

# 有機金屬化合物

# 炭素求核剤

sp 炭素上のアニオン（陰イオン）



sp<sup>2</sup> 炭素、 sp<sup>3</sup> 炭素上の「アニオン」は作れるか？



単独のイオンとして作ることは困難  
(一部例外あり)

金属－炭素結合を持つ化合物 = 有機金属化合物



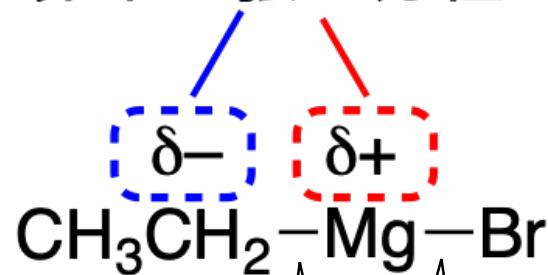
強く負に分極した炭素原子  
= カルボアニオンと「同様に」反応する  
(カルボアニオン等価体)

# Grignard試薬



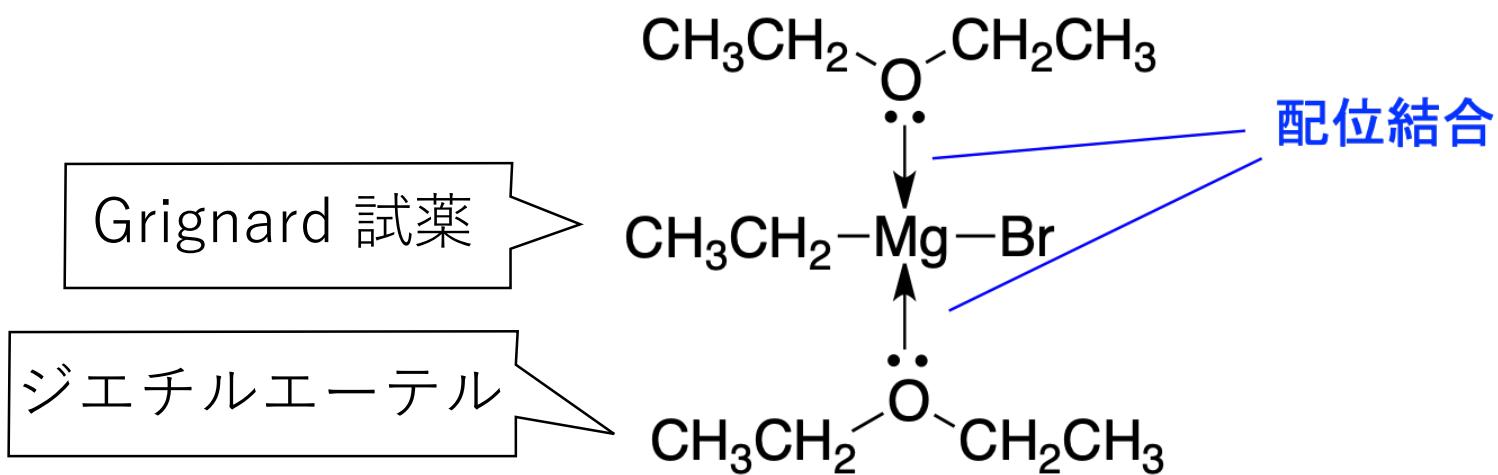
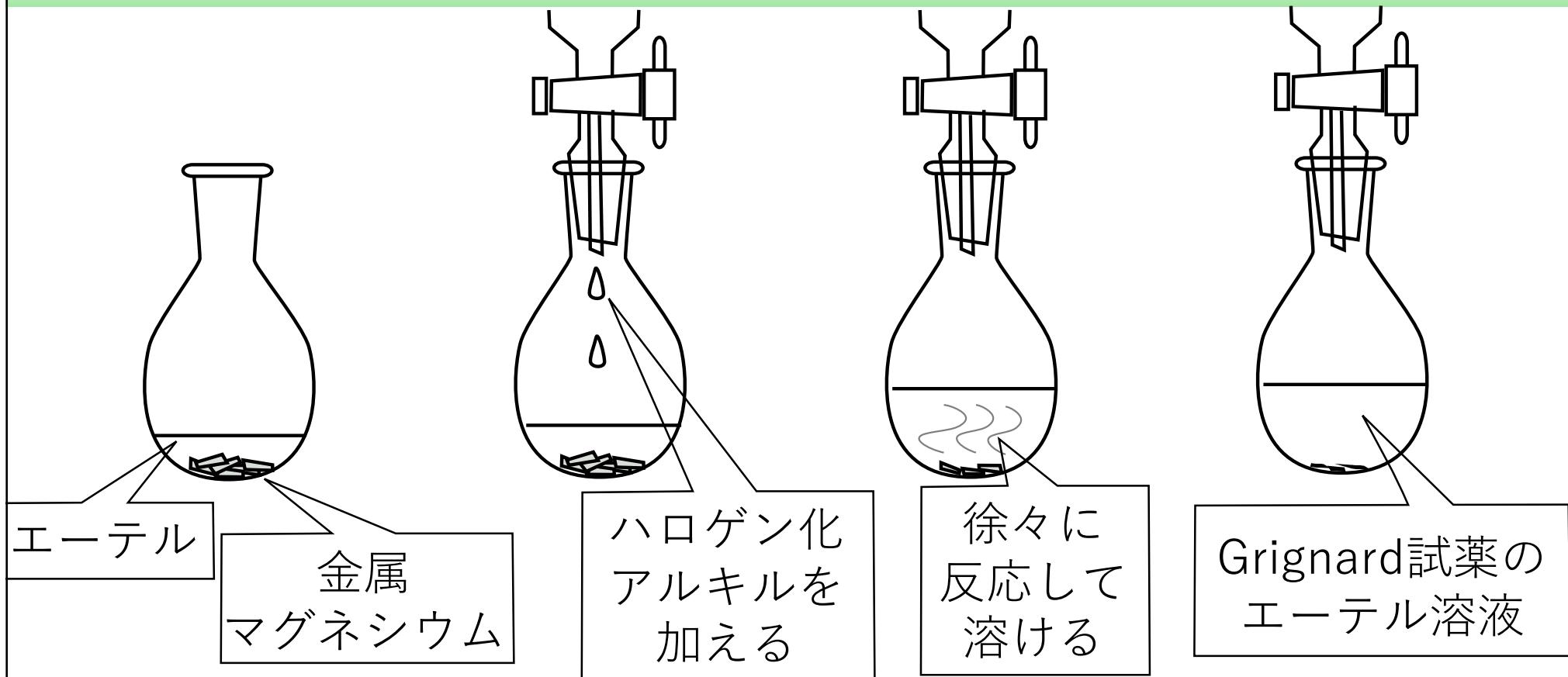
Grignard (グリニヤール) 試薬

