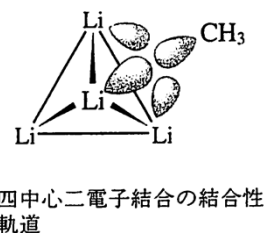
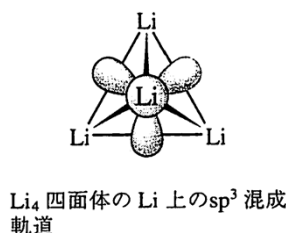
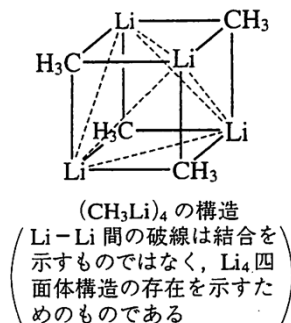
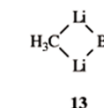
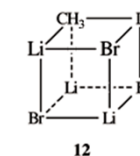
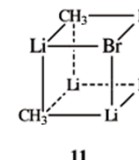
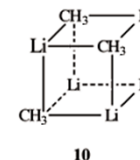


1族有機金属化合物①: 有機リチウム化合物の構造

有機リチウムはリチウム原子の電子欠損性を補うために会合しやすい



NMRにおいて ^6Li - ^7Li のカップリングが観測されないことから類推される

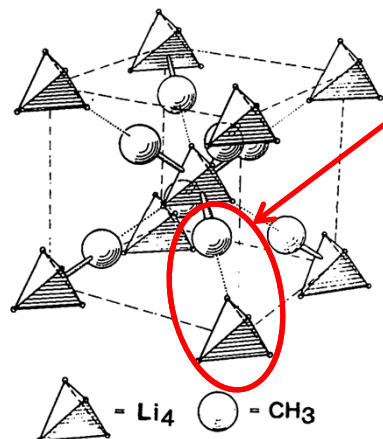


原子間距離

$\text{C-Li} = 2.31 \text{ \AA}$, $\text{Li-Li} = 2.68 \text{ \AA}$

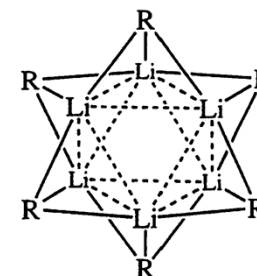
ただしLi同士の間には結合は無い

CH_3Li の結晶構造



メチル基は隣のユニットのLiと相互作用している

$\text{Li-C} = 2.36 \text{ \AA}$



八面体型六量体

(Li-Li 間の破線は結合を示すものではなく, Li_6 八面体構造の存在を示すためのものである)

1 族有機金属化合物②: 有機リチウム化合物の溶媒和

有機リチウムはリチウム原子へ配位性原子の溶媒和を受ける

CH₃Liもエーテル系溶媒の溶媒和を受けると4量体ユニット間の相互作用が無くなって溶ける

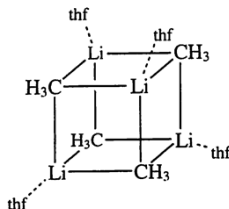


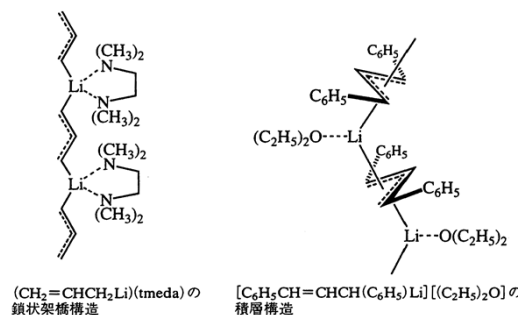
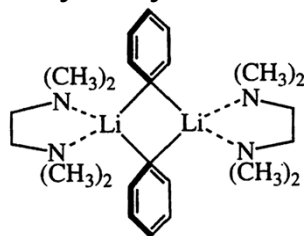
表 8・4 有機リチウム化合物, リチウムアミド, リチウムエノラートの溶液中での会合度

