

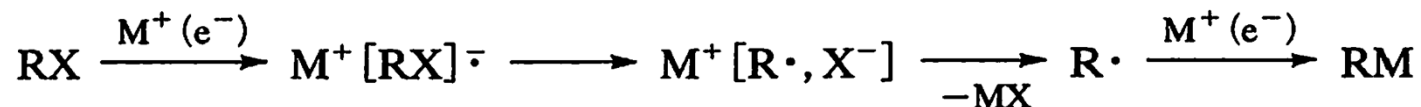
典型元素－炭素結合の生成反応(1,2,11,12族) p305-316

有機ハロゲン化物と金属の直接反応①

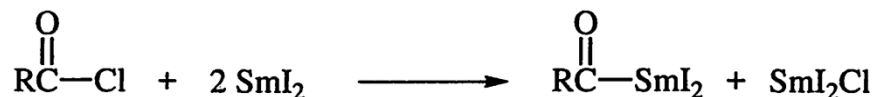
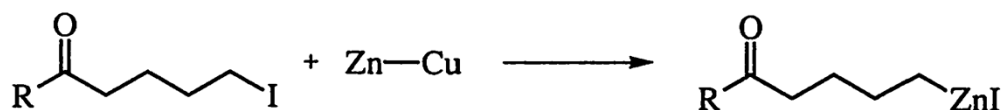
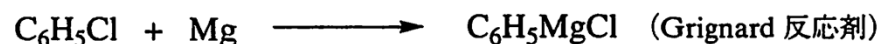
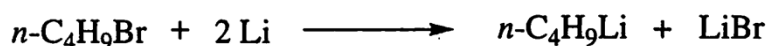
反応式



反応機構



反応例

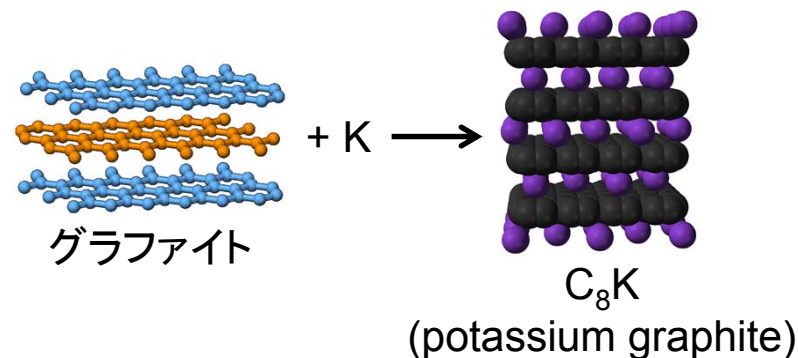
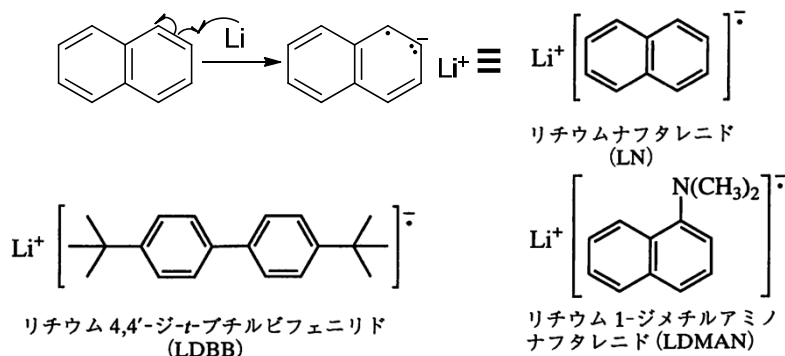