非常に強い分極

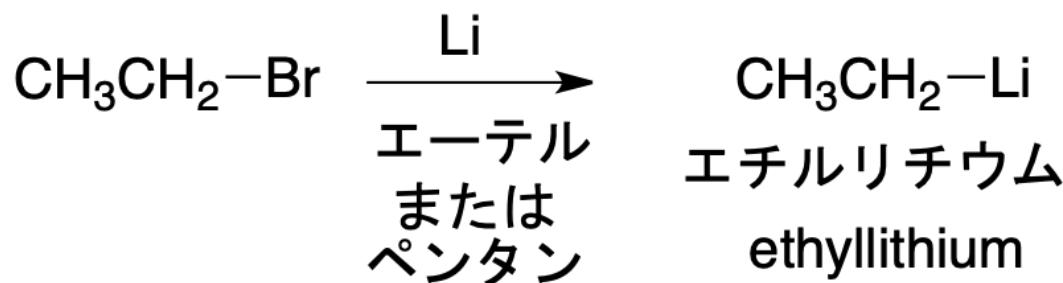


「電離」はしない  
(共有結合)

# Grignard試薬の調製

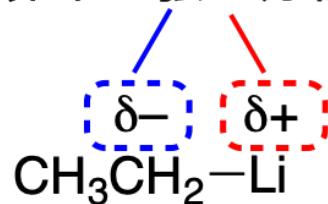


# 有機リチウム化合物



有機リチウム試薬

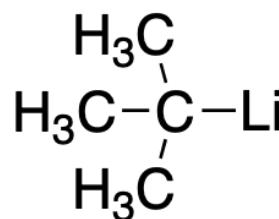
非常に強い分極



市販されている有機リチウム試薬



*n*-ブチルリチウム  
(ヘキサン溶液)

