

「新しい溶媒を用いた有機合成」 目次

- 第1章 低環境負荷有機合成の概要
 - 1. グリーンケミストリーの考え方
 - 2. 有機合成における反応媒体改善の取り組み
 - 3. 反応媒体としての超臨界流体
 - 4. 反応媒体としての水
 - 5. 反応媒体としてのイオン液体
 - 6. 反応媒体としてのフッ素系有機溶媒
- 第2章 超臨界二酸化炭素を用いた有機合成
 - 1節 超臨界二酸化炭素を用いた二酸化炭素固定-水素化反応
 - 1. 超臨界二酸化炭素の水素化によるギ酸合成
 - 2. 超臨界二酸化炭素の水素化によるギ酸エステル合成
 - 3. 超臨界二酸化炭素の水素化によるホルムアミド合成
 - 4. 近年の触媒開発の動向
 - 2節 超臨界二酸化炭素を用いた二酸化炭素固定-付加反応
 - 1. 超臨界二酸化炭素中におけるカルバミン酸生成
 - 2. カルバミン酸類の炭素-炭素間不飽和結合への付加によるウレタン合成
 - 3. 不飽和アミン類の環化カルボキシル化反応
 - 4. 不飽和アルコールの環化カルボキシル化反応
 - 5. エポキシドやアジリジンのカルボキシル化反応
 - 3節 超臨界二酸化炭素を用いた二酸化炭素固定-置換反応-
 - 1. 二酸化炭素と窒素との結合生成反応-ウレタン合成-
 - 1.1 二酸化炭素とアミンの反応
 - 1.2 カルバミン酸塩とアルキルハライドとの反応
 - 1.3 超臨界二酸化炭素中でのウレタン合成
 - 1.4 超臨界二酸化炭素を用いた簡便な実験操作
 - 1.5 反応条件検討
 - 1.6 超臨界二酸化炭素中でのアンモニウム塩の溶解
 - 1.7 アンモニウム塩の役割
 - 1.8 芳香族アミンへのCO₂固定
 - 2. 二酸化炭素と酸素との結合生成反応-カーボネート合成-
 - 2.1 二酸化炭素とアルコール
 - 2.2 超臨界二酸化炭素中でのカーボネート合成
 - 2.3 その他の有用なカーボネート合成
 - 2.4 芳香族化合物の反応
 - 4節 超臨界二酸化炭素を用いた二酸化炭素固定-カルボキシル化-
 - 1. 超臨界二酸化炭素中 DBU を用いた活性水素化合物のカルボキシル化
 - 1.1 フルオレンのカルボキシル化
 - 1.2 ケトン類のカルボキシル化
 - 1.3 類似化合物の検討
 - 1.4 塩基の検討
 - 2. 超臨界二酸化炭素中のアルコキシカルボニル化反応
 - 2.1 炭酸カリウムと Bu₄NBr を塩基としたフルオレンのアルコキシカルボニル化
 - 2.2 類似化合物の検討
 - 2.3 ケテンアセタールとラク톤の生成
 - 3. 超臨界二酸化炭素を用いたカルボキシル化の触媒反応
 - 3.1 触媒を用いたアセチレンのアルコキシカルボニル化反応
 - 3.2 アセチレンへの触媒的カルボキシル化
 - 5節 超臨界二酸化炭素を溶媒に用いた溝呂木- Heck 反応
 - 1. 二酸化炭素親和性を示すパラジウム錯体
 - 2. 超臨界二酸化炭素中における溝呂木?Heck 反応
 - 3. 超臨界二酸化炭素中における触媒的カルボニル化反応
 - 4. その他のパラジウム触媒反応
 - 6節 超臨界二酸化炭素存在下でのヒドロホルミル化反応
 - 1. scCO₂ 均一相中でのヒドロホルミル化
 - 1.1 配位子フッ素化の影響
 - 1.2 トルエン溶媒との比較
 - 2. CO₂ 溶解膨張液相 (CXL) でのヒドロホルミル化
 - 3. 多相系でのヒドロホルミル化
 - 4. CO₂ と H₂ によるヒドロホルミル化
 - 7節 超臨界二酸化炭素を用いた Robinson 環化反応
 - 1. 自己縮合反応 (アルドール反応)
 - 2. ロビンソン環化反応
 - 8節 超臨界二酸化炭素を溶媒に用いた酸化反応
 - 1. 超臨界二酸化炭素中でのポリエチレンおよびポリプロピレンの NO₂ 酸化
 - 1.1 二酸化窒素の取り扱いと酸化反応の実験方法
 - 1.2 二酸化窒素を用いた酸化反応における超臨界二酸化炭素の役割
 - 1.3 ポリエチレンの NO₂ 酸化によるケミカルリサイクル
 - 1.4 ポリプロピレンの NO₂ 酸化によるケミカルリサイクル-ファインケミカル原料に-
 - 2. 架橋ポリエチレンの選択的酸化による熱可塑性-マテリアルリサイクルへ-