Victor Grignard
Nobel Prize
1912



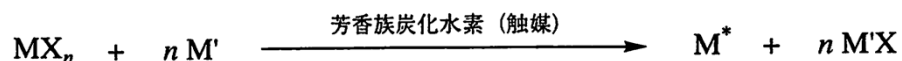
有機ハロゲン化合物と金属の直接反応②

高反応性金属①電子移動を用いる方法



第4版 実験化学講座 第2章を参照

高反応性金属②Rieke法



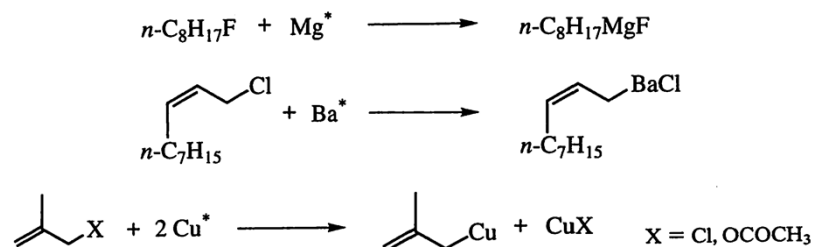
M' = Na, K

芳香族炭化水素 = ナフタレン, ビフェニル, アントラセン

M* = 活性金属微粒子 (Rieke 金属)

MgCl₂, CaBr₂, BaI₂, ZnCl₂, AlCl₃, CuCN · LiCl, InCl₃, TiCl₄

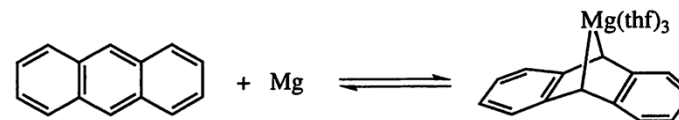
Rieke法により合成できた化合物



最近M*が市販で手に入る



参考: Mg-anthracene付加体もTHF溶液中でMg金属を放出するため活性が高い



第4版 実験化学講座 第3章を参照

有機ハロゲン化物と金属の直接反応③

有機リチウムの不安定性

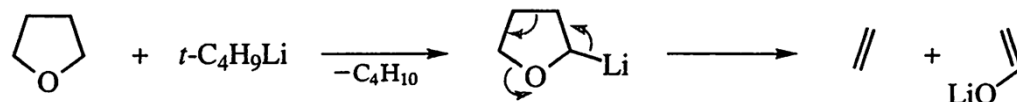


表 8・2 有機溶媒中における有機リチウム化合物の半減期

溶媒	温度	CH ₃ Li	C ₂ H ₅ Li	<u>n-C₄H₉Li</u>	s-C ₄ H ₉ Li	<u>t-C₄H₉Li</u>	CH ₂ =CHLi	C ₆ H ₅ Li
(C ₂ H ₅) ₂ O	室温	数カ月	54 時間	6 日		<u>ただちに分解</u>	>7 日	12 時間
	35 °C			31 時間				
<u>THF</u>	室温			<u>2 時間</u>			>7 日	
	0 °C			1 日	30 分	<u>ただちに分解</u>		
	-30 °C			5 日				短時間
<u>DME</u>	25 °C			<u>10 分</u>				



$t\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ (pentane soln)は危険
 シリンジの先から液滴が漏れると
 その場で発火します
 →使用の際は消火器完備
 →使用後のシリンジを洗うトルエン準備

その他 $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ に関する注意点
 (化学ポータルサイトChem-Station)

<http://www.chem-station.com/blog/2009/01/-t.html>

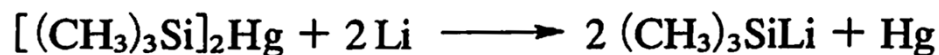
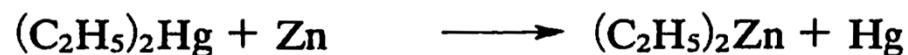
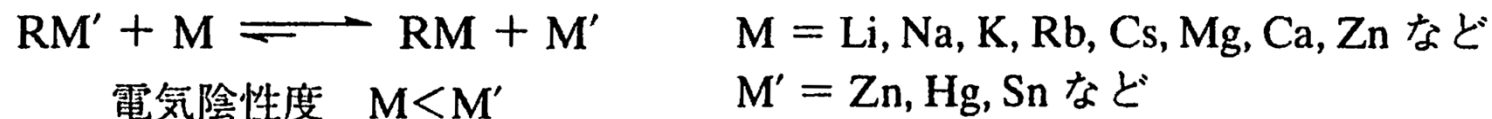


UCLAでの死亡事故の際に
 $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ を量り取るべく
 使用されていたプラシリンジ

