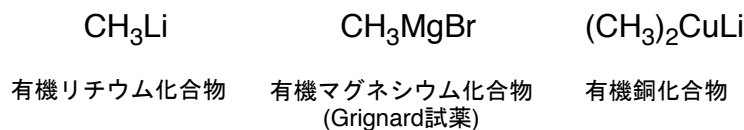
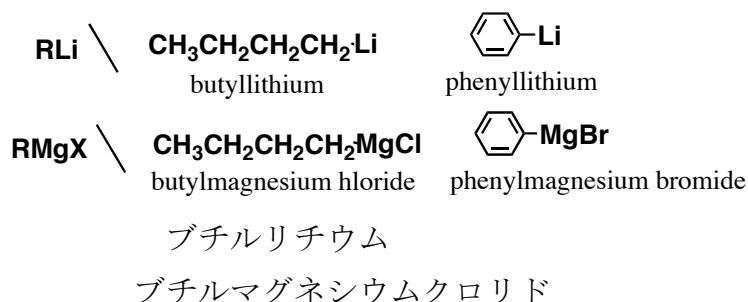


有機金属化合物 p515

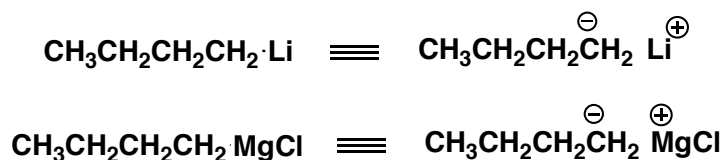
炭素-金属の結合をもったものを**有機金属化合物** (organometallic compound) とよぶ。



ここでは、汎用される有機リチウム化合物と有機マグネシウム化合物について眺める。有機マグネシウム化合物は合成に有用な試薬で、その発明者 Grignard (フランス人) の名前をとって **Grignard 試薬** (グリニャール試薬) と呼び、それが関わる反応を **Grignard 反応** と呼ぶ。

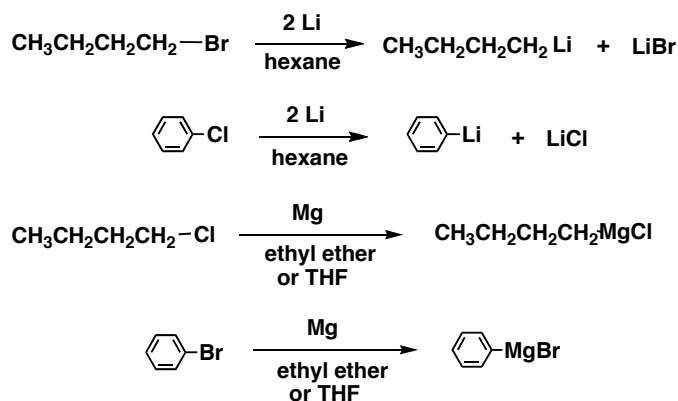


これらの金属直結炭素はアニオン型であり、次のようにも描ける。



合成:

いずれの化合物もハロゲン化物に金属から電子が移動する還元的な反応で合成される。

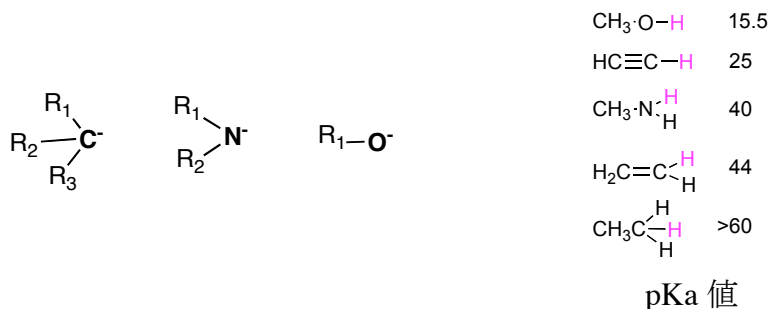


化学的性質:

グリニャール試薬や有機リチウム試薬 (RLi) の金属に直結する炭素は陰電荷によって強い塩基性を呈するとともに、強い求核性も有している。

as a base

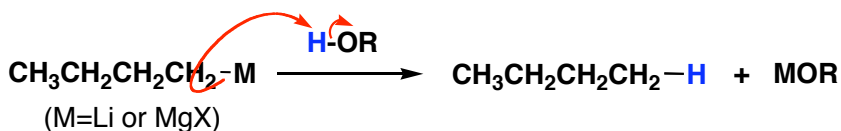
炭素系アニオン、窒素系アニオンおよび酸素系アニオンの塩基性の強さを次にまとめた pKa 値を参考に比べてみよう。



これからみて、**カルボアニオン (carbanion)** を生成させるために対応する炭化水素から水素を引き抜くような強塩基は存在するでしょうか?! なさそうだということが分かりますか。そんなカルボアニオンをハロゲン化物から容易に得る事ができるのです。それ故にこれらカルボアニオンは広範囲に有用に利用されています。

さて、次の有機金属類は強塩基のため、水やアルコールと容易に反応する。また、 NH_3 , RNH_2 や $H-C\equiv C-H$ などとも反応する(上に示した pKa 値を参考に、これらからプロトンが引っこ抜かれることが納得できるように)。

そのため、厳しい“無水”の条件下で有機金属試薬の合成と続く反応が行われる。

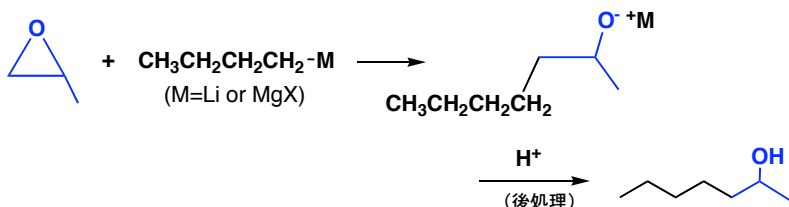


(12回ここまで)

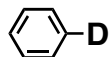
as a nucleophile

有機金属試薬を求核剤とする反応は数多く知られており、今後、頻出するが、ここではエポキシドとの反応についてのみ示す。

有機金属試薬は強い炭素系求核剤である。従って、エポキシドと S_N2 反応が容易に進行する。生成物を見て、どこで結合ができたか(形成されたか)、またブチル基が何処に組込まれたか“見える”ように探ってみてください。

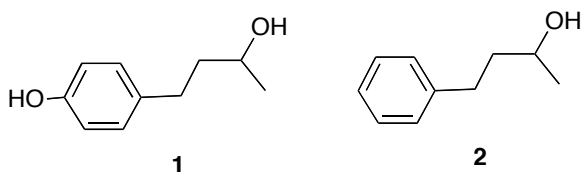


【問題】 ブロモベンゼンから重水素化ベンゼン（ジューテリオベンゼン、deuteriobenzene）を合成して下さい。



【問題】 ロドデノール類似の化合物の合成

白樺の樹皮などに多く含まれているロドデノール(1)はカネボウ化粧品が開発した医薬部外品有効成分。高いメラニン生成抑制効果があるとして美白化粧品に使用された。しかし、肌がまだらに白くなる被害が多数出て自主回収に至る。その類似化合物(2)をエポキシドを原料として合成してください。



【問題】 教科書の問題 33-36 をやりましょう。

【少し難問】 光学活性エピクロルヒドリン(1)から(S)-および(R)-アルコール(2)を合成するルートをメカニズムとともに示して下さい。

hint: Nucleophiles react with the epoxide ring more preferentially than the chloromethyl group.

