

有機リチウム化合物

— アルキルリチウム・リチウムアミド —



Organolithium reagent

sec-BuLi
n-BuLi
MeLi
tert-BuLi
LDA
LHMDS

1 1.00784~1.00811 H Hydrogen	
3 6.938~6.997 Li Lithium	4 9.0121831 Be Beryllium
11 22.98976928 Na	12 24.304~24.307 Mg

塩基・求核剤・リチオ化剤などの反応剤として、有機合成にはなくてはならない有機リチウム化合物、販売開始以来、今日までたくさんのお客様に永らくご愛顧いただいております。これからもお客様のご要望や需要にあわせてご利用いただきやすい製品群を取り揃えて参りますので、皆様のご研究にぜひお役立てください。

25 mL×2本入りの 少量包装をラインナップ！

活性のあるうちに使い切れていますか？
共用の試薬がコンタミしていたことはありませんか？
残余試薬の廃棄、手間と危険性はありませんか？

活性の高いうちに！

パーソナルユースに！

危険物を少量管理で！

コンタミによる
廃棄リスクを軽減！

発熱等の危険を伴う
廃棄処理量を削減！

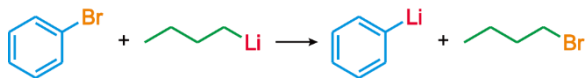


有機リチウム化合物の主な反応

ハロゲン－金属交換反応



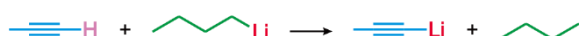
例) ハロゲン化芳香族化合物とアルキルリチウムが反応し、芳香族リチウム化合物が生成する



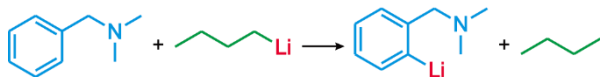
水素－金属交換反応(脱プロトン化反応)



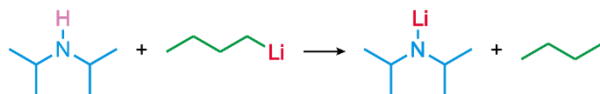
例) 酸性度の高い活性プロトンが強塩基により引き抜かれ、新たなリチウム化合物が生成する



例) メトキシ基やアミドなどの配向性基が芳香環上に存在するとオルト位の水素を引き抜き、オルト位置換リチウム化合物が生成する(オルトリチオ化)



例) ブチルリチウムと第二級アミンから、容易にリチウムジアルキルアミドが生成する(リチウムアミド試薬の調製)

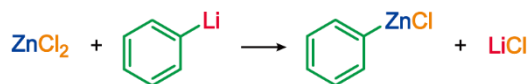


リチウムアミド試薬(LDA, LHMDs)の調製済溶液を販売しております。本リーフレット裏表紙をご覧ください

金属－金属交換反応(トランスメタル化反応)

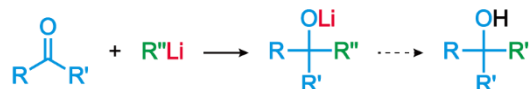


例) 電気陰性度の大きい金属のハロゲン化物と、金属－金属交換反応により新たな有機金属化合物が生成する



求核付加反応

例) ケトンやアルデヒドなどのカルボニル化合物のカルボニル炭素に求核付加反応し、後にH⁺を加えることでアルコールが生成する



- Note -

◆脱プロトン化反応の有機リチウム化合物の反応性の強さ
tert-BuLi > *sec*-BuLi > *n*-BuLi > PhLi

◆アルキルリチウム類は一般的に単量体ではなくクラスターを形成している。この会合を解き、反応性を高める添加剤として、

- ・*N,N,N',N'*-テトラメチルエチレンジアミン (TMEDA)
 - ・ヘキサメチルりん酸トリアミド (HMPA)
 - ・1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン (DABCO)
 - ・*N,N'*-ジメチルプロピレン尿素 (DMPU)
- などの第三級アミン類が知られている。

◆高高い第二級アミンから生成したリチウムアミド試薬はアルキルリチウムに比べて求核性が低いため、主に塩基(脱プロトン化)として作用する。

有機リチウム化合物の安定性(各因子に対する影響)

有機リチウム化合物の濃度

濃度が高いほど分解しやすい。

不純物アルコキシド

不純物としてのアルコキシドの存在量が多いほど、熱安定性は減少する。

希釈溶媒

希釈する溶媒の種類により安定性が大きく異なる。

- ・*n*-ヘキサン溶液 : 1ヶ月で約0.15%分解(20℃)
- ・ジエチルエーテル溶液 : 半減期6~7日(25℃)
- ・THF溶液 : 半減期約1日(0℃)