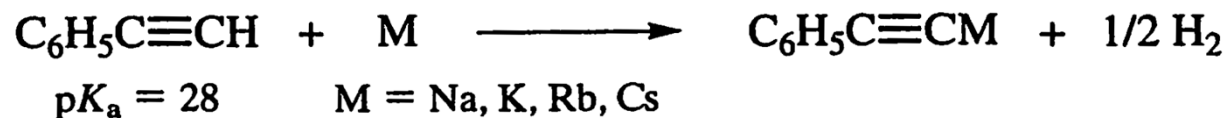
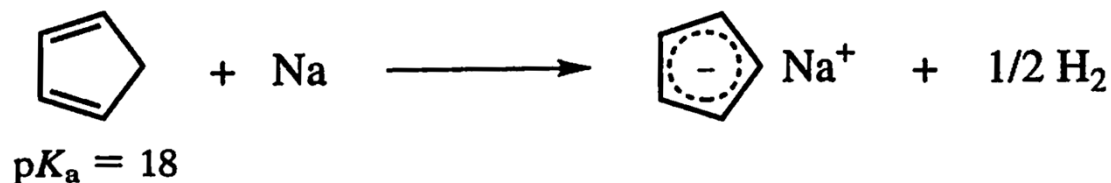


有機金属と金属、炭化水素と金属の反応

イオン化しやすい金属による低反応性有機金属化合物の還元

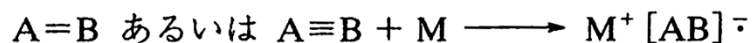
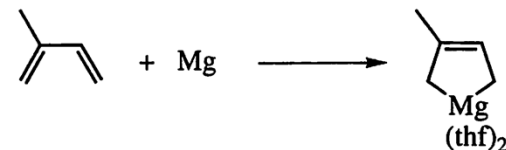


炭化水素の酸性度の高いプロトンとアルカリ金属の反応



不飽和炭化水素と金属の反応

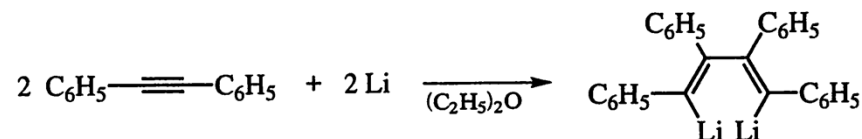
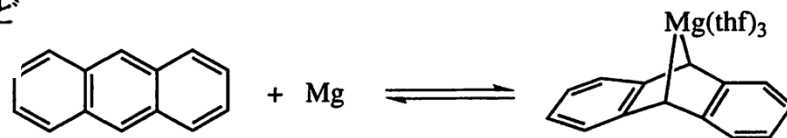
低い π^* 軌道を持つ共役ジエンやアルキンの還元



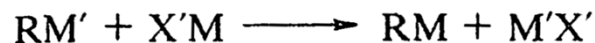
A=B, A≡B は芳香族炭化水素, アルケン, ジエン, アルキンなど

M は Li, Na, K, Mg, Ca など

π^* 軌道への1電子移動により開始



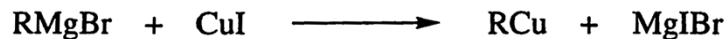
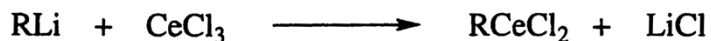
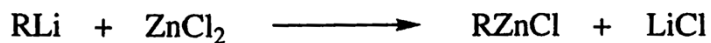
メタセシス型金属交換反応 (トランスメタル化)



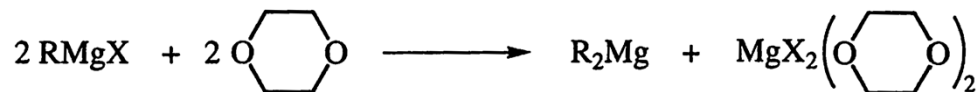
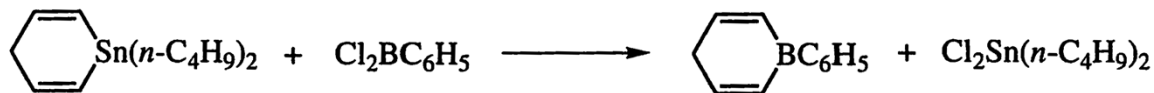
電気陰性度 $\text{M}' < \text{M}$

M' は Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Ba, Cu, Zn, B, Al, Sn など

