



Metallorganische Chemie

Patrick Bolze

OFP-Seminar



Überblick

Teil 1:

- Definition
- Grundlagen
- Lithium
- Magnesium
- Kupfer
- Zink
- Zusammenfassung

Teil 2:

- Titan, Osmium, Zirkonium
- Bor
- Silizium
- Mangan, Kobalt, Ruthenium
- Palladium
- Zusammenfassung



Definition

Was sind Metalle aus Sicht der Organischen Chemie?

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															

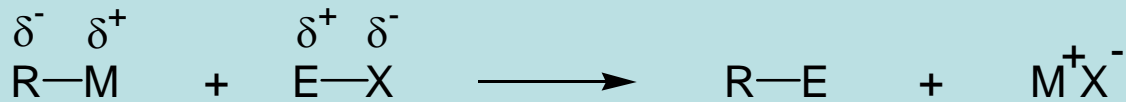
alle Elemente, die elektropositiver als Kohlenstoff sind



Definition

Was sind metallorganische Verbindungen?

- Verbindungen, die mehr oder weniger stark polarisierte Bindungen zwischen einem Kohlenstoffatom und einem Metall besitzen.
- Kohlenstoff-Nukleophile (negativ polarisiertes C-Atom), die mit Elektrophilen umgesetzt werden können.





Einteilung nach der Art der Kohlenstoff-Metall-Bindung:

- Ionische Bindungen:

Verbindungen der Alkalimetalle (außer Li).

- Kovalente Bindungen (z.T. Mehrzentrenbindungen):

Verbindungen der Elemente Li, Be, Mg, B und Al.

- Kovalente σ -Bindungen:

Metallorganyle der Gruppen 12-16 (außer B- und Al-Organyle).

- Kovalente σ - und π -Bindungen (d-Orbitale):

Metallorganyle der Gruppen 3-11.



Definition

Was spricht für den Einsatz metallorganischer Reagenzien?

Effizienz

- Produktreinheit
- keine Schutzgruppen
- wenige Trennungen
- Abfallvermeidung durch teilweisen Einsatz katalytischer Mengen

Chemo-, Regio- und Stereoselektivität

- Auswahl von ca. 70 Metallen unterschiedlichster Reaktivität und Selektivität
- Feineinstellung durch Variation der Liganden und Reaktionsbedingungen

Einschränkungen

- thermodynamische Instabilität gegenüber Wasser und Sauerstoff
- kinetische Hemmung (durch sterische Faktoren)

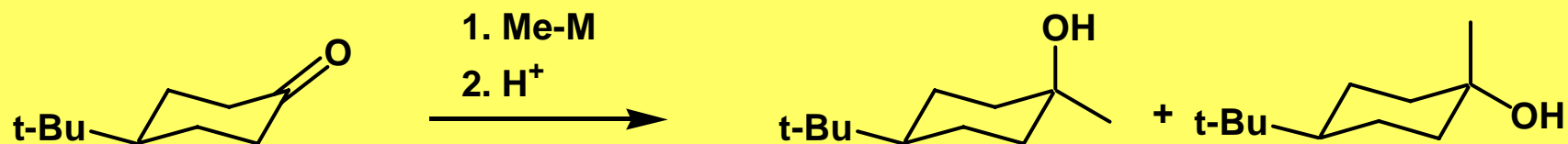


Bindungsenergien

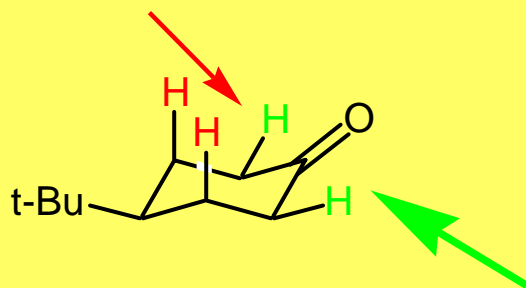
M•	0 kJ/mol
M-M	-80 kJ/mol
M-Ligand	-160 kJ/mol
M-C	-200 kJ/mol
M-H	-240 kJ/mol
M-X	-500 kJ/mol



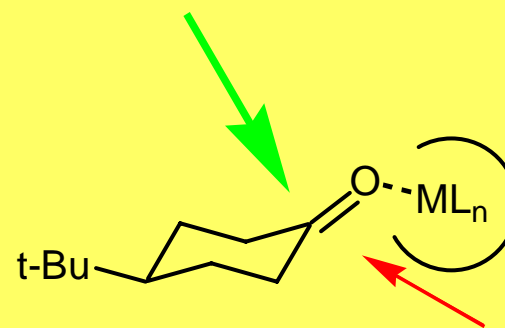
axialer vs. äquatorialer Angriff



Me-M = MeMgI:	63	:	37
MeLi:	65	:	35
MeTi(Oi-Pr)₃:	6	:	94



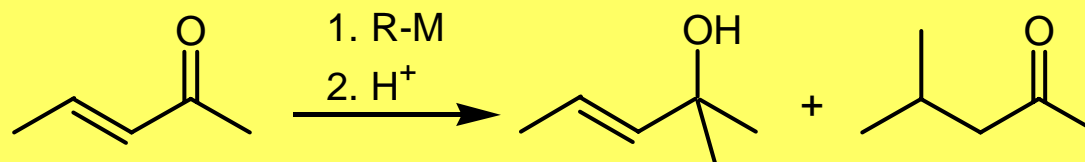
sterische Hinderung durch
axiale H-Atome in 3,5-Stellung



