

### 3660. カルボニル基への有機金属の付加

**有機金属化合物 (organometallic compounds)** は、炭素に金属原子が結合した部分構造 (C-M) を持ちます。金属 M は主として Li, Na, K, Mg で特に Mg はグリニヤール試薬とよばれ合成化学で繁用されます。

一般に金属原子 M の電気陰性度は C より小さいため、C が負に分極します。C の負イオンがカルボニル基の C と結合し、C-C を形成します。C-M の求核試薬としての活性は、M の電気陰性度に依存し電気因子度が小さいほど活性です。K および Na は電気陰性度が小さいため (それぞれ 0.9, 0.8 (Pauling)), 反応性が強すぎるため特殊な目的以外では用いられません。

M として Mg, Li の場合 (電気陰性度 Mg:1.2, Li:1.5), 求核試薬として適切な活性を持ちますので、特に Mg は**グリニヤール試薬 (Grignard reagent)** として合成の手段として頻繁に用いられています。

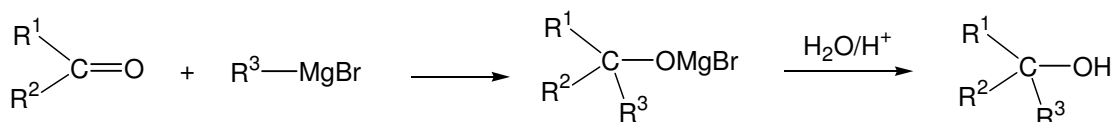


図 1. カルボニル基とグリニヤール試薬との反応.

グリニヤール反応をまとめますと、次のようになります。

- ・ グリニヤール試薬はホルムアルデヒドと反応して第一級アルコール (RCH<sub>2</sub>OH) を与える。
- ・ グリニヤール試薬はアルデヒドと反応して第二級アルコール (R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>CHOH) を与える。
- ・ グリニヤール試薬はケトンと反応して第三級アルコール (R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>COH) を与える。
- ・ カルボン酸エステルは2分子のグリニヤール試薬と反応して第三級アルコールを与える。

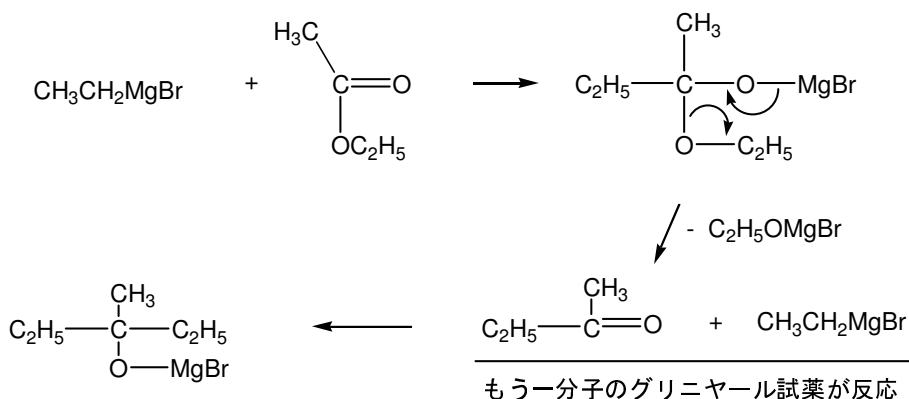


図 2. カルボン酸エステルとグリニヤール試薬との反応.

アルキルリチウム (**R-Li**) はグリニヤール試薬とほとんど同等の反応性を示します。一方、アルキルナトリウム、アルキルカリウムは活性が強すぎるため、カルボニル基への求核試薬としてはあまり用いられません。