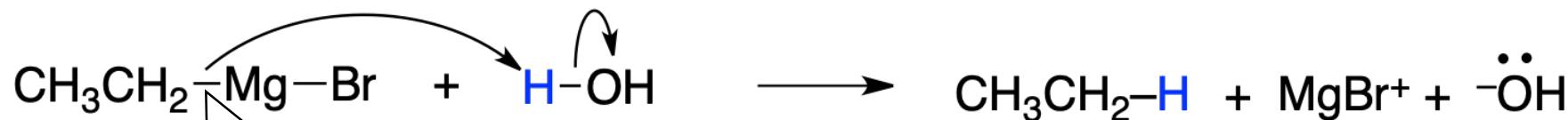


*t*-ブチルリチウム  
(ペンタン溶液)

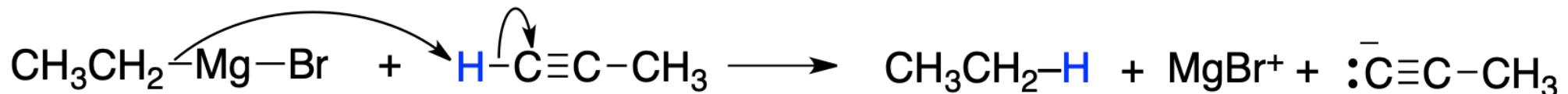
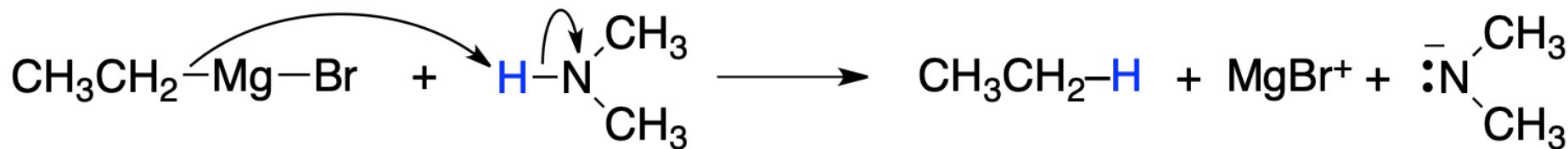
# 有機金属化合物の反応

# 強塩基としての Grignard 試薬

極めて強い塩基 (共役酸の  $pK_a = 60$ )



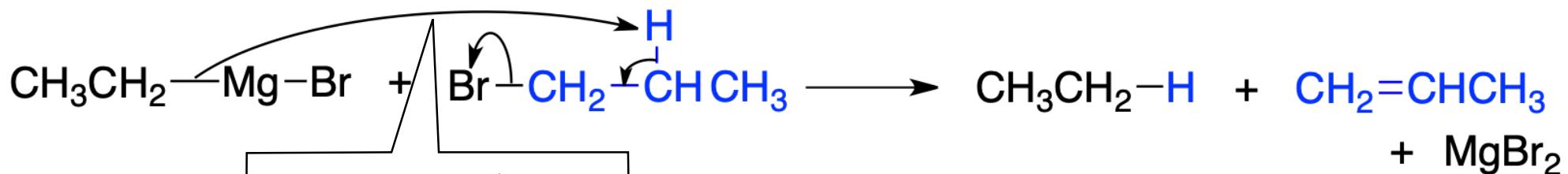
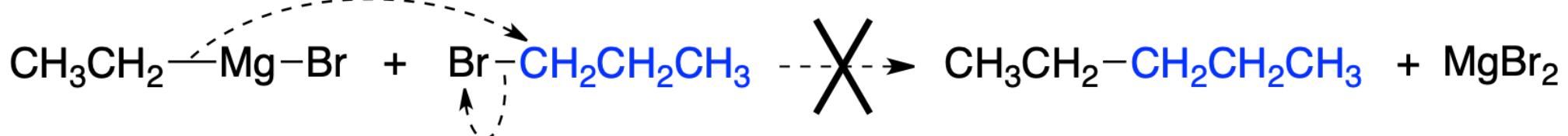
C-Mg の真ん中から  
巻き矢印を出す