äquatorialer Angriff durch
Komplexierung erschwert



1,2-Addition vs. 1,4-Addition



R-M = MeLi	100 : 0
MeMgBr	86 : 14
Me ₂ CuLi	0 : 100

HSAB-Prinzip



Einteilung nach HSAB-Prinzip

Harte Säuren (meist positiv geladen, klein, energiereiches LUMO)

H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Co^{3+} , Fe^{3+} , Si^{4+} , Ti^{4+} , Sn^{4+} , BF_3 ,
 $B(OR)_3$, $AlCl_3$, Me_3Al , SO_3 , CO_2 , RCO^+ , NC^+

Weiche Säuren (meist ungeladen + groß = polarisierbar, energiearmes LUMO)

Hg^{2+} , Pd^{2+} , Cd^{2+} , Pt^{2+} , Hg^+ , Cu^+ , Ag^+ , Au^+ , Tl^+ , Tl^{3+} , I_2 , Br_2 , ICN , Cl^- , Br^- , I^- ,
 RO^- , ROO^- , Carbene

Harte Basen (meist negativ geladen, klein, energiearmes HOMO)

H_2O , OH^- , ROH , R_2O , RO^- , F^- , Cl^- , AcO^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} , ClO_4^- , NH_3 , RNH_2

Weiche Basen (meist ungeladen + groß = polarisierbar, energiereiches HOMO)

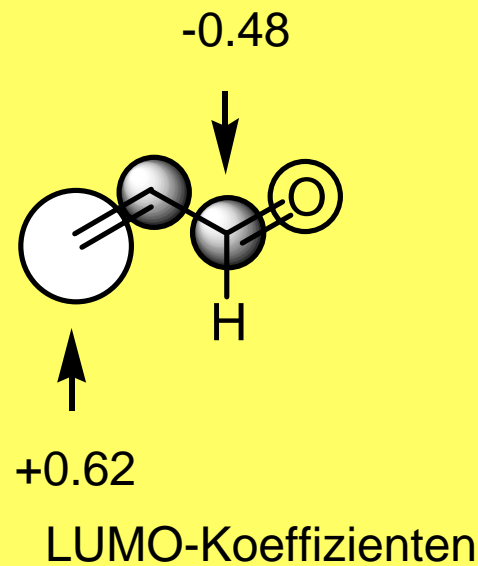
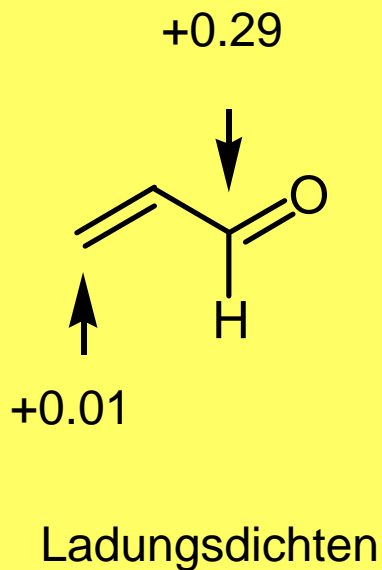
H^- , I^- , CN^- , SCN^- , $S_2O_3^{2-}$, R_2S , RSH , R_3P , $(RO)_3P$, RNC , CO , C_2H_4 , C_6H_6 , R^-



HSAB-Prinzip

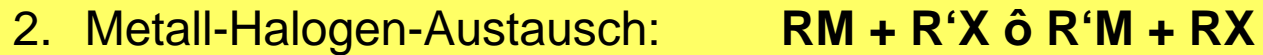
Wechselwirkung hart/hart:
Ladungskontrolle, Elektrostatik

Wechselwirkung weich/weich:
Polarisation, Orbitalüberlappung





Darstellung von Metallorganylen



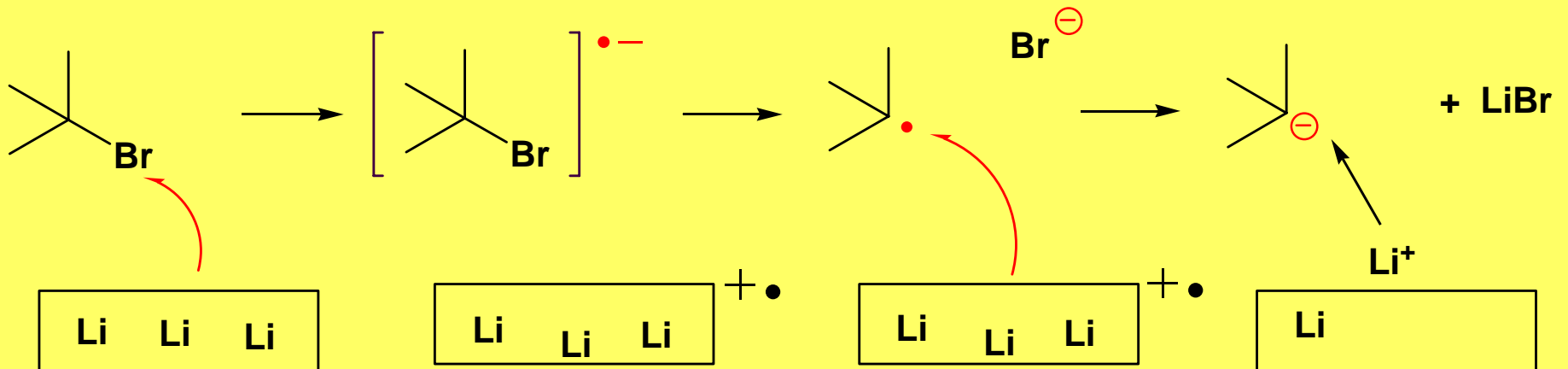


Direktsynthese



- hohe thermodynamische Triebkraft (Salzbildung), aber langsame Reaktion aufgrund Passivierung der Metalloberfläche