M は Cu, Zn, B, Al, Si, Ge, Sn, La, Ce および遷移金属

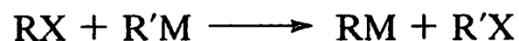


RのMに対する求核攻撃
と考えれば理解しやすい



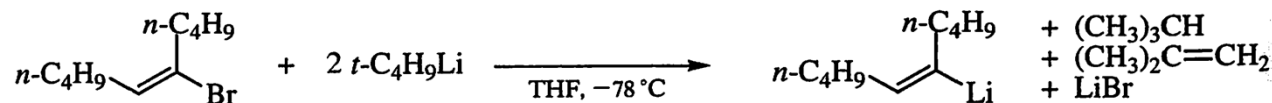
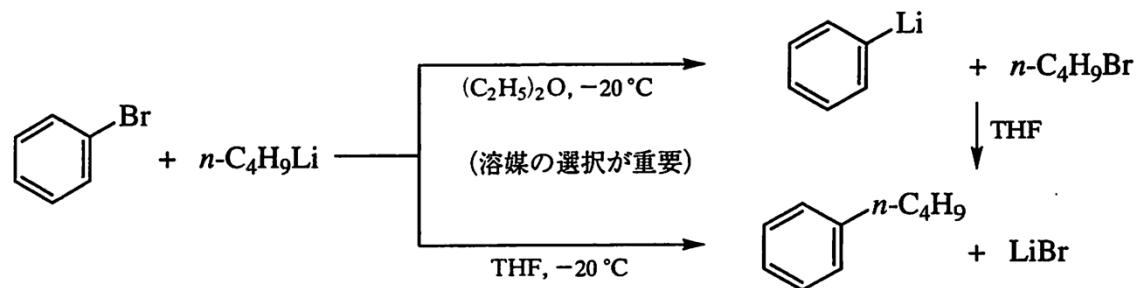
結晶析出

ハロゲン-金属交換反応

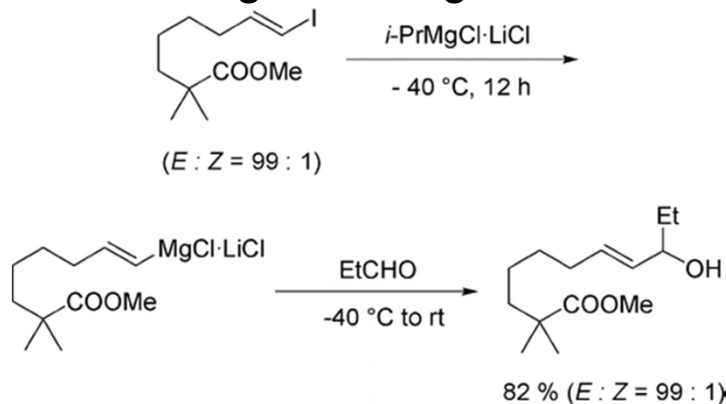


X = Br, I, SeR'', TeR''

