

		I				VII		Group Classification							
		1				7									
		H				Mn		Atomic Number							
		1s ¹				[Ar]3d ⁵ 4s ²		Symbol							
		1.00794				54.93805		Electronic Configuration							
		Hydrogen				Manganese		Atomic Weight							
								Name							
		II													
		2													
		Li		Be											
		[He]2s ¹		[He]2s ²											
		6.941		9.012182											
		Lithium		Beryllium											
		III													
		3													
		Na		Mg											
		[Ne]3s ¹		[Ne]3s ²											
		22.989770		24.3050											
		Sodium		Magnesium											
		IV													
		4													
		K		Ca		Sc		Ti		V		Cr		Mn	
		[Ar]4s ¹		[Ar]4s ²		[Ar]3d ¹ 4s ²		[Ar]3d ² 4s ²		[Ar]3d ³ 4s ²		[Ar]3d ⁴ 4s ¹		[Ar]3d ⁵ 4s ¹	
		39.0983		40.078		44.955910		47.867		50.9415		51.9961		54.93805	
		Potassium		Calcium		Scandium		Titanium		Vanadium		Chromium		Manganese	
		V													
		5													
		Rb		Sr		Y		Zr		Nb		Mo		Tc	
		[Kr]5s ¹		[Kr]5s ²		[Kr]4d ¹ 5s ²		[Kr]4d ² 5s ²		[Kr]4d ⁴ 5s ¹		[Kr]4d ⁵ 5s ¹		[Kr]4d ⁵ 5s ²	
		85.4678		87.62		88.90585		91.224		92.90638		93.90631		95.94	
		Rubidium		Strontium		Yttrium		Zirconium		Niobium		Molybdenum		Technetium	
		VI													
		6													
		Cs		Ba		La		Hf		Ta		W		Re	
		[Xe]6s ¹		[Xe]6s ²		[Xe]5d ¹ 6s ²		[Xe]4f ¹⁴ 5d ² 6s ²		[Xe]4f ¹⁴ 5d ³ 6s ²		[Xe]4f ¹⁴ 5d ⁴ 6s ²		[Xe]4f ¹⁴ 5d ⁵ 6s ¹	
		132.90545		137.327		138.9055		178.49		180.9479		183.84		186.207	
		Cesium		Barium		Lanthanum		Hafnium		Tantalum		Tungsten		Rhenium	
		VII													
		7													
		Fr		Ra		Ac		Unq		Unp		U		Np	
		[Rn]7s ¹		[Rn]7s ²		[Rn]6d ¹ 7s ²		[Rn]5f ¹⁴ 6d ¹ 7s ²		[Rn]5f ¹⁴ 6d ² 7s ²		[Rn]5f ¹⁴ 6d ³ 7s ²		[Rn]5f ¹⁴ 6d ⁴ 7s ¹	
		(223)		226.025		(227)		(261)		(262)		(237)		(237)	
		Francium		Radium		Actinium		Unnilquadium		Unnilpentium		Uranium		Neptunium	
		VIII													
		8													
		* Lanthanides													
		* Actinides													

1 族の有機金属化合物

	RLi	RNa	RK	RRb	RCs
イオン結合性	小				大
共有結合性	大				小
有機溶媒への溶解度	大				小
有機溶媒への溶媒和	大				小
熱安定性	大				小
立体化学的安定性	大				小

有機リチウム化合物を用いる合成

- 1 有機リチウム化合物を取り扱う際の基礎知識
 - a. 有機リチウム化合物の性状
 - b. 反応溶媒
 - c. 有機リチウム化合物の滴定
- 2 有機リチウム化合物の合成法：反応形式による分類と概略（配布プリント）
 - a. 有機ハロゲン化物と金属リチウムの直接反応
 - b. 有機ハロゲン化物，エーテル，チオエーテル等とリチウムアレーニドとの反応
 - c. 有機ハロゲン化物と有機リチウム反応剤との反応，関連反応
 - d. 有機基質の水素をリチウムに交換する方法
 - e. 不飽和炭化水素への有機リチウム化合物の付加により合成する方法
 - f. 有機金属化合物の金属をリチウムに交換する方法