SET-Mechanismus (*single electron transfer*)

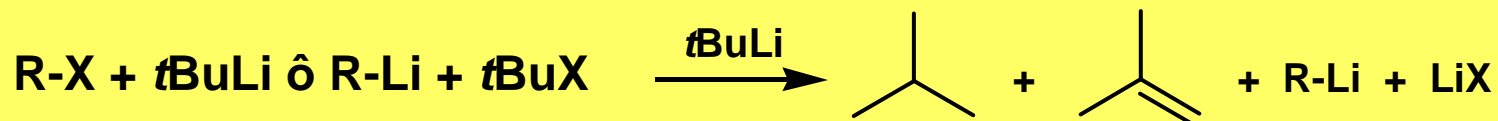




Metall-Halogen-Austausch



- gelingt gut, wenn $\text{R}^1\text{-H}$ acider als $\text{R}^2\text{-H}$ ist
- mögliche Nebenreaktion: Bildung von $\text{R}^1\text{-R}^2$



vermeidbar durch Einsatz von 2 eq. $t\text{BuLi}$



Transmetallierung



- gelingt gut, wenn R^1-H acider als R^2-H ist oder ein Produkt dem Gleichgewicht entzogen werden kann

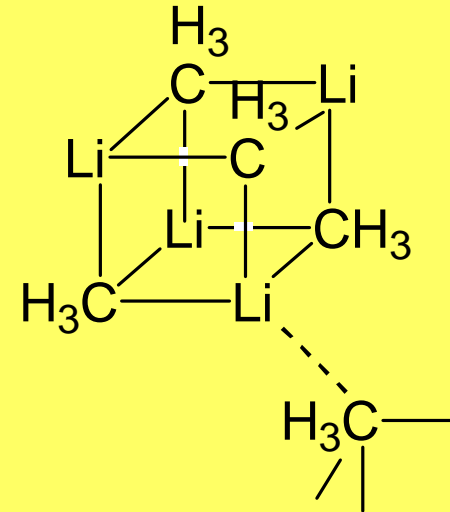
Deprotonierung



- gelingt gut, wenn R^1-H acider als R^2-H ist
- teilweise langsame Reaktion aufgrund der Struktur der Metallorganyle
- Komplexierung der Metallionen führt zur Reaktivitätssteigerung



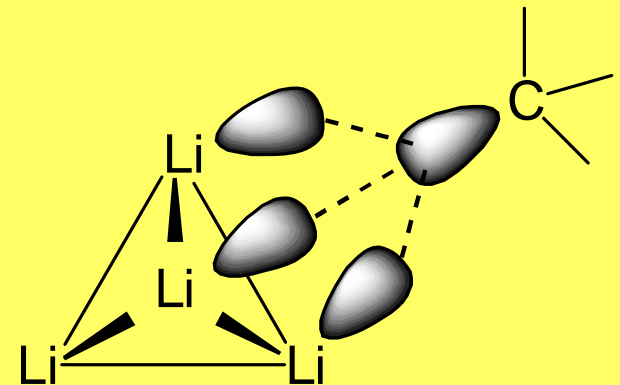
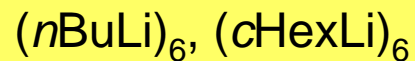
- Bildung von Oligomeren
- Lithium bevorzugt KZ 4
- pro $(\text{MeLi})_4$ -Kubus nur 8 Bindungselektronen
- Ausbildung von $2e4z$ -Bindungen



Tetramere:



Hexamere:

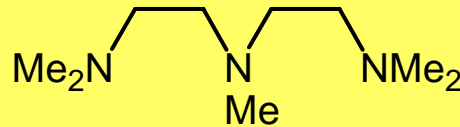




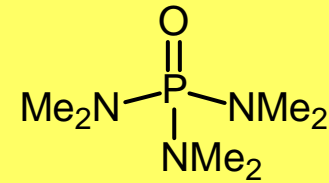
- Aufhebung der WW zwischen den $(\text{MeLi})_4$ -Einheiten durch Donorsolventien (THF, Et_2O)
- weitere Reaktivitätssteigerung durch Zusatz von Komplexbildnern