M = Li, Na, K, MgX, CaX, AlR'', CuR''Li, ZnR'' など



"turbo" Grignard reagent



i-PrMgCl·LiClはturbo Grignard reagentと呼ばれる
LiCl共存ならハロゲン-Mg交換が速い

=

→ClのMgへの配位が鍵だと言われている

→

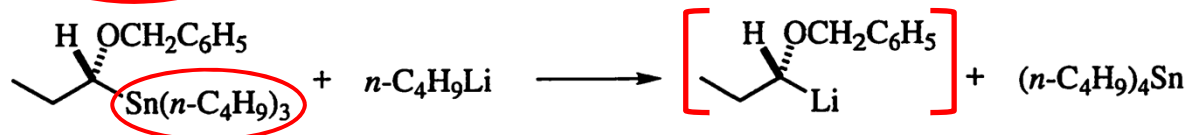
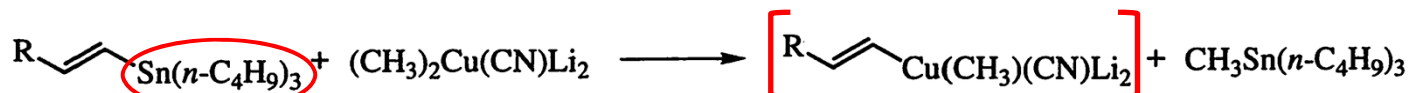
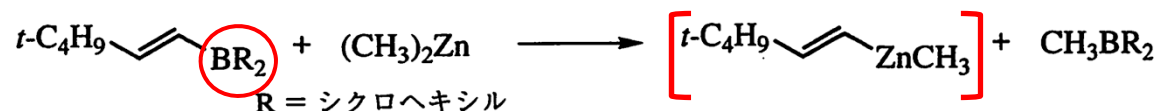
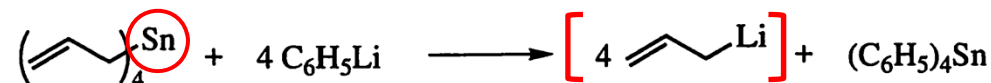
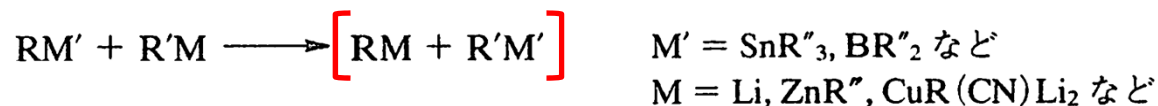
Angew. Chem. Int. Ed. **2008**, 47, 6802-6806.

Prof. Paul Knochel

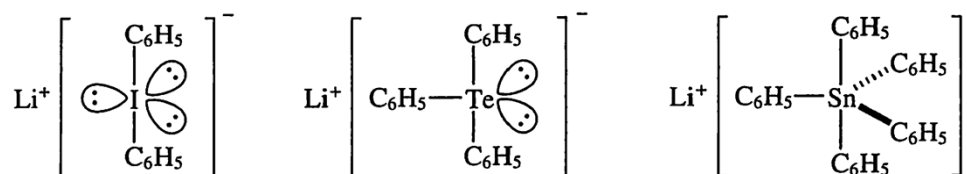


The first report for turbo-Grignard reagent: Ren, H.; Krasovskiy, A.; Knochel, P., *Org. Lett.* **2004**, 6, 4215-4217.
reviews: (a) P. Knochel, A. Gavryushin, K. Brade, "Functionalized organomagnesium compounds: Synthesis and reactivity" in *The Chemistry of Organomagnesium Compounds*, eds. Z. Rappoport, I. Marek, John Wiley & Sons, Chichester, 2008, p511.
(b) Ila, H.; Baron, O.; Wagner, A. J.; Knochel, P., *Chem. Commun.* **2006**, 583-593.

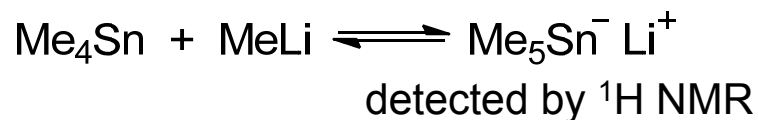
金属-金属交換反応



反応機構はアート錯体を
経由するものと考えられている
=

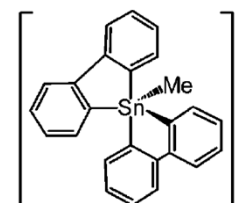
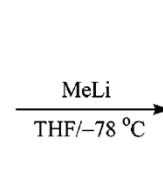
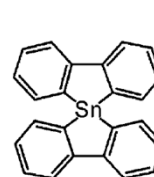


アート錯体の実験的観測



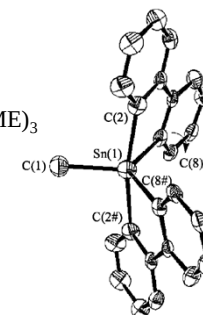
THF中で配位力の強い $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{O}$ を
添加すると平衡が右に偏る

J. Am. Chem. Soc. **1986**, 108, 2102-2103.

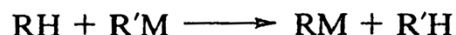


DMEの配位による5配位構造の安定化
X線結晶構造解析が行われた

J. Am. Chem. Soc. **2007**, 129, 10974-10975.



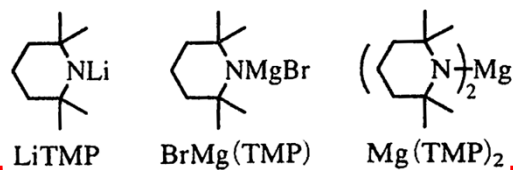
水素－金属交換反応 (脱プロトン化)①



$R'M = n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}, s\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}, t\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}, n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}/t\text{-C}_4\text{H}_9\text{OK},$
 $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{OK}, (i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{NLi (LDA)}, [(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NLi}, [(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NK},$
 $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}, (i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{NMgBr}$