RLi	会合度 (溶媒あるいは配位子)	RLi	会合度 (溶媒あるいは配位子)
CH ₃ Li	(四量体) ∞ (炭化水素) <u>四量体[(C₂H₅)₂O, THF]</u> 四量体または二量体 (TMEDA)	<i>t</i> -C ₄ H ₉ C≡CLi	四量体または二量体 [(C ₂ H ₅) ₂ O]
<i>n</i> -C ₄ H ₉ Li	六量体 (シクロヘキサン) 四量体 [(C ₂ H ₅) ₂ O] <u>四量体または二量体 (THF)</u>	C ₆ H ₅ CH ₂ Li	単量体 [(C ₂ H ₅) ₂ O, THF]
<i>s</i> -C ₄ H ₉ Li	四量体 (シクロペンタン) <u>二量体または単量体 (THF)</u>	C ₃ H ₅ Li ^{†1}	積層構造 [(C ₂ H ₅) ₂ O] 二量体または単量体 (THF)
<i>t</i> -C ₄ H ₉ Li	四量体 (ヘキサン) 二量体 [(C ₂ H ₅) ₂ O] <u>単量体 (THF)</u>	2-(CH ₃) ₃ C ₃ H ₄ Li ^{†2}	単量体 (THF)
C ₆ H ₅ Li	四量体または二量体 [(C ₂ H ₅) ₂ O] 二量体または単量体 (THF)	(<i>i</i> -C ₃ H ₇) ₂ NLi	二量体 (THF)
		[(CH ₃) ₃ Si] ₂ NLi	四量体または二量体 (ペンタン) 二量体または単量体 (THF)
		CH ₂ =C(<i>t</i> -C ₄ H ₉)OLi	四量体 (THF)

†1 2-プロベニルリチウム (慣用名: アリルリチウム).

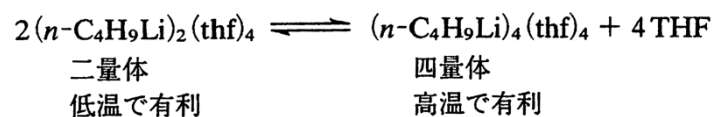
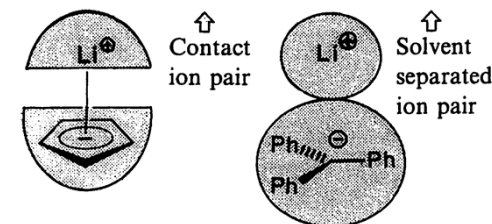
†2 2-メチル-2-プロベニルリチウム.

DME (1,2-dimethoxyethane)やTMEDA (N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine)はLiに二座配位する



$\delta(^7\text{Li})$ (External standard: 1.0 M LiCl in H₂O)

Organo-Li compound	Solvent			
	Et ₂ O	THF	DME	HMPA
Li ⁺ C(C ₆ H ₅) ₃ ⁻		-1.11	-2.41	-0.88
Li ⁺ C ₅ H ₅ ⁻	-8.60	-8.37	-8.67	-0.88



$$\Delta H^\circ = 6.3 \pm 0.4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

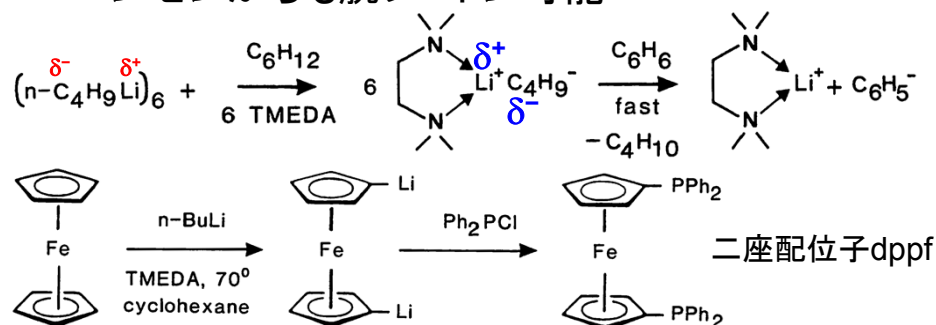
$$\Delta S^\circ = 58 \pm 2 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