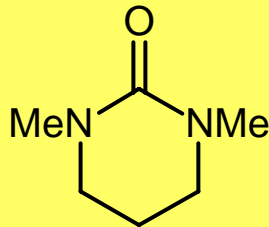
TMEDA



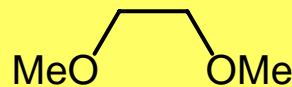
PMDTA



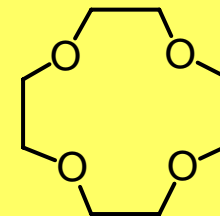
HMPT



DMPU



DME



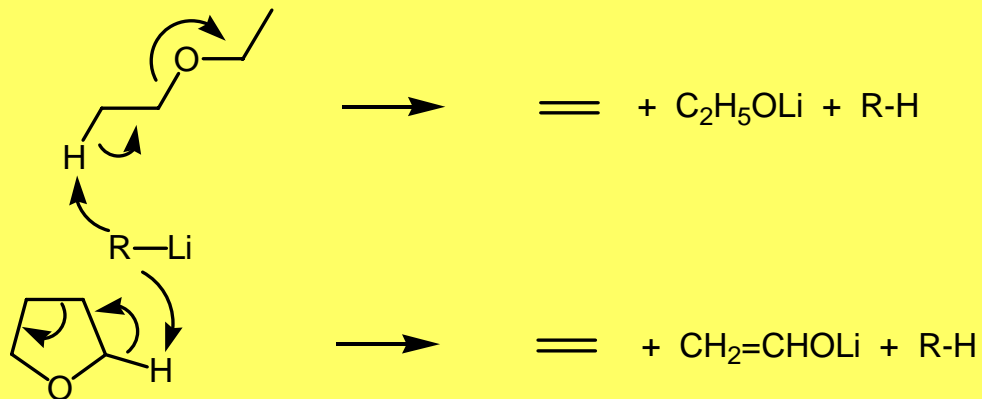
12-Krone-4



- hochreaktive Kohlenstoff-Nukleophile, die mit fast allen Elektrophilen reagieren
® geringe Selektivität
- stark basisch (Einsatz als Basen: *n*BuLi, *s*BuLi, *t*BuLi, LiHMDS)
- kaum LEWIS-sauer

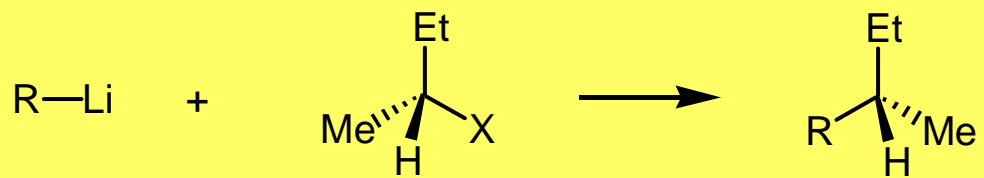
Reaktionen werden meist in Ethern oder apolaren LM durchgeführt

Vorsicht: bei höheren Temperaturen Gefahr von Etherspaltungen!





Substitution

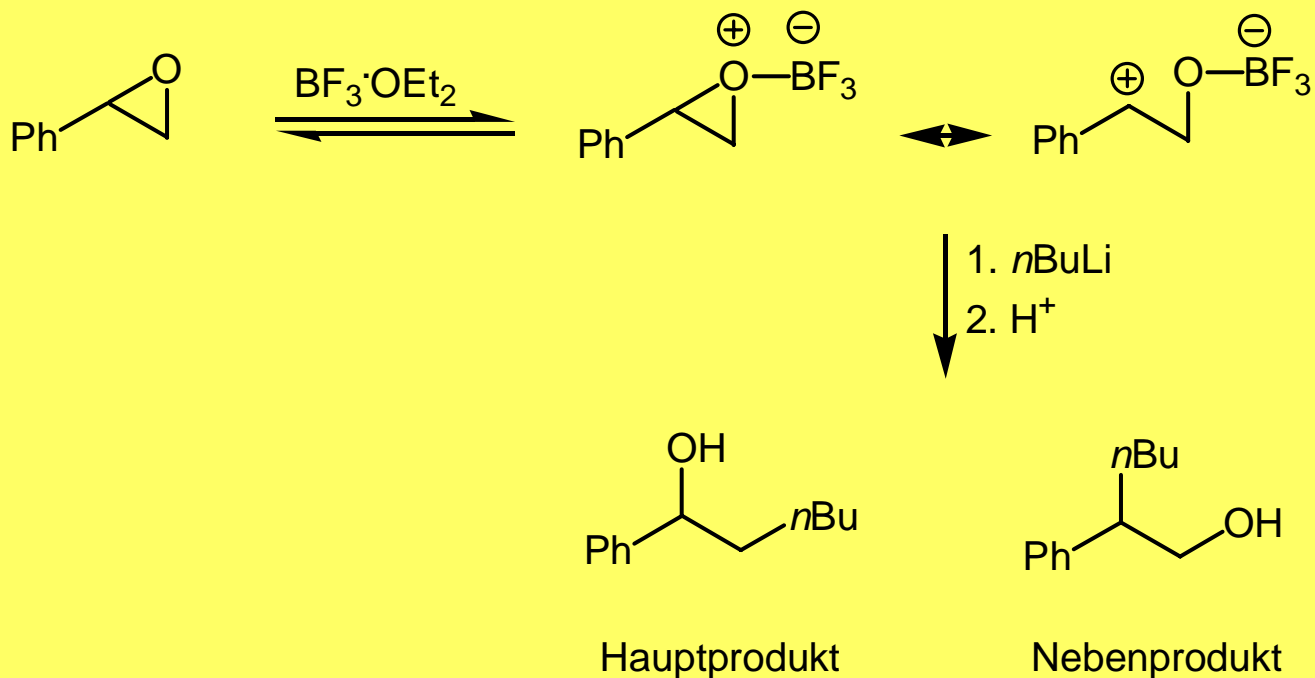


R = Allyl, Benzyl, Alkenyl, Aryl
X = Cl, Br, I, OTos, OTf

- in der Regel nach S_N2-Mechanismus
- 100% Inversion der Konfiguration



Epoxidöffnung

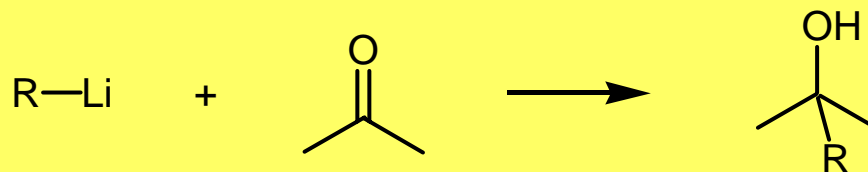


- Angriff des Nukleophils am weniger substituierten C-Atom
- Beschleunigung der Reaktion durch *LEWIS*-Säure-Zusatz