$R'M$ の塩基性はMに依存する(=Mの電気陰性度)

$\text{Cs} > \text{Rb} > \text{K} > \text{Ba} > \text{Na} > \text{Ca} > \text{Li} > \text{Mg}$

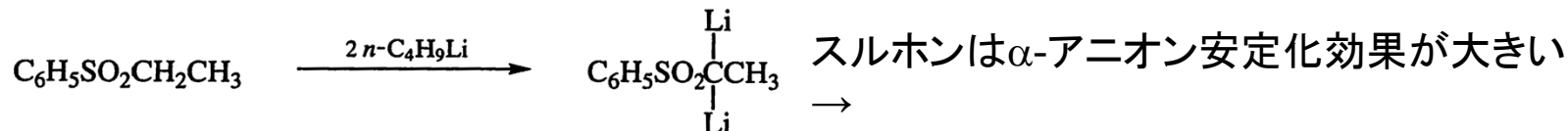
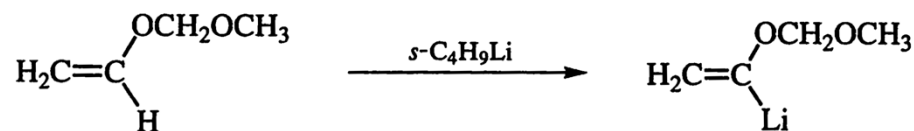
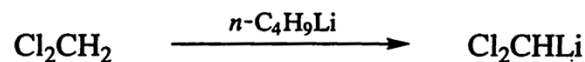
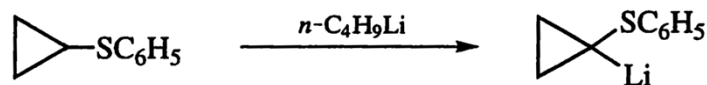


webで入手可能な pK_a の表

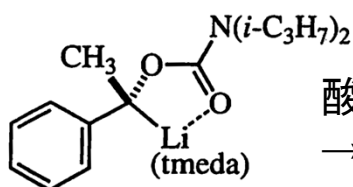
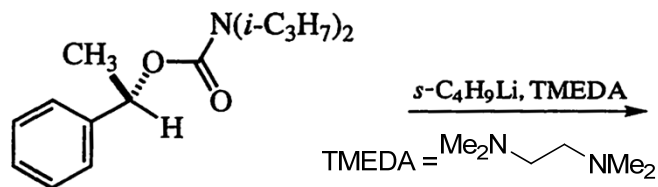
Evans: http://www2.lsddiv.harvard.edu/labs/evans/pdf/evans_pKa_table.pdf