- 2.1 二酸化窒素による選択的酸化
- 2.2 二酸化窒素を架橋部の活性化に用いた過酸化水素による選択的酸化
- 3. 有機溶媒も水も用いず二酸化炭素を媒体とした高選択的なアルデヒド合成
- 4. 二酸化炭素中でのオゾン酸化
- 9節 超臨界二酸化炭素を溶媒に用いた還元反応
 - 1. 芳香族化合物の立体選択的水素化反応
 - 1.1 超臨界二酸化炭素溶媒と担持金属触媒によるアルキルフェノールの水素化反応
- 10節 超臨界二酸化炭素を溶媒に用いたエステル化反応
 - 1. エステル合成法
 - 2. 超臨界二酸化炭素中のエステル化触媒
 - 3. 超臨界二酸化炭素における簡易溶解度試験
 - 4. エステル化反応の平衡制御
 - 5. エステルの精製
 - 6. 触媒のリサイクル
 - 7. 難溶解性エステルの精製
- 11節 超臨界二酸化炭素を溶媒に用いた置換反応
 - 1. 脂肪族求核置換反応
 - 2. 芳香族求核置換反応
 - 2.1 芳香族ハロゲン化合物の無機塩による求核置換反応 -ジアリールエーテル合成-
 - 2.2 反応機構解析
 - 2.3 反応媒体の比較
 - 2.4 反応の一般化
 - 2.5 芳香族ハロゲン化合物のフェノキシドによる求核置換反応
 - 3. 芳香族求電子置換反応
 - 3.1 Friedel-Crafts 反応
 - 3.2 臭素化反応
 - 3.3 ニトロ化反応
- 12節 超臨界二酸化炭素を溶媒に用いた酵素反応
 - 1. 溶媒として水のかわりに超臨界二酸化炭素を用いるメリット
 - 1.1 生成物の分離の簡素化
 - 1.2 逆反応の促進
 - 1.3 反応速度
 - 1.4 選択性の制御
 - 2. 超臨界二酸化炭素中に存在する微量の水の反応への影響
 - 3. 酵素の種類
 - 4. 超臨界二酸化炭素への酵素の可溶化
 - 5. 添加物による超臨界二酸化炭素/水の二層系での酵素の安定性の向上
 - 6. 酵素の固定化による超臨界二酸化炭素/水の二層系での酵素の安定性の向上
 - 7. 固定化酵素をフロー系の超臨界流体反応装置で利用する光学活性体の大量合成
 - 8. 酵素と化学試薬を両方用いる反応
 - 9. 高分子合成
 - 10. 食品分野への応用
- 13節 超臨界二酸化炭素を溶媒に用いた有機光反応
 - 1. 光異性化反応
 - 2. 光二量化反応
 - 3. カルボニル化合物の光反応
 - 4. 光カルボニル化反応
 - 5. 光誘起電子反応と光増感反応
 - 6. 光誘起ラジカル連鎖反応
- 14節 超臨界二酸化炭素中での有機電解合成
 - 1. 超臨界二酸化炭素中での電気化学
 - 2. 有機溶媒中常圧の二酸化炭素の固定化によるカルボン酸の合成
 - 3. 超臨界二酸化炭素中での電解還元によるカルボン酸の合成
 - 3.1 電解装置
 - 3.2 反応系内の挙動
 - 3.3 scCO₂ 中での芳香族カルボン酸の合成
 - 3.4 2分子の二酸化炭素の固定化によるジカルボン酸の合成
 - 3.5 フェニル酢酸誘導体および非ステロイド系抗炎症剤の合成
 - 3.6 反応過程
- 15節 超臨界二酸化炭素流体中での高分子微粒子の合成
 - 1. scCO₂ 媒体中での通常のラジカル重合(Conventional Radical Polymerization:CRP)
 - 1.1 沈澱重合(Precipitation polymerization)
 - 1.2 分散重合(Dispersion polymerization)
 - 1.3 シード重合(複合粒子の作製)
 - 2. scCO₂ 媒体中での制御/リビングラジカル重合(CLRP:Controlled/Living Radical Polymerization)
 - 2.1 scCO₂ を溶媒とする均一系での CLRP
 - 2.2 scCO₂ を媒体とする Precipitation CLRP
 - 2.2.1 Nitroxide-mediated precipitation

polymerization(Precipitation NMP)

