

目 次

まえがき i

I. 序 論

1. ランタノイドを利用する有機合成 藤原祐三... 3

II. ランタノイド金属を用いる合成

2. サマリウム(Sm)金属 今本恒雄... 11

- | | |
|-----------------------------|----------------------------------|
| 1. サマリウムカルベノイドの関与する反応
11 | 1.3 B-HおよびP-H結合へのメチレン挿入
反応 15 |
| 1.1 カルボニル化合物との反応 11 | 2. Sm金属を用いる還元反応 15 |
| 1.2 アリルアルコールのシクロプロパン化
12 | 文献 17 |

3. イッテルビウム(Yb)金属 藤原祐三, 牧岡良和... 18

- | | |
|----------------------|--------------------------|
| 1. Yb金属とケトンの反応 18 | 3. Yb金属とジアリールチオケトンの反応 25 |
| 2. Yb金属と芳香族イミンの反応 23 | 文献 26 |

III. 2価のランタノイド反応剤を用いる合成

4. ヨウ化サマリウム(II) (SmI₂)

4.1 官能基還元反応と還元的炭素-炭素結合生成反応 稲永純二, 花本猛士... 31

- | | |
|------------------------------------|------------------------|
| 1. 官能基還元反応 32 | 2.2 ラジカル中間体を経由する反応 36 |
| 2. 還元的炭素-炭素結合生成反応 33 | 2.3 アニオン中間体を経由する反応 37 |
| 2.1 ケチル(アニオンラジカル)中間体を経
由する反応 33 | 3. カルベノイド中間体を経由する反応 39 |
| | 文献 40 |

4.2 ヨウ化サマリウムを用いる多成分カップリング反応 ……村上正浩, 伊藤嘉彦… 42

1. 多成分間の炭素-炭素結合生成反応 42
 - 1.1 3成分連結反応による α -ヒドロキシケトンの合成 42
 - 1.2 3成分連結反応による非対称 α -ジケトンの合成 45
 - 1.3 3成分連結反応による2-アミノアルコールの立体選択的合成 46
 - 1.4 4成分連結反応による隣接ジカルボニルおよびトリカルボニル化合物の合成 48
 - 1.5 その他の多成分連結反応 49
2. サマリウム(II)種のリサイクル反応システム 49
- 文献 51

5. シクロペンタジエニルなどを配位子とする2価ランタノイド錯体の合成と反応 ……侯 召民, 若槻康雄… 53

1. シクロペンタジエニルを配位子とする錯体 53
2. ペンタメチルシクロペンタジエニルを配位子とする錯体 55
3. アリールオキシドを配位子とする錯体 58
4. ヒドロトリスピラゾリルボレート配位子とする錯体 59
5. その他 60
- 文献 61

6. LnX_2 反応剤 ……藤原祐三, 谷口裕樹… 63

1. YbBr_2 (Yb/TMS-Br) 63
2. Yb(SAr)_2 (Yb/TMS-SAr) 64
3. CeI_2 65
4. SmBr_2 65
5. Ln(OTf)_2 (Ln=Sm, Yb) 66
6. Sm(OMentyl)_2 67
7. まとめ 68
- 文献 68

7. ヨウ化サマリウム(SmI_2)を基軸還元剤とする還元反応 ……小川昭弥, 園田 昇, 平尾俊… 70

1. SmI_2 -酸反応系 71
2. SmI_2 -塩基反応系 72
3. SmI_2 -水反応系 73
4. SmI_2 -金属 Sm 反応系 74
5. SmI_2 -光反応系 75
- 文献 77

IV. 3価のランタノイド反応剤を用いる合成

8. ランタノイドルイス酸

8.1 ランタノイド触媒を用いるアルドール反応と Michael 付加反応 ……中井 武… 81

1. 水系でのランタノイド触媒反応 82
2. ランタノイド触媒による分子認識 84
3. ランタノイド触媒反応の立体化学制御 86
 - 3.1 アルドール反応 86
 - 3.2 Michael 付加反応 90
 - 3.3 不斉触媒(エナンチオ制御) 91
- 文献 91

8.2 環化付加反応小林 修, 石谷暖郎... 93

- | | |
|--------------------------------------|---|
| 1. ランタノイドシフト試薬を用いる Diels-Alder 反応 93 | Diels-Alder 反応 96 |
| 2. 希土類トリフラートを触媒とする環化付加反応 95 | 2.3 不斉 [2+2] 環化付加反応 101 |
| 2.1 回収, 再使用可能なルイス酸触媒 95 | 3. キラルなランタノイド錯体を用いる不斉ヘテロ Diels-Alder 反応 102 |
| 2.2 キラルな希土類触媒を用いる不斉 | 4. おわりに 104 |
| | 文献 104 |