Reich: <http://www.chem.wisc.edu/areas/reich/pkatable/>

Williams: http://research.chem.psu.edu/brpgroup/pKa_compilation.pdf



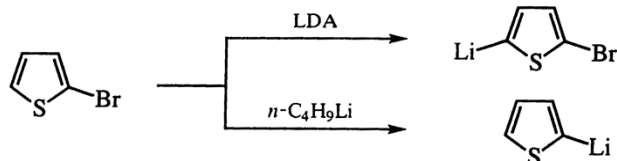
スルホン α -アニオン安定化効果が大い



酸素のキレート効果+TMEDAによる塩基性向上

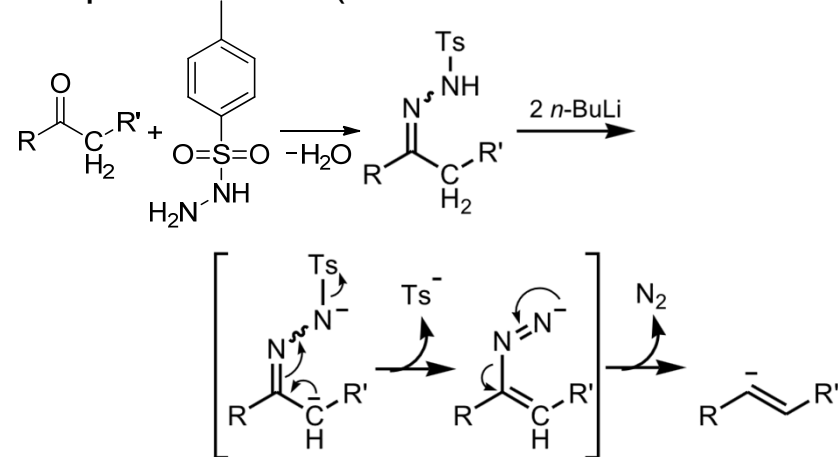
水素－金属交換反応 (脱プロトン化)②

アルキルリチウムは
求核種としても作用する



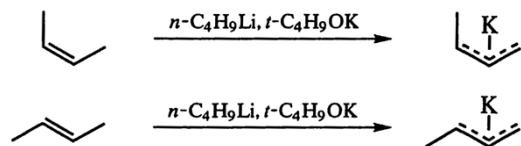
LDAはかさ高さのため塩基として作用する
=

Shapiro reaction (ケトンからヒドラゾン・アルケニルLiへ)



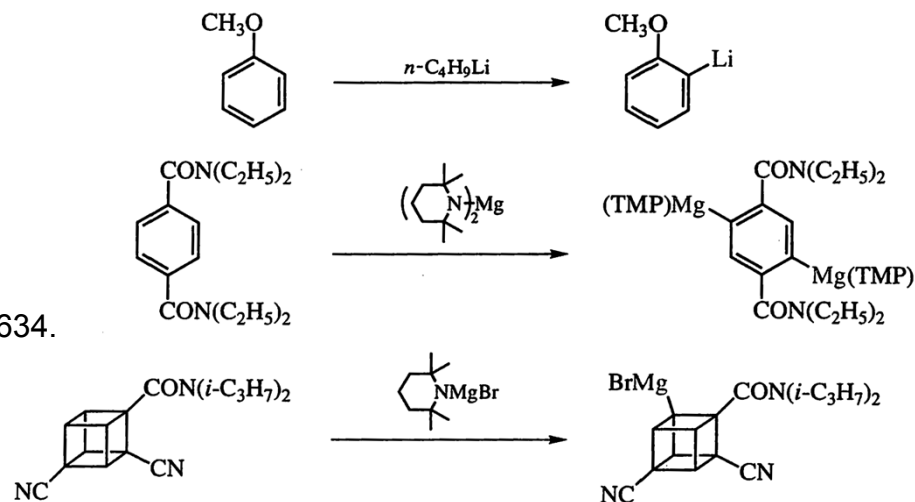
superbase (超塩基)

$n\text{-BuLi}$ と $t\text{-BuOK}$ の組み合わせは
酸性度の低いプロトンを引き抜ける

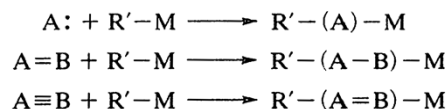


Schlosser, M., *Pure Appl. Chem.* **1988**, 60, 1627-1634.

ortho-metalation (オルト金属化)



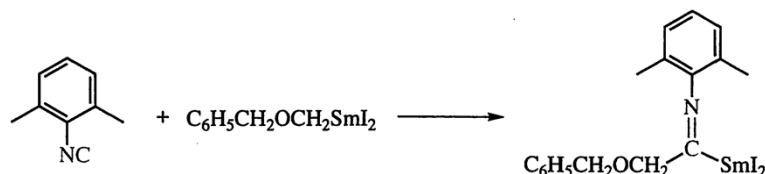
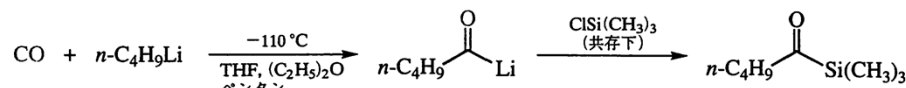
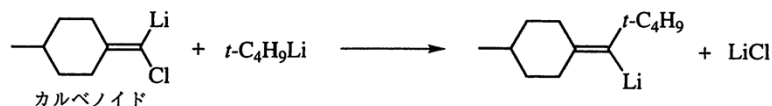
金属－水素または金属－炭素結合への挿入