# 求核剤としての Grignard 試薬・有機リチウム試薬

$S_N1, S_N2$  : 実用的でない

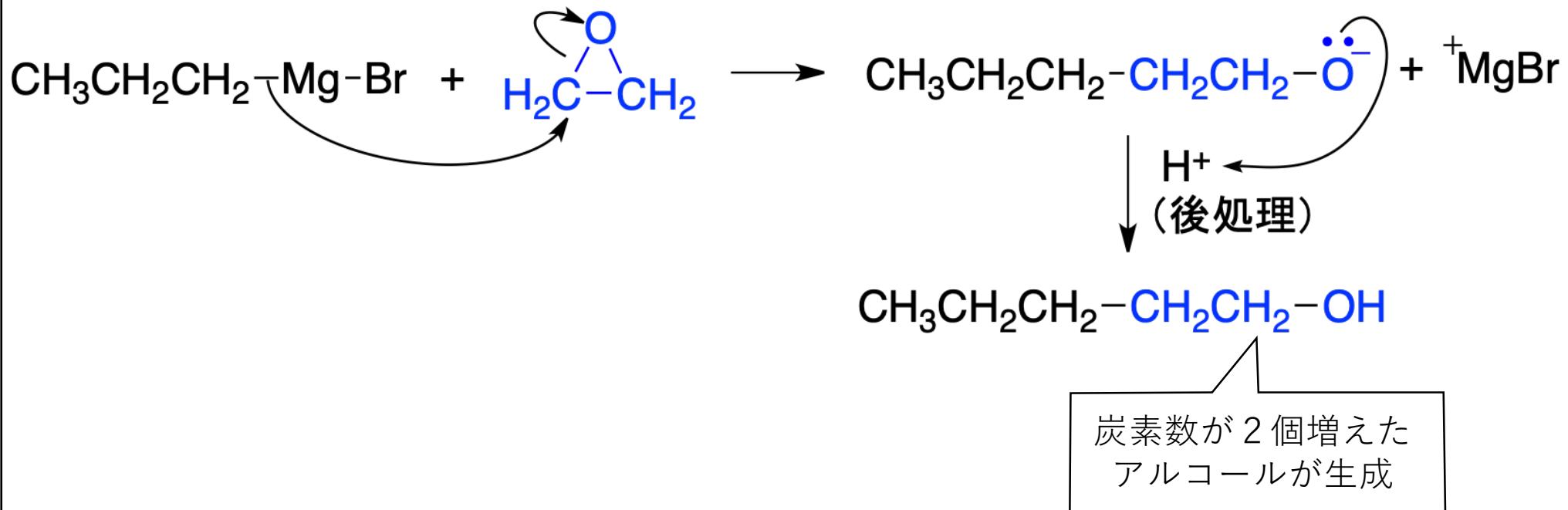
(塩基性が強すぎるため脱離反応が優先)



塩基性が強すぎるため  
脱離反応が優先

# 求核剤としての Grignard 試薬・有機リチウム試薬

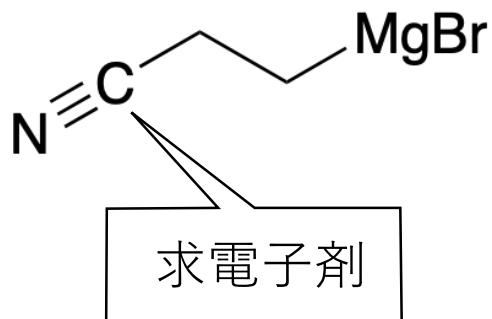
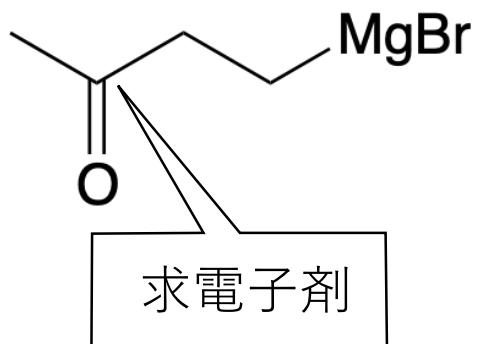
実用的な  $S_N2$ ：エポキシドとの反応