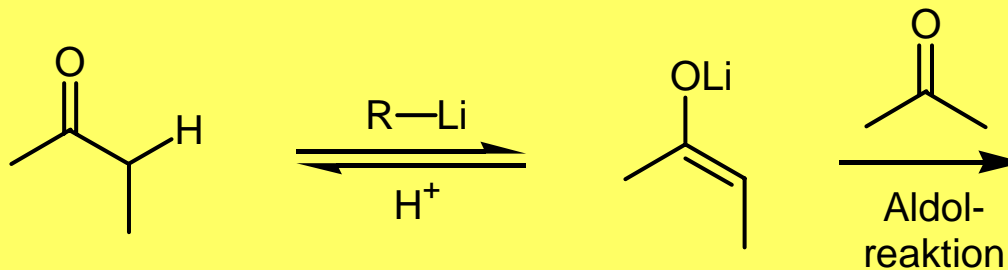
Additionen

- typisch sind Additionen an die Carbonylgruppe



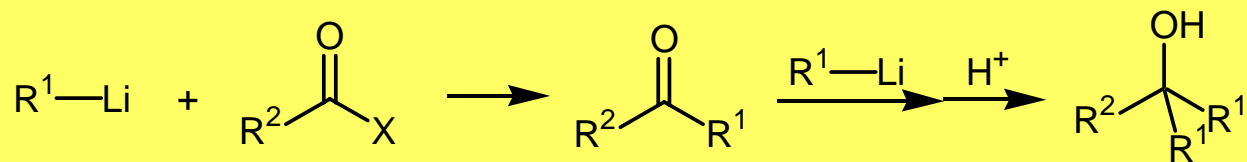
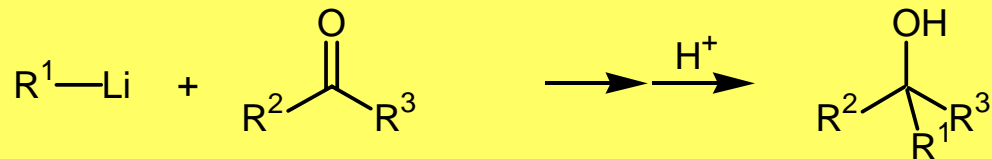
Problem: Stereoselektivität

- ® bei leicht enolisierbaren Substraten tritt Deprotonierung als Nebenreaktion auf (Basizität der Li-Organyle)



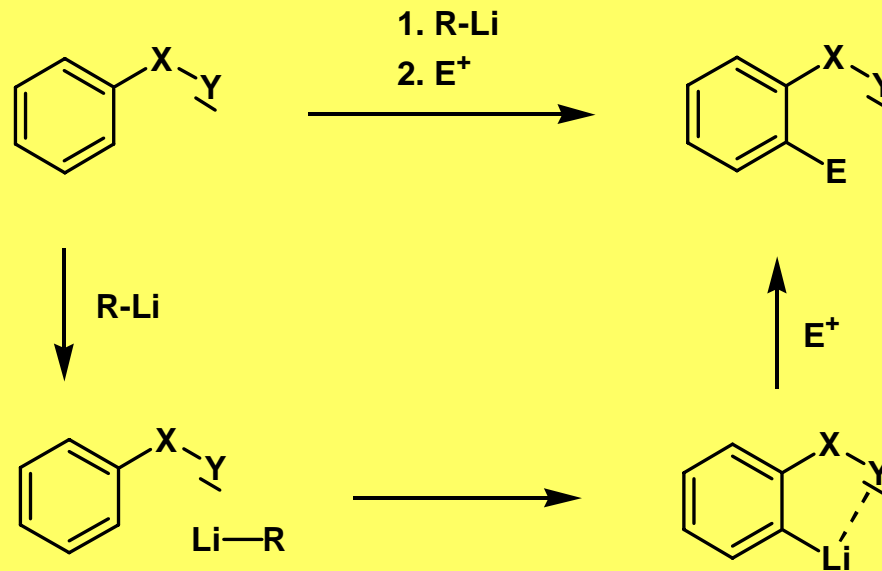


weitere Additionen

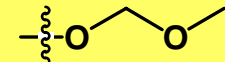
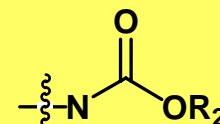
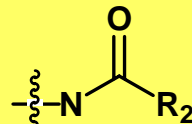
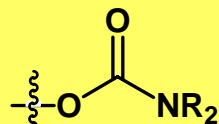
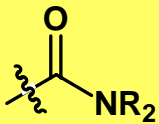




DOM – dirigierende *ortho*-Metallierung



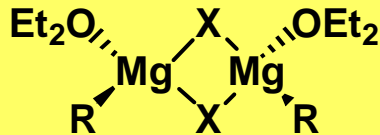
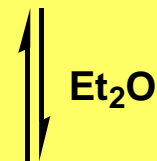
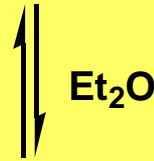
X-Y =