2.2.2 Atom Transfer Radical Precipitation

Polymerization(Precipitation ATRP)

2.2.3 Reversible Addition-Fragmentation Chain

Transfer Precipitation Polymerization

(Precipitation RAFT polymerization)

2.3 scCO₂を媒体とする Dispersion CLRP

2.3.1 Dispersion NMP

2.3.2 Dispersion ATRP

2.3.3 Dispersion RAFT 重合

16節 超臨界二酸化炭素を溶媒に用いた MMA の含浸重合

1. scCO₂を用いた iPP/PMMA ブレンドの調製方法

1.1 物質

1.2 ブレンドの調製

1.3 ミクロ構造解析

1.4 結晶化度

1.5 熱力学的および機械的性質

2. iPP/PMMA ブレンドの特徴

2.1 ブレンドの調製

2.2 ブレンドのミクロ構造

2.3 ブレンドの結晶化度

2.4 ブレンドの熱力学的および力学的性質

3. LLDPE/PMMA ブレンド:PIPN 構造の形成

第3章 イオン液体を用いた有機合成

1節 イオン液体を用いたマイクロ波加熱反応

1. はじめに

1.1 マイクロ波加熱による有機合成反応

1.2 マイクロ波加熱有機合成におけるイオン液体の役割

割

2. イオン液体を加熱助剤とする研究

3. イオン液体を溶媒とする反応

3.1 Diels-Alder 反応

3.2 Heck 反応

3.3 エポキシ化反応

4. 溶媒であるイオン液体を, 同時に基質もしくは触媒として利用する反応

4.1 Fisher エステル化反応

4.2 ハロゲン化反応

4.3 脱臭素反応

5. 触媒もしくは触媒担体とする反応

5.1 Freidel-Crafts 反応

5.2 Biginelli 反応

6. 環状カーボネート合成および HMF 合成

2節 イオン液体を溶媒に用いた光学活性アルコールの合成

1. ケトンの不斉水素化反応

2. 不斉求核付加反応によるキラルアルコール合成

3. 酵素触媒不斉アシル化反応を利用するキラルアルコール合成

4. 酵素触媒不斉還元反応を利用するキラルアルコール合成

3節 イオン液体中で微生物酵素を用いた桂皮酸関連化合物の酵素合成

1. 5-Caffeoylquinic acid から methyl caffeate の酵素合成

1.1 固定化 chlorogenate hydrolase の調製

1.2 イオン液体と固定化 chlorogenate hydrolase を用いた 5-CQA から methyl caffeate への変換

1.2.1 水分量が methyl caffeate 生成量に与える効果

1.2.2 イオン液体の種類が methyl caffeate 生成量に与える効果

1.2.3 反応温度と基質濃度が methyl caffeate 生成量に与える効果

2. Methyl caffeate から caffeic acid ester 類の酵素合成

2.1 イオン液体とリパーゼを用いた methyl caffeate から 3-cyclohexylpropyl caffeate の合成

2.2 イオン液体中でリパーゼが触媒するエステル交換反応

2.3 反応に適したイオン液体の探索

2.5 基質濃度と減圧下でのエステル交換反応

2.6 Caffeic acid ester 誘導体の酵素合成

2.7 IL とリパーゼの繰返し利用

3. イオン液体を用いた 5-CQA から 3-cyclohexylpropyl caffeate への連続酵素変換

4節 イオン液体を溶媒に用いた芳香族ポリアミドの合成

1. イオン液体を用いる重合

2. イオン液体中での芳香族ポリアミド合成

2.1 芳香族ジアミンと芳香族ジカルボン酸クロリドからの合成

2.2 ジアミンとジカルボン酸からの縮合剤を用いる直接合成

2.3 マイクロ波照射による合成

2.4 芳香族ジアミンと芳香族ジカルボン酸からの直接

合成

2.5 ジイソシアナートと芳香族ジカルボン酸とからの

合成

3. イオン液体を用いる芳香族ポリアミドの加工

5節 イオン液体による固定化触媒による反応

1. イオン液体を用いた触媒の固定化法

2. シリカゲル担体を用いた反応