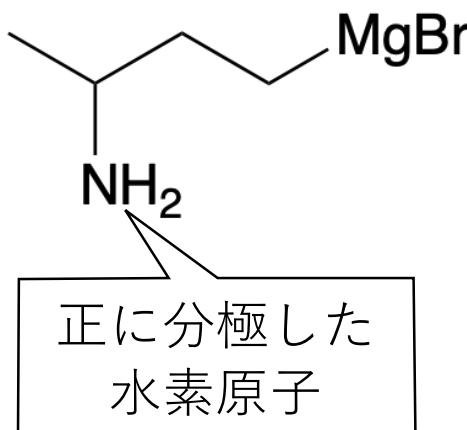
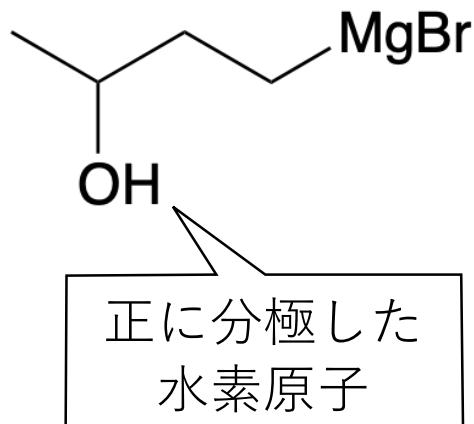
もっと有用な反応：カルボニル化合物との反応  
(有機化学 II で取り扱う)

# Grignard試薬・有機リチウム試薬を作るときの制約

同じ分子内に「求電子剤」となる官能基は存在できない  
(Grignard試薬、有機リチウム試薬と反応してしまうため)

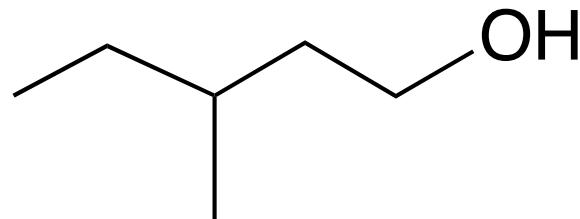


同じ分子内に「正に分極した水素原子」も存在できない  
(Grignard試薬、有機リチウム試薬と酸塩基反応を起こすため)

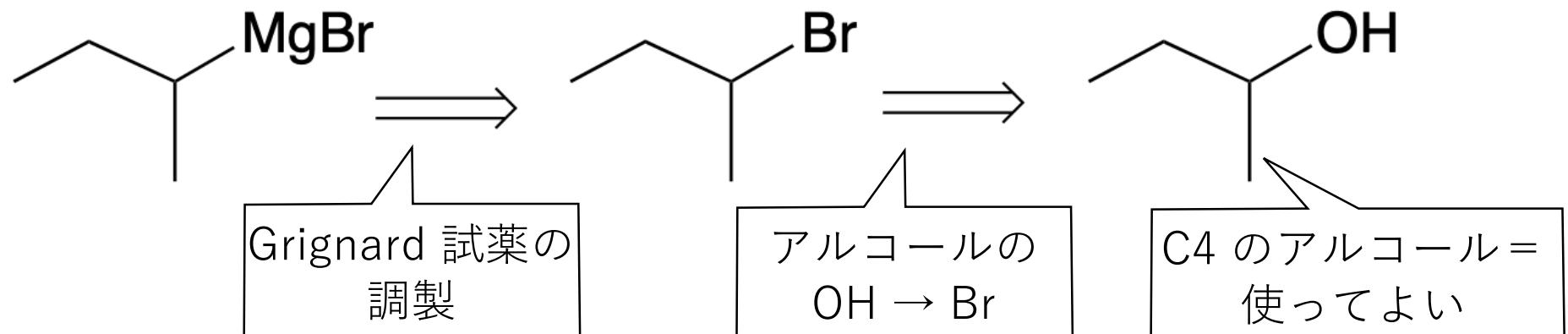
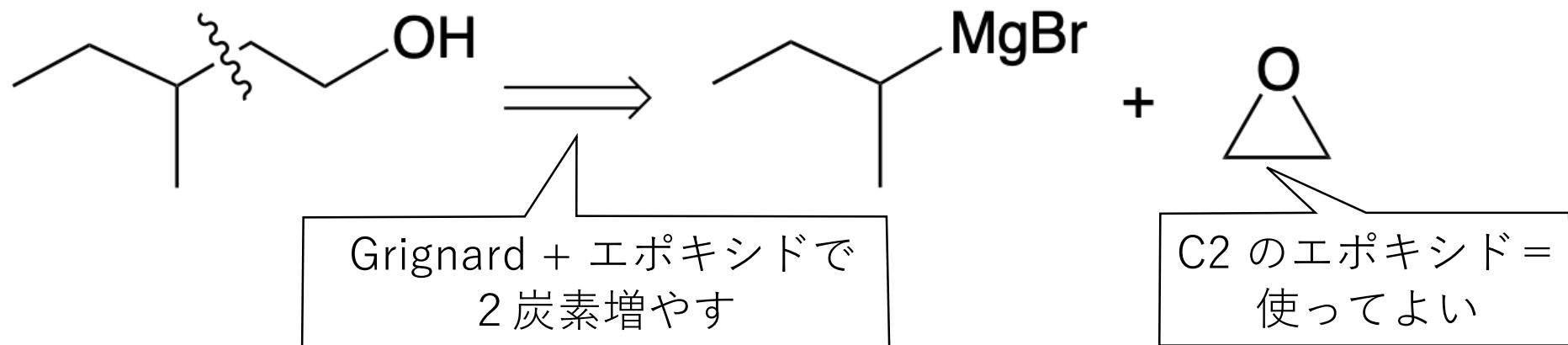