MOM-Schutzgruppe



Direktsynthese



SCHLENK-Gleichgewicht

SCHLENK-Trick: Zugabe von Dioxan fällt schwerlösliche MgX_2 -Dioxan-Komplexe

Aktivierung durch Zugabe von I_2 oder 1,2-Dibromethan

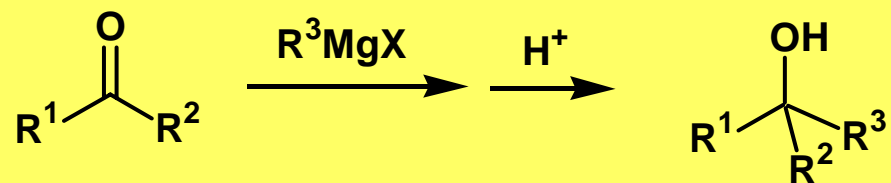


Im Vergleich zu Li-Organyle sind Mg-Organyle

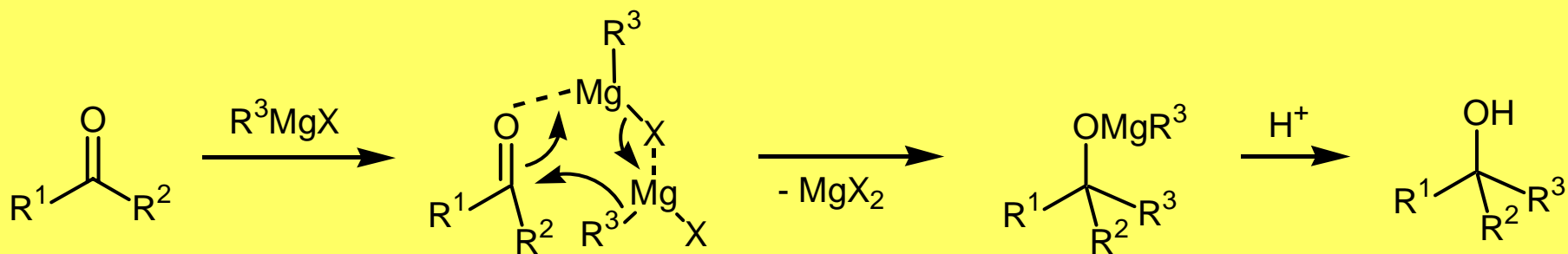
- stärkere *LEWIS*-Säuren
- weniger basisch
- weicher
- unreaktiver

® breiteres Anwendungsgebiet mit höheren Selektivitäten

wichtigster Reaktionstyp: Addition an Carbonyl-Verbindungen

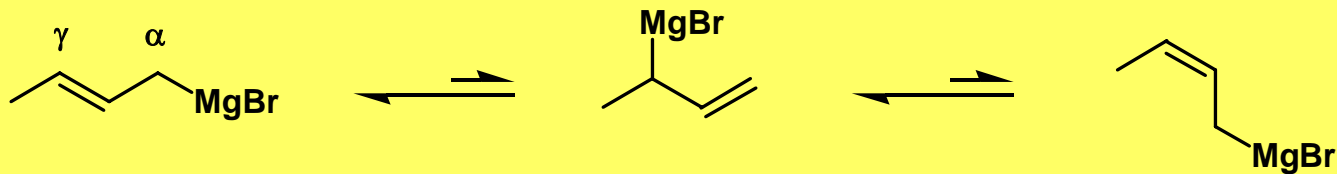
**GRIGNARD-Addition**

Zugang zu 2°- und 3°-Alkoholen

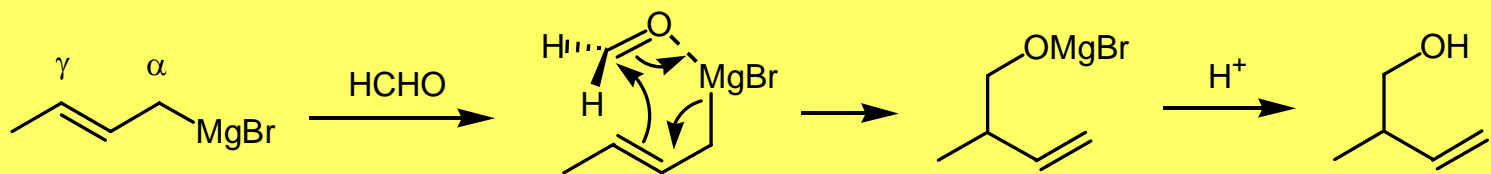
Mechanismus



- ambidente Nucleophile, die von Elektrophilen am α - oder am γ -Kohlenstoffatom angegriffen werden können
- instabil in bezug auf 1,3-metalltrophe Wanderung

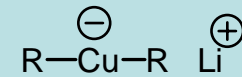


® Angriff in γ -Stellung, falls sechsgliedriger $\ddot{U}Z$ möglich:





Homocuprate: $2 \text{ R-Li} + \text{ CuX} \rightleftharpoons \text{ R}_2\text{Cu}^- \text{ Li}^+$



At-Komplex

Heterocuprate: $\text{ R}^1\text{Li} + \text{ R}^2\text{Li} + \text{ CuX} \rightleftharpoons \text{ R}^1\text{R}^2\text{Cu}^- \text{ Li}^+$

Cyanocuprate: $\text{ R}^1\text{Li} + \text{ CuCN} \rightleftharpoons \text{ R}^1\text{Cu}(\text{CN})\text{Li} \quad \overset{\text{R}^2\text{Li}}{\rightleftharpoons} \text{ R}^1\text{R}^2\text{Cu}(\text{CN})\text{Li}_2$

