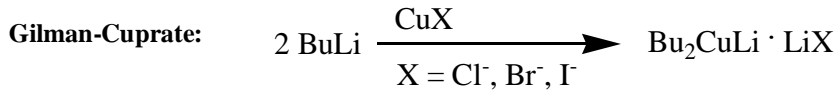


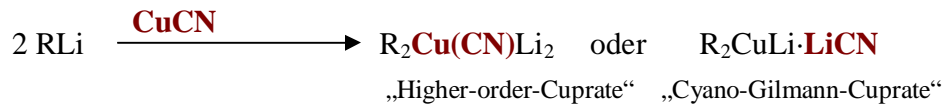
Organolithium-Cuprate: Struktur & Reaktivität

OFP - Vortragseminar 26.01.2006

1. Das Ende einer Kontroverse

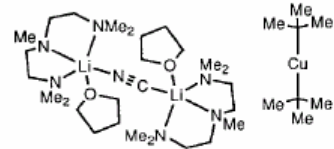


Lipschutz ersetzt CuX durch CuCN und beobachtet eine andere Reaktivität der Cuprate. Daraus schließt er, dass diese eine andere Struktur besitzen:



Bertz: Struktur von Dialkylcupraten durch u.a. Kristallstrukturanalyse ist bewiesen

z.B. Alkylcyanocuprat: $[\text{tBu}_2\text{CuLi}_2(\text{CN})-(\text{THF})(\text{pmdeta})]$
 G. Boche, *Angew. Chemie* **1998**, 110, 1779



solvens-getrenntes Ionenpaar!!

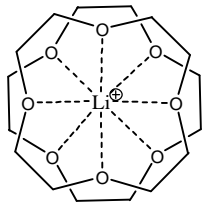
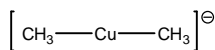
Fazit: Es gibt keine Higher-order-Cuprate, die andere Reaktivitäten aufweisen würden. Stattdessen zeigte sich Reaktivität vom **Lösungsmittel** abhängig ist.



2. Kristallstrukturanalyse

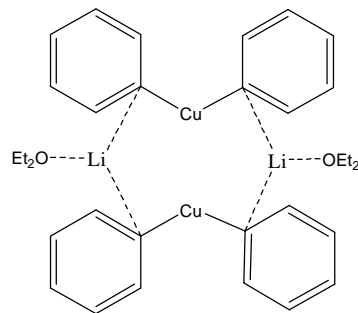
SSIP (solvensgetrenntes Ionenpaar)

Li-C(Cu) > 500 pm
 Anion und Kation kristallisieren zusammen
 mit gut solvatisierenden Lsgm.
 THF, Wasser etc.
 mit gut koordinierenden Zusatzstoffen
 bspw. Kronenether
 Strukturbsp.



CIP (Kontaktionenpaar)

Li-C(Cu) ~ 250-300 pm
 dimere Formen häufig
 mit schlecht solvatisierenden Lsgm.
 Et₂O, CHCl₃ etc.
 Cu-Cu-Wechselwirkung
 C-Cu-Cu-C mit Winkel von ~ 90°
 Strukturbsp.



3. In Lösung: CIP oder SSIP?

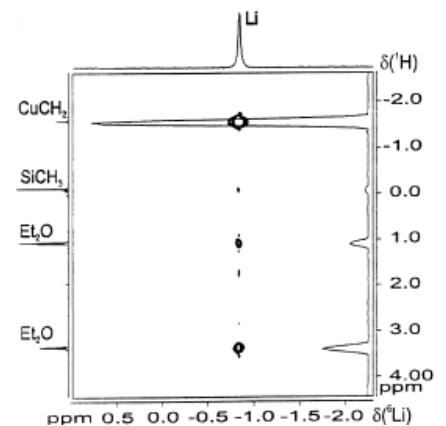
Die Frage nach dem Zustand in Lösung kann durch ^1H , ^6Li HOESY Messungen beantwortet werden.

Ergebnis: in Li^+ stark solvatisierenden Lösungsmitteln sind Li^+ und Cuprat weit voneinander entfernt. Es liegt ein **SSIP** vor.
in Li^+ schwach solvatisierenden Lösungsmitteln sind Li^+ und Cuprat einander nahe. Es liegt ein **CIP** vor.