1 族有機金属化合物③: 有機リチウム化合物の反応

会合度と反応性

有機リチウムの反応 { 解離機構: 高会合体が低会合体or単量体に解離して反応
非解離機構: 会合状態を保ったまま反応

解離機構の例①: 溶媒和を受けて
会合度が下がったRLiは反応性が増大する
→ベンゼンからも脱プロトン可能



非解離機構の例: 配位性原子を持った
化合物との複雑な会合体を形成

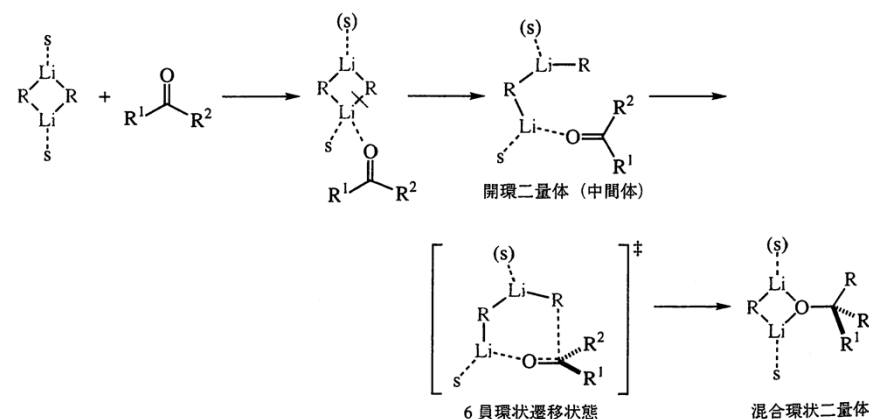
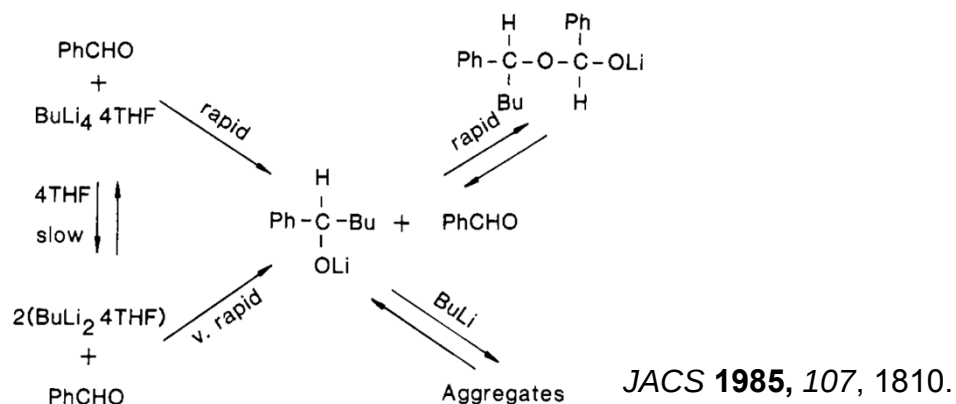


図 8・4 有機リチウム化合物とカルボニル化合物の反応の機構。s=溶媒。理論計算では片方のリチウムには溶媒分子が存在しないので、それを括弧で示した。

JACS 1993, 115, 11016.

解離機構の例②: 2量体は4量体よりも反応が10倍速い



JACS 1985, 107, 1810.

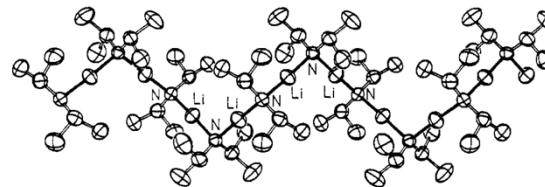
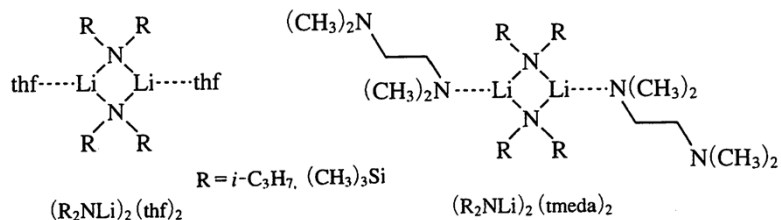
Lithium Chemistry: A Theoretical and Experimental Overview
Eds by A.-M. Sapse, P. V. R. Schleyer; Wiley-Interscience, 1995