8.3 含チッ素化合物の合成松原誠二郎, 内本喜一郎... 106

- | | |
|---|---|
| 1. 3価のランタノイドトリフラート(Ln(OTf) ₃)を用いたアミンの付加反応 106 | 3. 3価のランタノイド化合物を用いた Friedel-Crafts 反応 111 |
| 2. シアノトリメチルシラン(Me ₃ SiCN)-ランタノイドシアニド(Ln(CN) ₃)を用いたシアノ化反応 107 | 4. まとめ 112 |
| | 文献 112 |

9. ランタノイド塩基

9.1 希土類-アルカリ金属-BINOL 錯体の創製と触媒的不斉合成への応用

.....柴崎正勝, 笹井宏明, 荒井孝義... 114

- | | |
|-------------------------------------|--------------------------------|
| 1. 光学活性希土類錯体の開発と触媒的不斉ニトロアルドール反応 114 | 7. 触媒的不斉ヒドロホスホニル化反応 125 |
| 2. 錯体構造の決定 116 | 8. アルカリ金属を含まない希土類-ビナフトール錯体 126 |
| 3. 触媒的不斉ニトロアルドール反応の応用 118 | 8.1 触媒的不斉 Michael 反応 126 |
| 4. 第2世代 LLB 触媒 121 | 8.2 エノンの触媒的不斉エポキシ化反応 127 |
| 5. 触媒的不斉 Michael 反応 123 | 9. おわりに 128 |
| 6. 反応メカニズム—多機能複合金属不斉触媒とは 124 | 文献 128 |

9.2 Meerwein-Ponndorf-Verley-Oppenauer 反応—アルミニウムにかわる高活性・高機能性希土類触媒.....岡野多門... 130

- | | |
|----------------------------|------------------------|
| 1. ハロゲン希土類アルコキシド触媒 130 | 4. MPVO 反応の機構 135 |
| 2. トリアルコキシド触媒 133 | 5. 希土類アルコキシドの構造と調製 136 |
| 3. MPVO 反応における副反応と関連反応 133 | 6. おわりに 137 |
| | 文献 137 |

10. 塩化セリウム(CeCl₃)を用いる合成反応今本恒雄... 139

- | | |
|--|---|
| 1. 水素化ホウ素ナトリウム/CeCl ₃ 系試薬を用いる還元 139 | の反応 143 |
| 1.1 α, β -不飽和ケトンの 1,2-還元 139 | 2.4 アルケニル金属化合物の 2 量化および 3 量化 143 |
| 2. RM(M=Li, MgX)/CeCl ₃ 系試薬 140 | 2.5 RM/CeCl ₃ 系試薬の調製の問題点 144 |
| 2.1 ケトンとの反応 140 | 3. おわりに 145 |
| 2.2 炭素-窒素二重結合への求核付加 142 | 文献 145 |
| 2.3 カルボン酸, アミドおよびニトリルと | |

11. 3価メタロセン錯体による合成反応	高木 謙	147
1. オレフィンの水素化および関連反応	148	ノ化反応 152
2. ヒドロシリル化, ヒドロスタニル化および ヒドロホウ素化反応	150	5. アルキンの2量化反応 154
3. ヒドロアミノ化反応	151	6. おわりに 155
4. 不斉水素化, ヒドロシリル化, ヒドロアミ		文献 156

V. 4価のランタノイド反応剤を用いる合成

12. 有機合成における Ce(IV)化合物: 過去, 現在, 未来	杉山 卓	161
1. Ce(IV)は有機合成にどのように使われてき たか	161	いたオレフィンのニトロ化およびイソオ キサゾリン骨格の構築 164
2. Ce(IV)は有機合成にどのように使われてい るか	161	2.3 Ce(IV)酸化によって生成したラジカル種 を利用した炭素-炭素結合の生成 167
2.1 Ce(IV)酸化を利用した芳香族化合物の ハロゲン化反応	162	3. 有機合成における Ce(IV)化合物のこれから 169
2.2 硝酸アンモニウムセリウム(CAN)を用		文献 170

VI. ランタノイド錯体による高分子合成

13. ランタノイド錯体による高分子合成	安田 源	175
1. 有機ランタノイド触媒によるメタクリル酸 メチルのイソタクチック重合	175	8. 環状カーボネートの重合 182
2. アクリル酸エステルのリビング重合	176	9. 希土類錯体によるエチレンの高重合 183
3. アクリロニトリルの重合	179	10. スチレンの重合 186
4. アルキルイソシアネートの重合	179	11. 共役ジエンの重合 187
5. ラクトン類のリビング重合	180	12. アセチレンおよびその誘導体の重合 188
6. オキシランの立体特異性重合	181	13. エチレンと極性モノマーとのブロック共重合 189
7. ラクチドのリビング重合	182	文献 190

ABSTRACTS: Organic Synthesis by Means of Lanthanoids	197
--	-----

索引	205
----------	-----

著者紹介	193
------------	-----