2.1 固定化酸性イオン液体触媒による反応

2.2 イオン液体固定相に保持されたパラジウムナノ粒

子触媒による水素化反応

3. シリカ+ポリマーコアシェル粒子を用いた反応

4. イオン液体+スチレン共重合体を用いた反応

6節 イオン液体とマイクロ波照射によるプラスチックの解重合

1. ナイロン6を初めとするポリアミドのイオン液体中での解重合反応

2. イオン液体とマイクロ波を用いた不飽和ポリエステルとFRPの解重合反応

3. イオン液体とマイクロ波照射を使ったセルロースの変換反応

第4章 水を溶媒として用いた有機合成

1節 水を溶媒とするシクロデキストリンによる不斉合成

1. 付加反応

2. 還元反応

3. 酸化反応

4. アルドール縮合反応

5. 光化学反応

2節 高温水・高圧二酸化炭素を用いた有機合成

1. 高温水による多価アルコール脱水反応と二酸化炭素添加効果

1.1 バッチ式反応装置

1.2 1,2,5-ペンタントリオールの脱水反応

2. 多価アルコール脱水反応機構

3. 多価アルコール脱水反応の立体選択性制御

3節 超臨界水中でのフェノールの有機合成

1. フェノールのアルキル化

1.1 一般的なFriedel-Craftsアルキル化

1.2 アルコールによるフェノールのアルキル化

1.3 アルデヒドによるフェノールのアルキル化

1.4 ケトン,カルボン酸とフェノールの反応

1.5 アルキル化反応のまとめ

2. アルキルフェノールの脱アルキル化

3. アルキル化,脱アルキル化反応の制御

4節 超臨界水を含む高温高圧水中でのテトラヒドロフランの合成

1. 高温高圧水を用いた有機合成

2. 高温高圧水を用いたテトラヒドロフランの合成

2.1 従来技術

2.2 1,4-ブタンジオールからTHFの合成

5節 水・マイクロ反応による連続有機合成

1. 高温高圧水のマイクロリアクターによる制御

2. 高温高圧水-マイクロリアクターを用いた有機合成

2.1 転位反応

2.2 熱による転位反応

2.3 アシル化

2.3.1 O-アシル化

2.3.2 N-アシル化

2.4 ニトロ化

2.4.1 硝酸エステルによるニトロ化

2.4.2 硝酸のみによるニトロ化

2.5 クロスカップリング(均一系触媒)

2.6 クロスカップリング(不均一系触媒)

第5章 フッ素系溶媒を用いた有機合成

1節 フッ素系溶媒の特徴と有機合成

1. フッ素系溶媒の特徴

1.1 フルオラス溶媒

1.2 ペルフルオロポリエーテル系フルオラス溶媒

1.3 フルオラス/有機ハイブリッド溶媒

1.4 フッ素系酸性溶媒

1.5 フルオラス性の尺度-分配係数-

1.6 フルオラス溶媒のThermomorphic behavior

2. フッ素系溶媒を用いる有機合成

2.1 フルオラス溶媒を用いる有機合成

2.1.1 二相系反応

2.1.2 フルオラス溶媒をフェイズスクリーンとする

有機合成

2.2 フルオラス/有機ハイブリッド溶媒による有機合成

2.2.1 BTF

2.2.2 Novec 7100

2.2.3 C6F6

2.2.4 F-626

2.2.5 F-DMF

2.3 フッ素系酸性溶媒

2節 ソルカンを溶媒に用いる有機反応

1. ソルカン 365mfc (1, 1, 1, 3, 3-pentafluorobutane)
2. トリフルオロメチル化反応
3. 不斉トリフルオロメチル化反応
4. フリーデルクラフツ反応
5. Glaser カップリング反応
6. 鈴木・宮浦カップリング反応
7. エステル化およびエステル交換反応
8. その他の反応

3節 フルオラス法による糖鎖合成

1. フルオラスケミストリー
2. フルオラス溶媒
3. フルオラス糖鎖合成
4. ユニット合成
5. マイクロリアクター
 - 5.1 均一溶媒系での F- μ Flow 法
 - 5.2 不均一 2 相系での F- μ Flow 法

4節 フッ素系アルコールを溶媒に用いた有機合成

1. フッ素系アルコールの性質
2. フッ素系アルコールを使う超原子価ヨウ素試薬による

酸化反応

- 2.1 分子間求核種導入反応
- 2.2 分子内求核種導入反応
- 2.3 脱炭酸的ハロゲン化反応への応用
- 2.4 複素環クロスカップリング反応
3. フッ素系アルコールを使う過酸化水素による酸化反応

とフッ素分子の性質に着目した応用

4. フルオラス分離テクノロジーにおけるフッ素系アルコールの利用