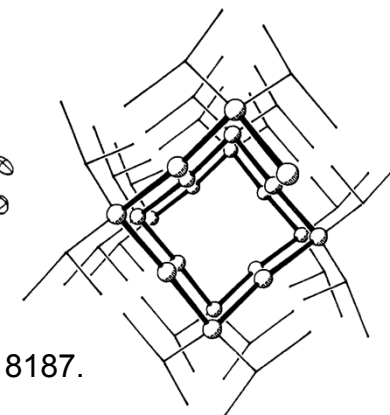
1族有機金属化合物④:リチウムアミド・リチウムエノラート

リチウムアミド類の構造(p2の表も参照)

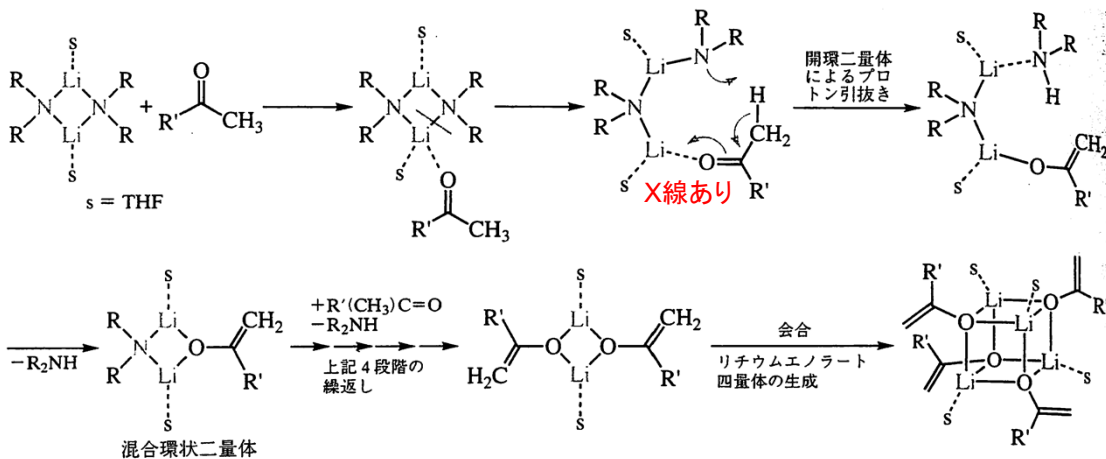
THFが無い時のLDAの結晶構造
=4回らせん構造を形成



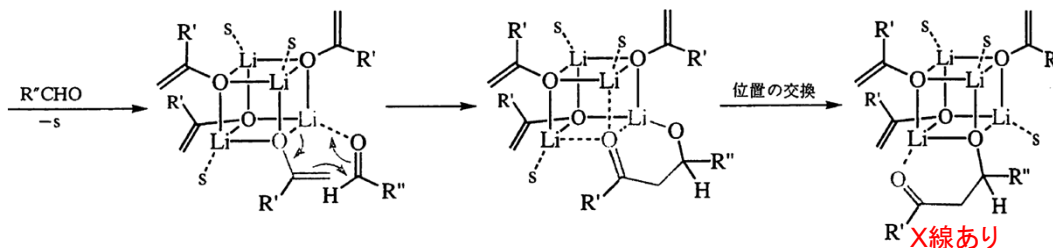
J. Am. Chem. Soc. **1991**, *113*, 8187.