„lower order“

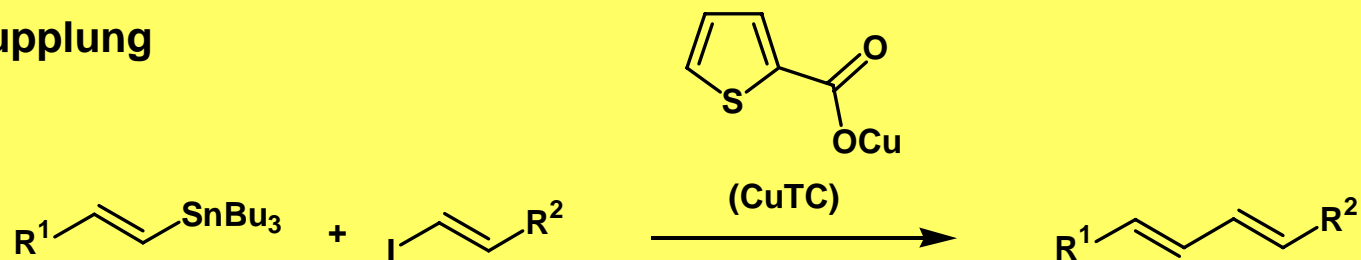
„higher order“

KNOCHEL-Cuprate: $\text{ RZnX} + \text{ CuCN} \cdot 2 \text{ LiHal} \rightleftharpoons \text{ RCu}(\text{CN})^- \text{ ZnHal}^+$



- weiche Nukleophile (HSAB-Prinzip)
- selektive 1,4-Additionen an *MICHAEL*-Systeme

LIEBESKIND-Kupplung



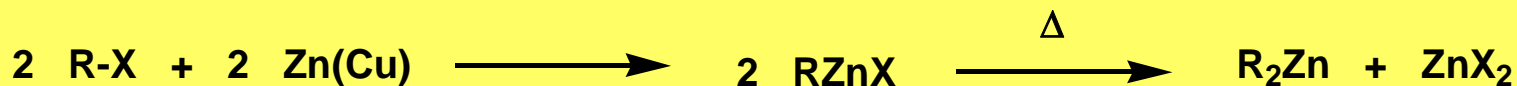
EGLINGTON/GLASER-Kupplung



* Cu^I , NH_3 (aq.), O_2 : *GLASER*
 Cu^{II} , Pyridin : *EGLINGTON*



Direktsynthese



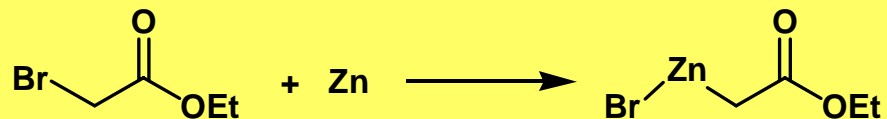
„Zink-Kupfer-Paar“, „aktiviertes Zink“:

® Umsetzung von Zn mit Cu-Salzen, Ultraschall

Transmetallierung



REFORMATSKY



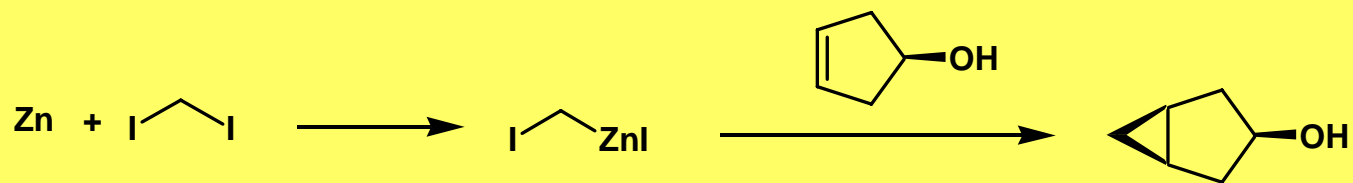


- große Ähnlichkeit zu Mg-Verbindungen
- *LEWIS*-Säuren und Nukleophile
- schwächere Nukleophile, da Zn weniger elektropositiv als Mg
- höhere Selektivität
- geringere Basizität
- Umsetzung empfindlicher Substrate unter milden Bedingungen

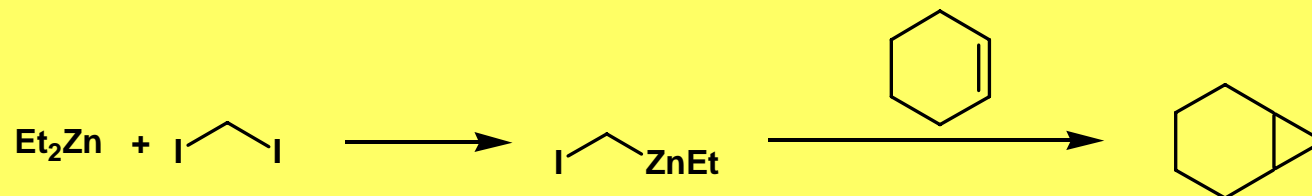


Cyclopropanierungen

SIMMONS-SMITH

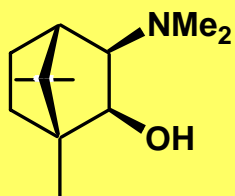
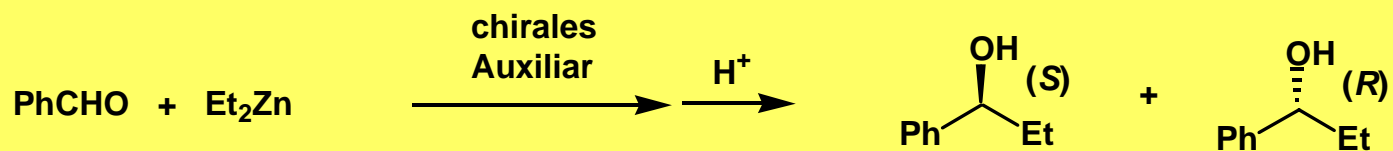