3. 有機リチウム化合物を用いる有機合成反応

a. 炭素-炭素結合形成反応

(i) ハロゲン化アルキルとのカップリング反応

(ii) カルボニル化合物および類縁体に対する求核付加反応

(1) カルボン酸, エステルの合成 (2) ケトンの合成 (3) イミンの合成

(4) アルデヒドの合成 (5) アルコールの合成 (6) アミンの合成

(7) その他

(iii) エポキシドに対する求核反応

(iv) アセタールに対する求核反応

(v) カルボアニオン転位

(1) [1,2]-Wittig転位 (2) [2,3]-Wittig転位 (3) [1,4]-Wittig転位

(4) aza-Wittig転位, thia-Wittig転位 (5) その他

(vi) カルボリチオ化反応

b. 炭素-ヘテロ結合形成反応

(i) ハロゲン化合物の合成

(ii) 含酸素化合物の合成

(iii) 含硫黄, 含セレン化合物の合成

c. 炭化水素化合物の合成

有機リチウム（マグネシウム）化合物を反応剤として使用する場合に留意すべきこと.

1) 反応剤として有機リチウム（マグネシウム）化合物が最適であるか否か.

反応が必要とする求核性, 塩基性
反応剤の入手容易さ, 扱いやすさ
反応規模に応じた実験操作の容易さ等

2) 合成シントンのとしての位置づけ

極性転換 (umpolung) の概念 *

エーテル系溶媒中におけるブチルリチウム類の半減期^{1,2}

RLi	溶媒	-70 °C	-40 °C	-20 °C	0 °C	20 °C	35 °C
<i>t</i> -BuLi	DME	11 分	<2 分				
<i>s</i> -BuLi	DME	2 時間	2 分				
<i>s</i> -BuLi	THF-TMEDA		安定	28 分			
<i>t</i> -BuLi	THF		5.63 時間	42 分			
<i>t</i> -BuLi	THF-TMEDA			45 分			
<i>s</i> -BuLi	THF		安定	1.3 時間			
<i>n</i> -BuLi	DME			1.85 時間			
<i>t</i> -BuLi	Et ₂ O-TMEDA			安定			
<i>t</i> -BuLi	Et ₂ O			8.05 時間	1.02 時間		
<i>s</i> -BuLi	Et ₂ O-TMEDA			安定			
<i>s</i> -BuLi	Et ₂ O			19.8 時間	2.32 時間		
<i>n</i> -BuLi	THF-TMEDA			55.2 時間	5.63 時間	38 分	
<i>n</i> -BuLi	THF				17.3 時間	1.78 時間	
<i>n</i> -BuLi	Et ₂ O-TMEDA					10.1 時間	
<i>n</i> -BuLi	THP					21.0 時間	4.63 時間
<i>n</i> -BuLi	Et ₂ O					153 時間	31 時間

1) P. Stanetty, H. Koller, M. Mihovilovic, *J. Org. Chem.*, **57**, 6833 (1992).

2) P. Stanetty, M. Mihovilovic, *J. Org. Chem.*, **62**, 1514 (1997).

- 2 有機リチウム化合物の合成法：反応形式による分類と概略（配布プリント）
- a. 有機ハロゲン化物と金属リチウムの直接反応
 - b. 有機ハロゲン化物，エーテル，チオエーテル等とリチウムアレーニドとの反応
 - c. 有機ハロゲン化物と有機リチウム反応剤との反応，関連反応
 - d. 有機基質の水素をリチウムに交換する方法
 - e. 不飽和炭化水素への有機リチウム化合物の付加により合成する方法
 - f. 有機金属化合物の金属をリチウムに交換する方法