多段階合成

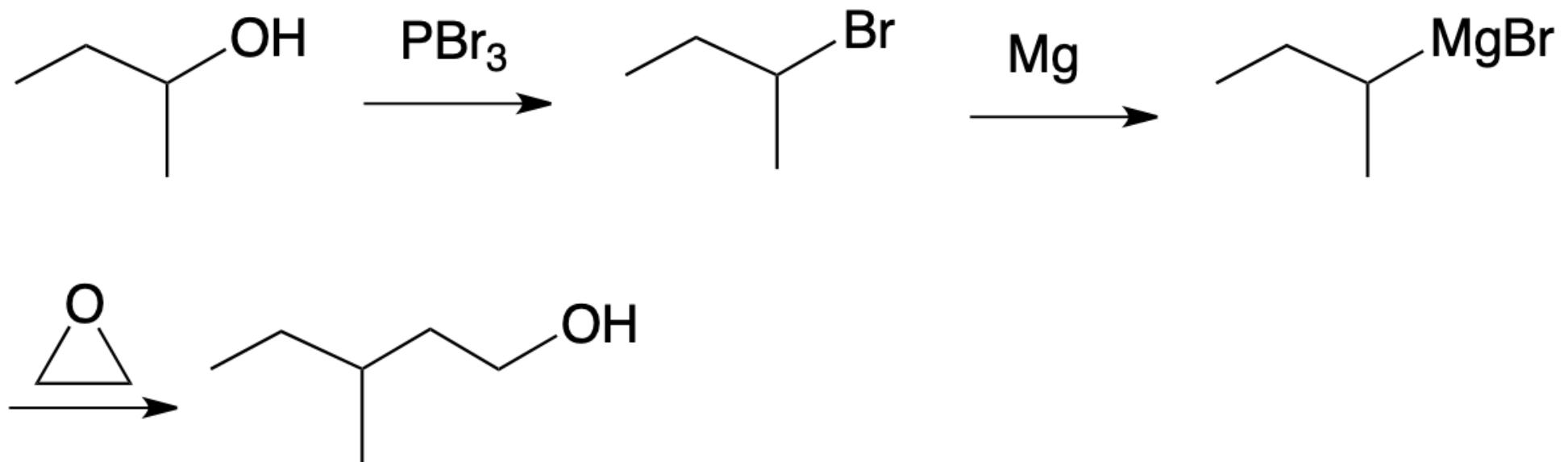
【例題1】炭素数4以下で、C, H, Oのみから成る化合物を原料として、以下の化合物を合成する経路を書きなさい。