リチウムアミド類によるリチウムエノラート生成と続くアルドール付加機構 (会合機構)



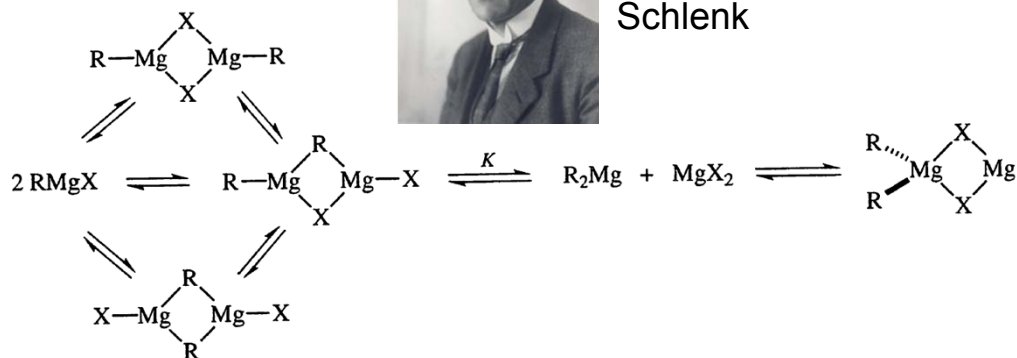
いずれの中間体もNMR観測
or X線結晶構造解析により確認



かさ高いエノラートの場合は
解離機構も考えられる

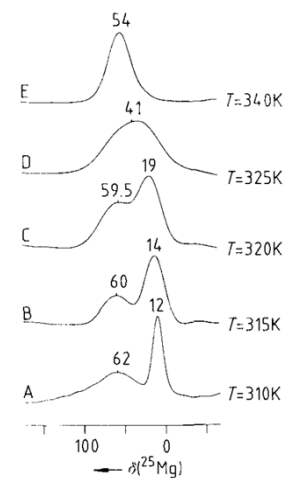
2族有機金属化合物①: Grignard反応剤の構造

Schlenk平衡



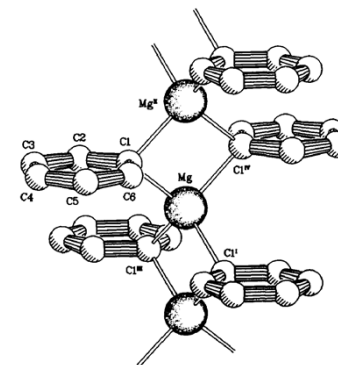
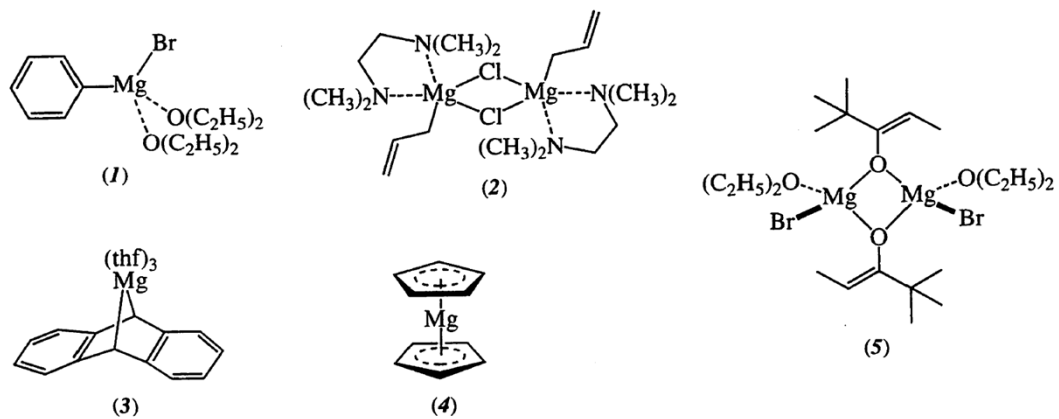
²⁵Mg NMR温度可変測定による Schlenk平衡の確認

ACIEE **1984**, 23, 534.



