 206, 214	