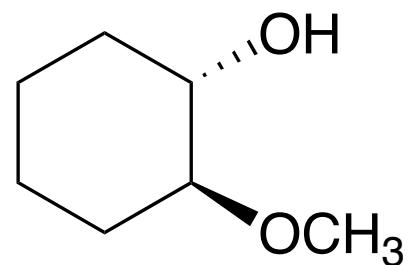
## [逆合成]



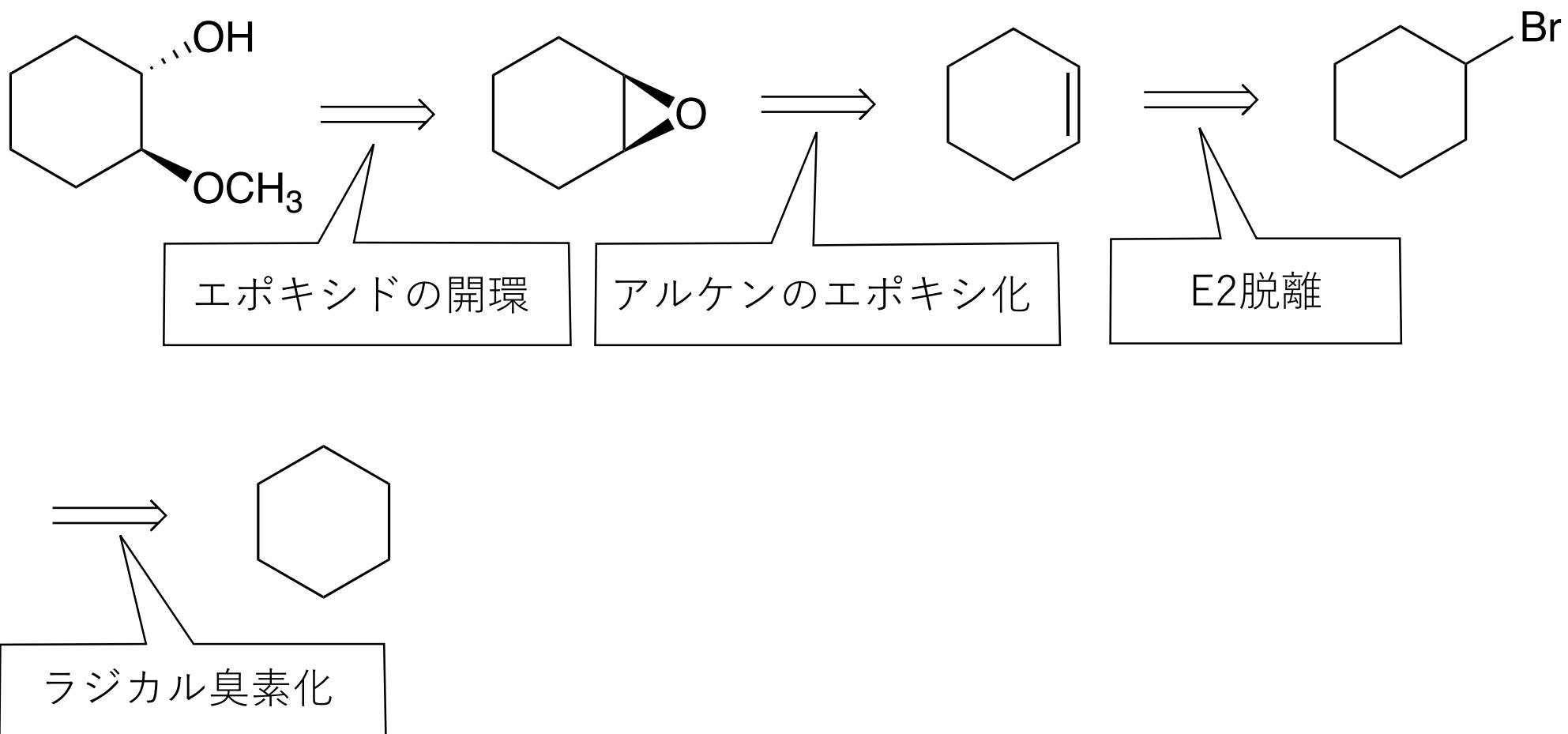
[合成経路]



【例題2】シクロヘキサンから出発して、下の化合物を合成する経路を書きなさい。



## [逆合成]



[合成経路]