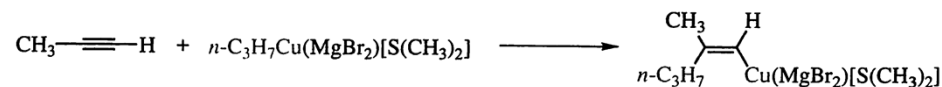
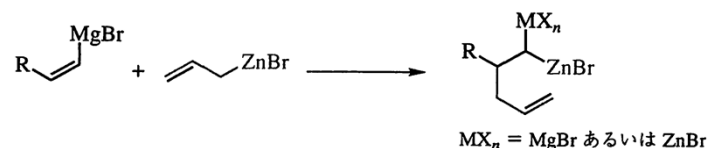
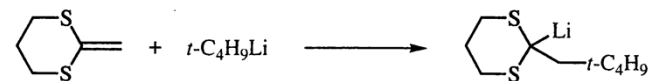
A: はカルベン, 一酸化炭素, イソシアニドなど

A=B はアルケンなど, A≡B はアルキンなど

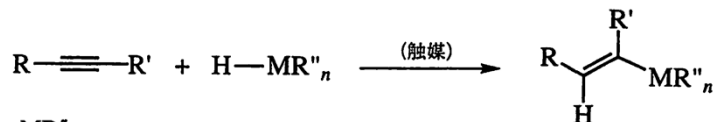
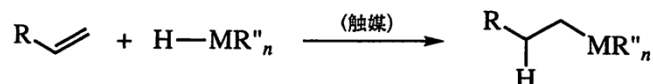
カルベノイド類の反応



C-M結合への多重結合の挿入



多重結合のヒドロメタル化



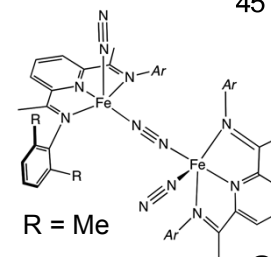
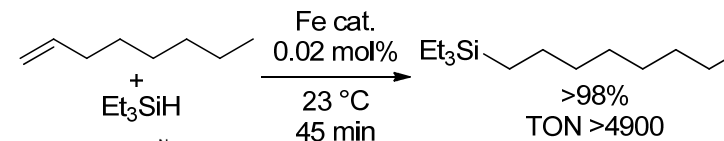
MR''_n
BR''₂: ヒドロホウ素化
AlR''₂: ヒドロアルミニウム化
SiR''₂: ヒドロケイ素化
SnR''₂: ヒドロスズ化



Herbert C. Brown
Nobel Prize 1979

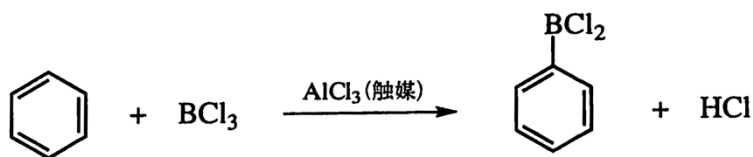
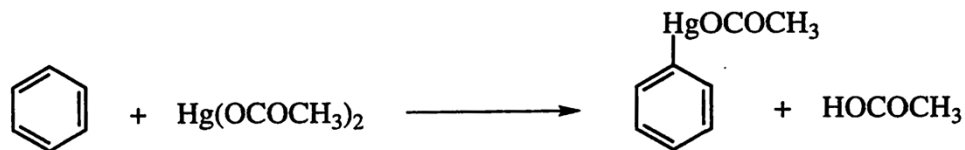
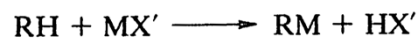


参考: 鉄触媒を用いたヒドロシリル化



Science 2012, 335, 567-570.

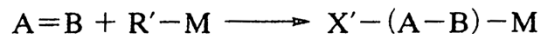
求電子置換反応



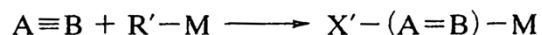
金属－ヘテロ原子結合への挿入反応



A: はカルベン



A=B はアルケンなど



A≡B はアルキンなど