有機マグネシウムは有機リチウムと似た会合状態

溶媒和が無ければ有機Beと同様に炭素架橋の無限構造を形成



J. Organomet. Chem. **1990**, 393, 315.

番外編：不安定化合物取扱テクニック①

Schlenkフラスコ



20 mL



1000 mL

NMR tube joint
(封管用)



J-Young
シリンダー (不活性雰囲気)



ろ過管



株式会社スギヤマゲン
シュレンク技術PDFを
ウェブより入手可能

<http://www.sugiyama-gen.co.jp/products/rikagaku/index.html>
<http://www.sugiyama-gen.co.jp/schlenk/index.html>

他にも国内メーカー多数、外国メーカーでは
Kontes, ChemGlass, Aldrichなどで購入可能

不安定物質取扱いのための参考文献

The manipulation of air-sensitive compounds 2nd Ed.
D.F. Shriver, M.A. Drezzdon, Wiley-Interscience, ISBN: 047186773X

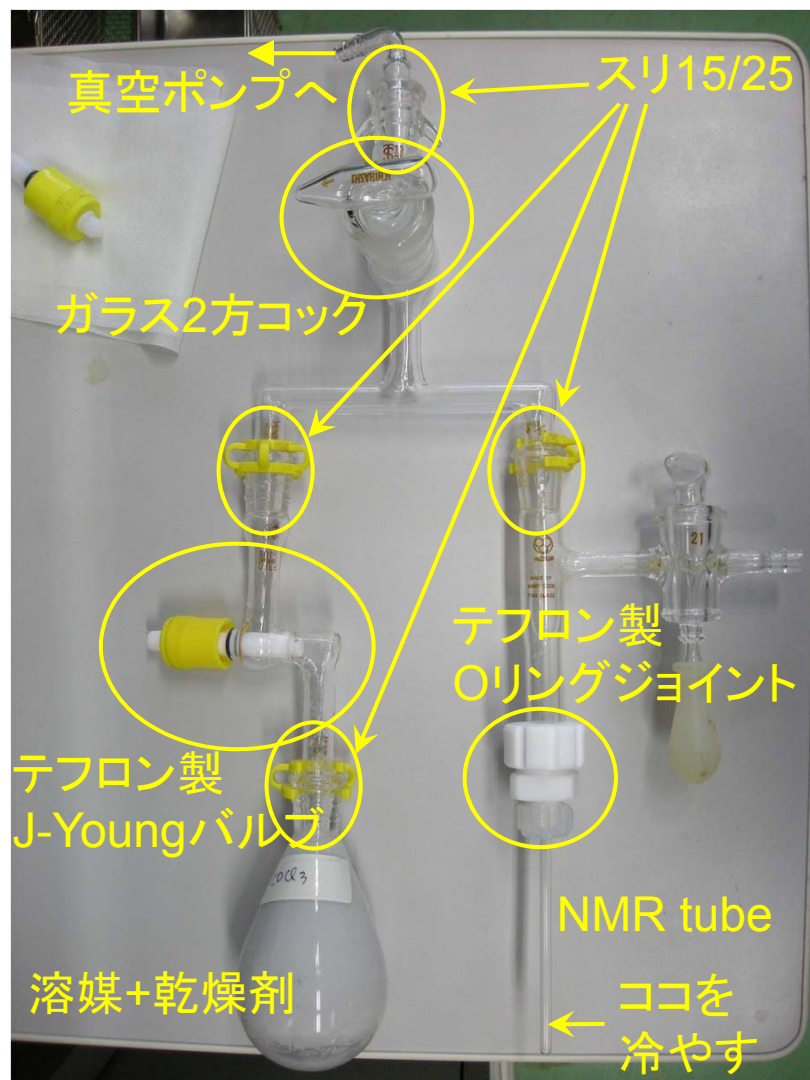
上記の訳本：不安定化合物操作法：真空系および不活性気体下の取扱い
D.F. Shriver, M.A. Drezzdon, 竹内敬人, 三国均, 友田修司共訳, 廣川書店

有機金属化学 -基礎と応用- 山本明夫著, 裳華房, ISBN 4758333014



番外編: 不安定化合物取扱テクニック②

NMR測定用真空蒸留装置



Wilmad社製
スクリーキャップNMR tube
(¥3500/本、石英製も入手可)

脱気・乾燥済溶媒
(ベンゾフェノンケチル入り)