Der Zustand ist jedoch nicht statisch, sondern es liegt ein schnelles Gleichgewicht zwischen SSIP und CIP vor. Dieses kann reversibel durch Temperaturänderungen beeinflusst werden.

Das bei der Bildung des Cuprates entstehende LiX beeinflusst die Lage des Gleichgewichtes kaum, man kann jedoch feststellen, dass mit steigender Stabilität von $[\text{Li-X-Li}]^+$ (z.B. in der Reihe $\text{CN}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{SR}^- > \text{Salzfrei}$) das

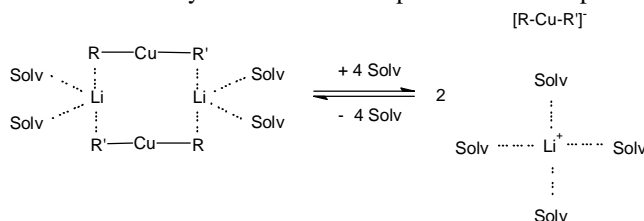
Gleichgewicht leicht Richtung SSIP verschoben wird. Dieser Effekt ist jedoch gegenüber dem Lösungsmittel fast zu vernachlässigen.



Messung in Et_2O bei -60°C

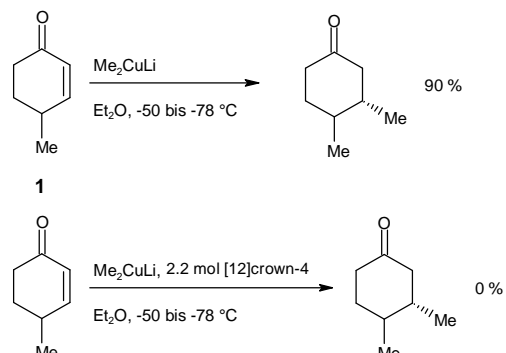
4. Logarithmische Reaktionsprofile und reagierende Spezies von Lithiumcupraten bei Reaktionen mit Enonen

- aus Struktur-Analyse von Lithium-Cupraten im Festkörper und in Lösung:



in Et_2O : CIP dominant, dimer in THF: SSIP, monomer

- 1977: Ouannes, Dressaire u. Langlois erforschen Rkt. von Li-Cupraten mit einem Enon in und ohne Anwesenheit des Komplexbildners 12 Krone-4
- \hat{a} Kronenether komplexiert Li^+ , keine katalyt. Wirkung als Lewis-Säure mehr, d. h. keine Koordination an Carbonyl-Sauerstoff \hat{a} Rkt. kann nicht stattfinden
- Logarithmische Reaktionsprofile (LRP, Bertz) der Reaktionen von $\text{BuCu}(\text{SSiMe}_3)\text{Li-LiI}$ (**2**) mit 2-Cyclohexenon (**4**) in Et_2O und THF bei -78°C zum Produkt **5**

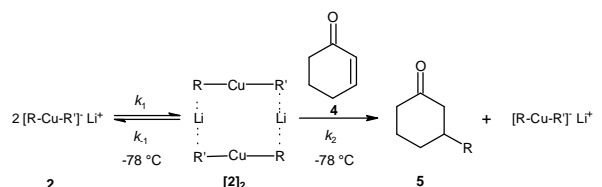


- in Et_2O : Geschwindigkeitskonstanten $k_1 = 1000 \text{ s}^{-1}$, $k_2 = 10 \text{ s}^{-1}$, $k_3 = 3.4 \text{ Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$ (mit $c_{\text{Edukte}} = 0.1 \text{ molL}^{-1}$) \hat{a} Rkt. schnell, da GG auf Seite des CIP **[2]₂**, Dimer

- in THF: $k_1 = 10 \text{ s}^{-1}$ und $k_2 = 1000 \text{ s}^{-1}$, $k_3 = 3.4 \text{ Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$ (mit $c_{\text{Edukte}} = 0.1 \text{ molL}^{-1}$)

\hat{a} GG stark links auf Seite des monomeren SSIP, Rkt. deutlich langsamer

- quantenchemische Berechnungen von Mori und Nakamura^[7] bestätigen durch geometrische Untersuchung des Übergangszustands, dass Dimer reagierende Spezies ist



Literatur: G. Boche, *Chem. Eur. J.*, **2000**, 6
N. Krause, Highlights, *Angew. Chemie*, **1999**, 111