FURUKAWA

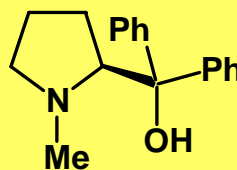




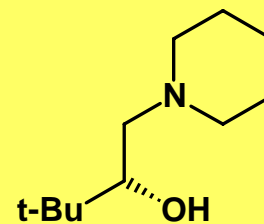
Addition an die Carbonylgruppe



(S)-(-)-DAIB
98% ee (S)



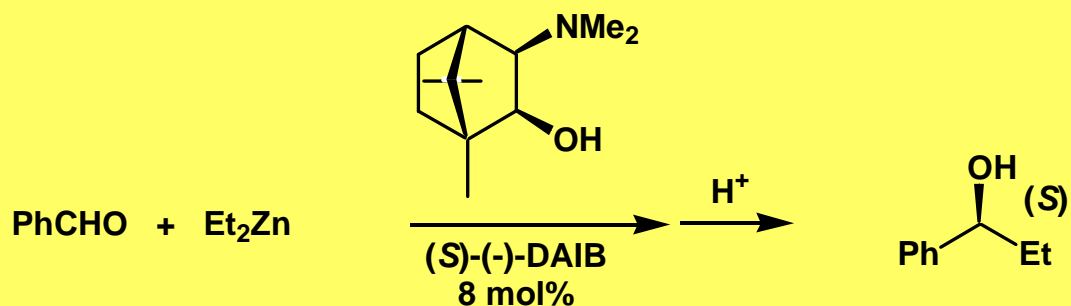
99% ee (S)



98% ee (R)



Chiralitätsverstärkung

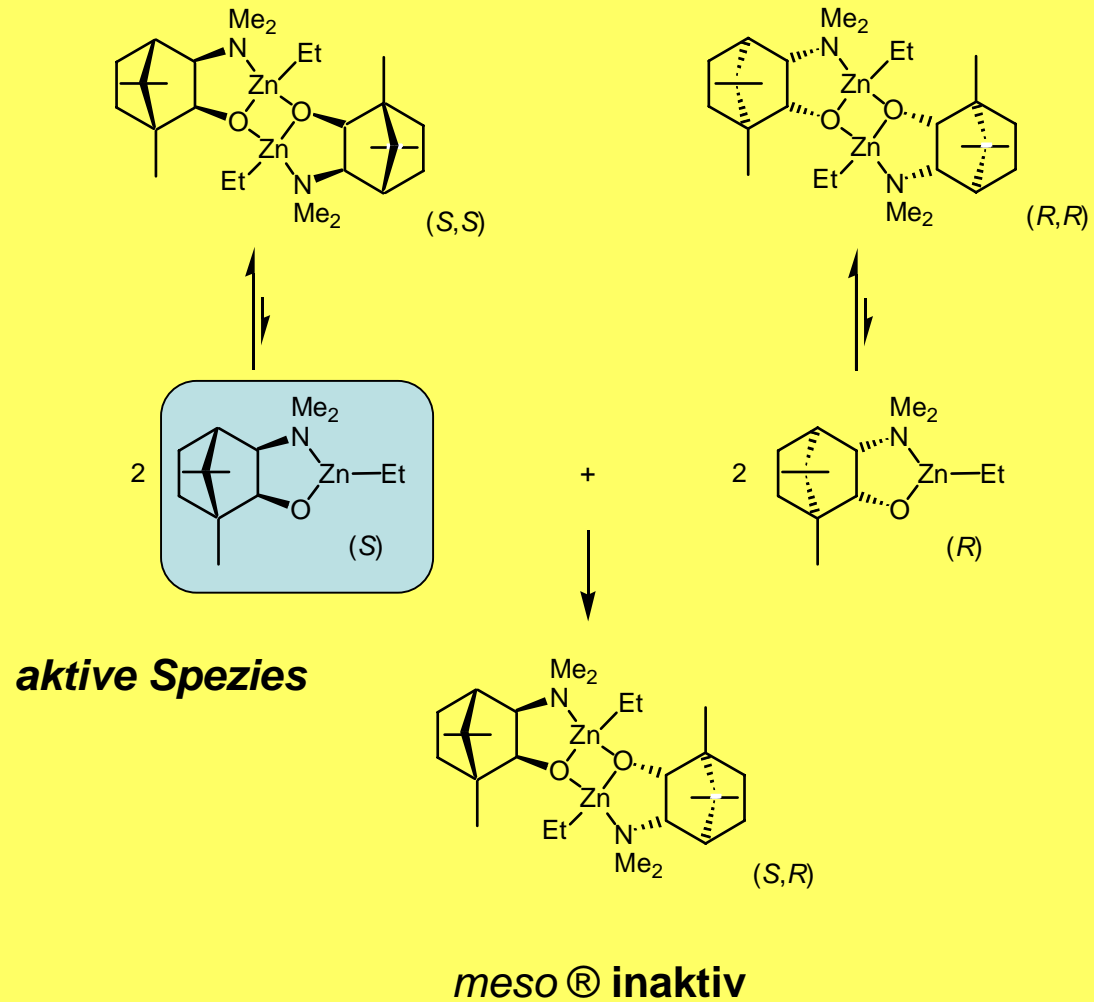


% ee (DAIB)	% ee (Produkt)
0	0
10	90
15	95
22	96
50	97
>99	98



Zink

Chiralitätsverstärkung





Zusammenfassung Teil 1

- Li:** harte, basische Nukleophile
oligomere Strukturen
Zusatz von Komplexbildnern
- Mg:** weniger harte und weniger basischere Nukleophile
GRIGNARD
Allyl-Mg-Verbindungen
- Cu:** weiche Nukleophile (HSAB)
1,4-Addition
- Zn:** weiche Nukleophile
KNOCHEL
Chiralitätsverstärkung