温度

温度が高いほど急激に分解しやすい。

<例> *n*-ブチルリチウム, 1.6 mol/L *n*-ヘキサン溶液

- ・20℃ : 1ヶ月で約0.15%分解
- ・45℃ : 1ヶ月で約1%分解
- ・80℃ : 1日で1~2%分解

水分

水と激しく反応し、炭化水素と水酸化リチウムに分解する。

酸素

酸素により分解する。

当社有機リチウム化合物の活性度の低下率

保存条件 : Arガス封入、冷暗所(5℃)保管

有機リチウム化合物の種類	活性度低下率/期間
メチルリチウム, 1.0 mol/L ジエチルエーテル溶液	5~10 % / 6ヶ月
<i>n</i> -ブチルリチウム, 1.6 mol/L <i>n</i> -ヘキサン溶液	0~2 % / 6ヶ月
<i>sec</i> -ブチルリチウム, 1.2 mol/L シクロヘキサン溶液	3~6 % / 6ヶ月
<i>tert</i> -ブチルリチウム, 1.5 mol/L <i>n</i> -ペンタン溶液	3~6 % / 6ヶ月

有機リチウム化合物の包装容器

容器



キャップ形状



- ◆ 25 mL、100 mL、500 mLガラスビンの外装として、いずれも金属筒に入っております。(25 mLは1缶に2本入っております)
- ◆ 製品には、試薬の劣化防止のためアルゴンガスが充填してあります。
- ◆ 試薬を抜き取る際には抜き取りシリンジとは別の針で不活性ガスを流入させながら抜き取ってください。
- ◆ 使用後は、針刺し穴からの空気の混入を防ぐため、テフロンシート等で塞いで保管し、お早めにご使用ください。
- ◆ 容器からの抜き取りの際に内容物が空気や水と接触すると、発熱・発火の恐れがございますので充分にご注意ください。

有機リチウム化合物の定量法

Gilman法 *n*-ブチルリチウムの定量

炭化水素中の*n*-ブチルリチウムの定量¹⁾には様々な方法がありますが、最も広く利用されているのがGilman法²⁾です。この方法では、まず試料を加水分解し、全アルカリ量($n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li} + n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OLi} + \text{LiOH} + \text{Li}_2\text{O}$)を塩酸で滴定します。(操作A)
次に別途、試料中の*n*-ブチルリチウムをベンジルクロリド、または1,2-ジブプロモエタンと反応させた後、加水分解し塩酸で滴定します。(操作B)
この値($n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OLi} + \text{LiOH} + \text{Li}_2\text{O}$)を先に求めた全アルカリ量より差し引き、*n*-ブチルリチウム量を決定します。

[器具] 110℃で乾燥し、窒素気流中放冷

[試薬] 1,2-ジブプロモエタン : シカベント(MERCK 製品番号100543)
あるいは五酸化リンにて乾燥し蒸留する
ジエチルエーテル : ナトリウムで乾燥し蒸留する

操作 A		操作 B (窒素雰囲気下)	
<i>n</i> -ブチルリチウム溶液	約 5 mL	<i>n</i> -ブチルリチウム溶液	約 5 mL
ジエチルエーテル	10 mL	ジエチルエーテル	10 mL
		1,2-ジブプロモエタン	1 mL
[加水分解] 水 10 mL		[加水分解] 水 10 mL	
[滴定] 0.5 N HCl フェノールフタレイン		[滴定] 0.5 N HCl フェノールフタレイン	

$$n\text{-ブチルリチウム濃度}(M) = \frac{0.5 \times f \times (a - b)}{n\text{-ブチルリチウム溶液の試料量}}$$

f: 滴定に使用した0.5 N HClのファクター
a: 操作 Aで消費した0.5 N HClの量
b: 操作 Bで消費した0.5 N HClの量

※この方法では*n*-ブチルリチウムのほかにフェニルリチウムが定量できますが、メチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*tert*-ブチルリチウムの定量はできません。
1) S. Patai, The Chemistry of the Metal-Carbon bond, vol. 1, Wiley, 1982; pp 658.
2) H. Gilman, F.K. Cartledge, J. Organomet. Chem., 1964, 2, 447.

sec-Butanol法

アルキルリチウム、グリニャール試薬及びリチウムアミドの定量

n-ブチルリチウムの定量に用いられるGilman法では*sec*-ブチルリチウム、*tert*-ブチルリチウムを定量することができません。これは分解物であるリチウムブトキシドがベンジルクロリド、または1,2-ジブプロモエタンと反応し、正の誤差を生ずるからです。またメチルリチウムを精度よく定量することもできません。
一般にアルキルリチウム、グリニャール試薬は*m*塩基と電荷移動錯体を形成し、特に α, α' -ピピリジル、1,10-フェナントロリンとの錯体は深い色を呈します。これをインジケータとして*sec*-BuOHで滴定します。