↓
飽和炭化水素:
 $t\text{BuLi}$ + bipyridine
エーテル系・ベンゼン:
ベンゾフェノンケチル
ハロゲン系: CaH_2

↓
バルブ付き密閉容器で
凍結脱気後に減圧下で
加熱(沸点以下で)

↓
そのまま保存

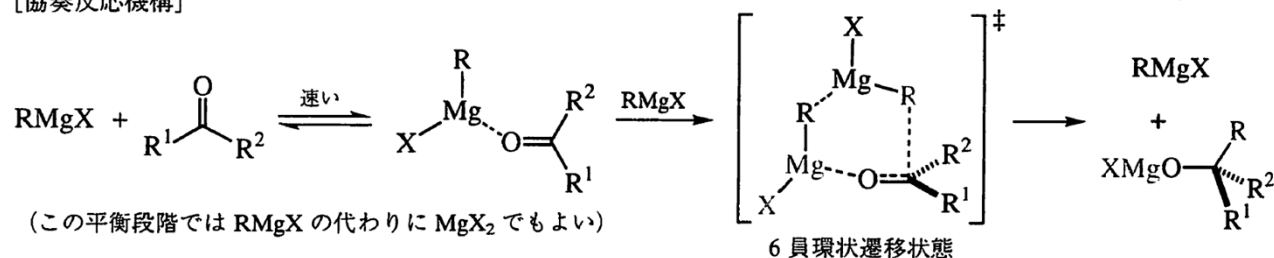


2族有機金属化合物②: Grignard反応剤の反応

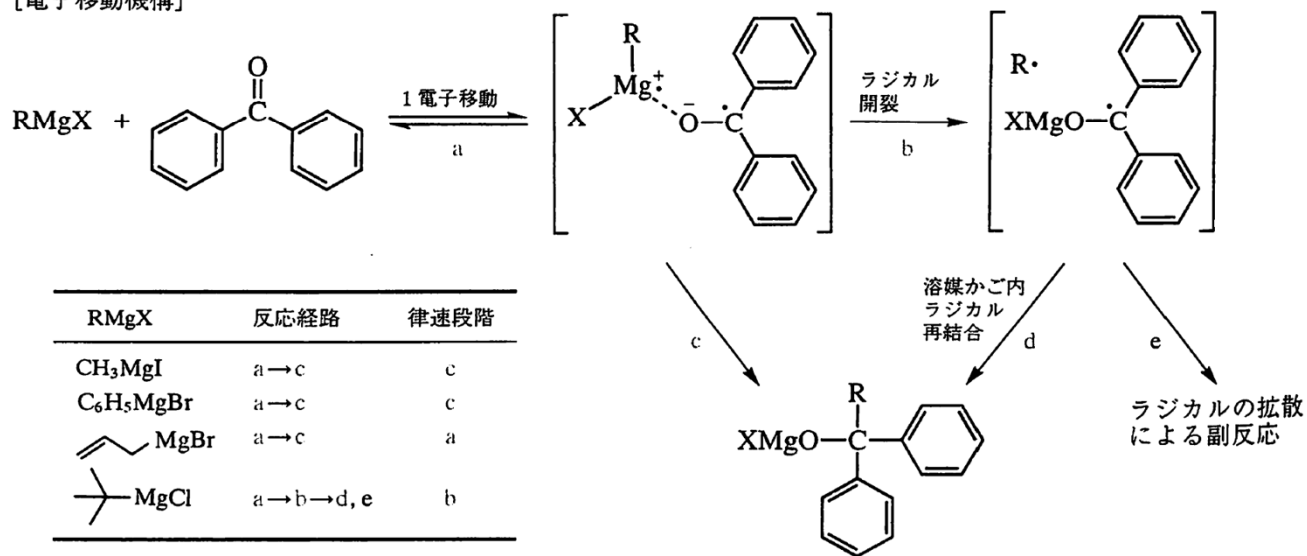
Schlenk平衡により MgX_2 が存在するため反応は複雑

比較的簡単な反応機構として以下の2つが提唱されている

[協奏反応機構]



[電子移動機構]



H. Yamataka, T. Matsuyama, T. Hanafusa,
J. Am. Chem. Soc., **111**, 4912 (1989) による.