[器具] 100℃で乾燥し、窒素気流中放冷

[試薬] α, α' -ピピリジル : 水素化カルシウムで乾燥し蒸留する
sec-ブタノール : ナトリウムで乾燥し蒸留する
ジエチルエーテル : ナトリウムで乾燥し蒸留する
キシレン : ナトリウムで乾燥し蒸留する

操作 (窒素雰囲気下)	
1~2 M アルキルリチウム溶液	約 5 mL
α, α' -ピピリジル	数 mg
ジエチルエーテル	10 mL
[滴定] 1 M <i>sec</i> -ブタノール(キシレン溶液) (赤から淡黄色へ色調変化する)	

$$\text{アルキルリチウム濃度}(M) = \frac{n \times (\text{滴定で消費した} \textit{sec}\text{-ブタノール溶液の量})}{\text{アルキルリチウム溶液の試料量}}$$

n: 滴定に使用した1 M *sec*-ブタノールの濃度(M)

※この方法の適用範囲
・ *n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*tert*-ブチルリチウム など
・ グリニャール試薬
・ リチウムジイソプロピルアミド

製品リスト

製品名	活性リチウム	包装	製品番号
アルキルリチウム			
メチルリチウム,ジエチルエーテル溶液 Methyl lithium, in diethyl ether CAS RN® : 917-54-4	0.9 ~ 1.2 mol/L	100 mL	25855-25 ※
メチルリチウム,シクロペンチルメチルエーテル溶液 Methyl lithium, in cyclopentyl methyl ether CAS RN® : 917-54-4	1.3 ~ 1.6 mol/L	25 mL × 2	25858-35
		100 mL	25858-25
		500 mL	25858-05
<i>n</i> -ブチルリチウム, <i>n</i> -ヘキサン溶液,1.6 mol/L <i>n</i> -Butyllithium, in <i>n</i> -hexane, 1.6 mol/L CAS RN® : 109-72-8	1.5 ~ 1.7 mol/L	25 mL × 2	04937-35
		100 mL	04937-25
		500 mL	04937-05
<i>sec</i> -ブチルリチウム,シクロヘキサン, <i>n</i> -ヘキサン溶液,1.2 mol/L <i>sec</i> -Butyllithium, in cyclohexane, <i>n</i> -hexane, 1.2 mol/L CAS RN® : 598-30-1	1.1 ~ 1.3 mol/L	25 mL × 2	05851-35
		100 mL	05851-25
		500 mL	05851-05
リチウムアミド試薬			
リチウムジイソプロピルアミド, <i>n</i> -ヘキサン-テトラヒドロフラン溶液,1.0 mol/L Lithium diisopropylamide, in <i>n</i> -hexane-tetrahydrofuran, 1.0 mol/L CAS RN® : 4111-54-0	0.8 ~ 1.2 mol/L	100 mL	24159-25 ※
		500 mL	24159-05 ※
リチウムビス(トリメチルシリル)アミド, テトラヒドロフラン溶液,1.0 mol/L Lithium bis(trimethylsilyl)amide, in tetrahydrofuran, 1.0 mol/L CAS RN® : 4039-32-1	0.9 ~ 1.2 mol/L	100 mL	24158-25 ※
		500 mL	24158-05 ※
関連試薬			
<i>N,N,N',N'</i> -テトラメチルエチレンジアミン【TMEDA】 <i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethylenediamine		25 mL	40529-30
ヘキサメチルりん酸トリアミド【HMPA】 Hexamethylphosphoric triamide		25 mL	18256-35
		500 mL	18256-05
1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン【DABCO】 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octane		25 g	11048-31
		500 g	11048-01
<i>N,N'</i> -ジメチルプロピレン尿素【DMPU】 <i>N,N'</i> -dimethylpropyleneurea		25 mL	10496-32
		500 mL	10496-02

※の製品は在庫限りで販売終了となります。

- 本記載の製品は、試薬（試験、研究用として用いる化学薬品）としての用途にご利用ください。
- 本記載の製品情報は予告なく変更する場合があります。最新情報は、弊社ホームページ「Cica-Web」をご確認ください。

 **関東化学株式会社**
試薬事業本部

〒103-0022 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号
TEL : 03-6214-1090
HP : <https://www.kanto.co.jp>

OFF-05 (202503)